

N° 441 - JUIN 2019

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**LES APPLICATIONS
DE LA CALORIMÉTRIE**

**LA MOLE
REDÉFINIE**

**LA SOIE
D'ARAIGNÉE**

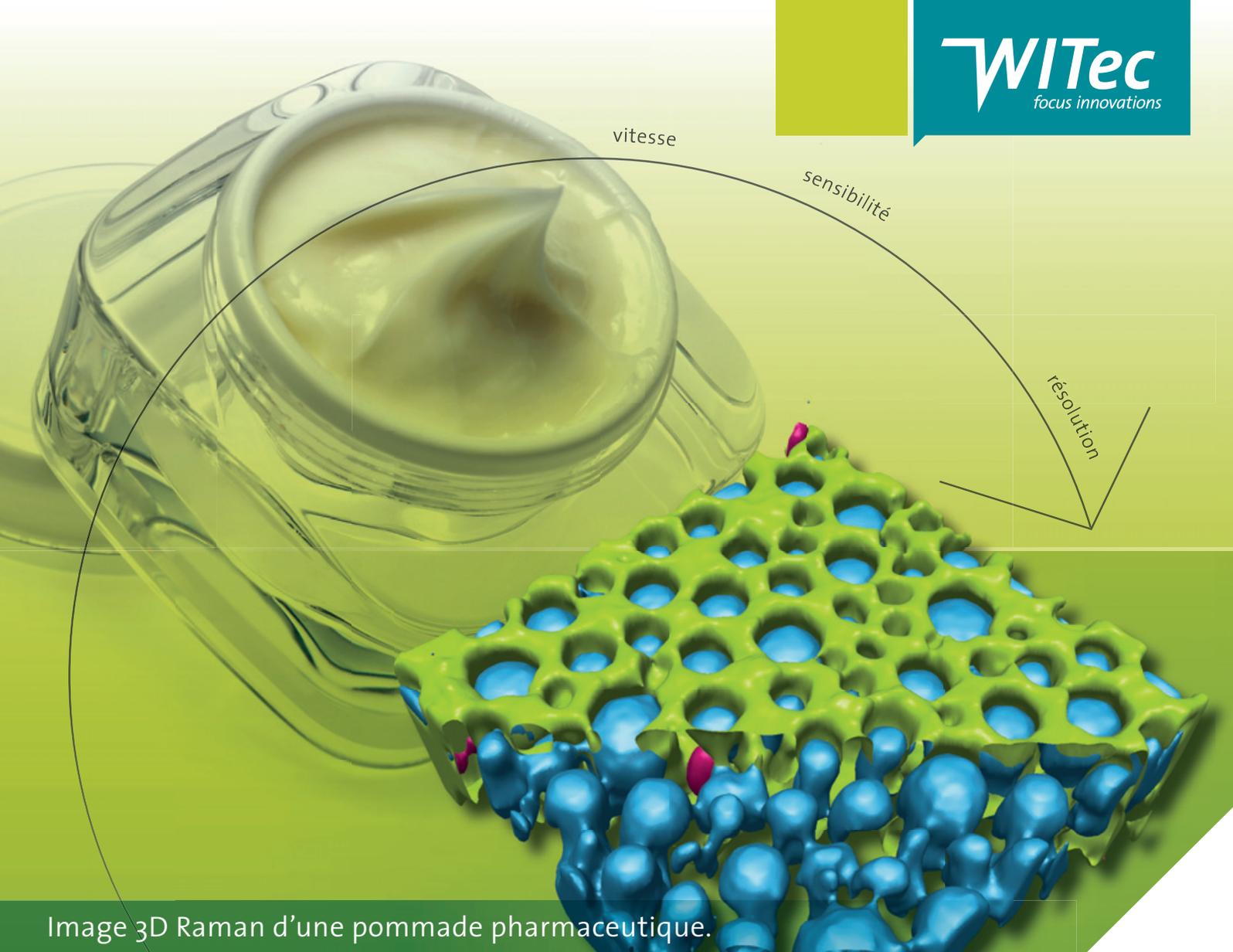


Image 3D Raman d'une pommade pharmaceutique.

Imagerie 3D Raman

Transformez vos idées en **découvertes**

Donnez la chance à vos travaux d'être reconnus scientifiquement comme une avancée majeure. Les microscopes Raman 3D confocaux WITec procurent, comme aucun autre, une image chimique à la pointe et une microscopie corrélative avec des techniques AFM, SNOM, MEB et profilométrie. Discutez vos idées avec nous par email à info@witec.de.



Raman · AFM · SNOM · RISE

www.witec.de

l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr
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, E. Bordes-Richard, C. Cartier Dit Moulin, P. Colombar, C. de Novion, K. Fajerberg, D. Fauque, S. Félix, J.-P. Foulon, J. Fournier, Y. Génisson, T. Hamaide, A. Hervé, C. Houée-Levin, 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

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 : juin 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	2
Un vent de modernité, par P. Pineau	2
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	3
À propos du feu, par P. Avenas	3
À PROPOS DE	6
La mole redéfinie en 2019 comme le kilogramme, l'ampère et le kelvin, par L. Julien	6
Prepint, mode d'emploi, par F.-X. Coudert et S. Deville	9
Dans le monde d'une jeune chimiste primée et engagée, par N. Ben Hamouda , S. Fall Ndao et S. Bléneau-Serdel	12
LES APPLICATIONS ACTUELLES DE LA CALORIMÉTRIE	15
<i>Coordinateur : Jean Rouquerol</i>	
Quoi de neuf depuis la calorimétrie de Lavoisier et de Berthelot ?, par J. Rouquerol	15
Glossaire, par J. Rouquerol	20
La calorimétrie et l'énergie, par C. Dalmazzone , L. Favergeon et J.-P. Grolier	21
La calorimétrie des procédés et de la sécurité, par A. Auroux , S. Desmet , V. Folliard et F. Stoessel	28
La calorimétrie et la santé, par D. Bergé-Lefranc , D. Giron et B. Prelot	36
La calorimétrie et les matériaux, par I. Beurroies , R. Denoyel , J. Grenet , B. Legendre et A. Nonat	45
Travaux pratiques	
Étude des transitions thermiques des produits alimentaires : exemple du beurre, par P. Relkin	58
Étude de la stabilité thermique du 3-méthyl-4-nitrophénol, par F. Stoessel	59
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	60
Principes et substances actifs : approbations récentes	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et nouvelles substances actives phytopharmaceutiques, par J. Fournier et J.-M. Paris	60
INDUSTRIE	62
La chimie, une chance pour la France, par N. Ben Hamouda et R. Messal	62
HISTOIRE DE LA CHIMIE	64
L'origine des concepts d'oxydation et de réduction, par A. Dumon	64
EN BREF	71
LIVRES ET MÉDIAS	76
AGENDA	79
ACTUALITÉS DE LA SCF	81
COURRIER DES LECTEURS	87
Réflexion de J.-L. Dufresne suite à la publication de la recension du livre de F. Gervais	87
FICHE CATALYSE	89
Fiche n° 52 : Les approches de chimie théorique en catalyse, par C. Chizallet	89
UN POINT SUR	91
Fiche n° 67 : La soie d'araignée : une fibre de quasi-nylon naturelle qui fait (trop !) rêver, par P. Colombar	91

Couverture :
ATLAS Experiment, © 2014 CERN.



Un vent de modernité

La présentation des résultats de France Chimie en avril dernier était porteuse d'un message fort : « La chimie, une chance pour la France ». Les indicateurs d'activité, d'emploi, d'innovation, traduisent le dynamisme et la modernité du secteur. Ce numéro est à l'image et illustre le dynamisme de la science et de l'industrie chimique

Les calorimètres, là où on ne les attend pas

Dans le dossier consacré à la calorimétrie, qui remonte à Lavoisier, Jean Rouquerol et les auteurs font d'une « vieille dame » une « fée » indispensable dans de nombreux secteurs d'activité : santé, matériaux, procédés, énergie, avec des appareils miniaturisés et des installations gigantesques comme au CERN.

La mole, redéfinie

En mai, le Système international des unités a été revu et quelques étalons vont rentrer au musée. Cette évolution aura un impact sur l'enseignement et la recherche. Ainsi, en collaboration avec la Société Française de Physique, nous publions un article sur la seule unité de la chimie concernée : la mole, et indirectement la constante de Planck.

L'actualité des principes actifs

La nouvelle rubrique, alimentée par Josette Fournier et Jean-Marc Paris, s'installe au fil des numéros ; vous y découvrirez les nouvelles molécules et les enjeux qui se profilent pour l'avenir de la santé humaine, animale et végétale.

Histoire, éducation et publications

Le progrès s'évalue à la lueur du passé et du présent, d'où l'intérêt de l'histoire et de l'enseignement pour comprendre l'origine et les fondements des concepts et approches de l'innovation en chimie. Les articles d'Alain Dumon, Céline Chizallet et Philippe Colomban en sont la preuve.

Pour être à la pointe, vous avez aussi recours aux publications scientifiques. Actuellement, le modèle des éditeurs de revues scientifiques est en mutation avec l'« open access » et les sociétés savantes comme la Société Chimique de France suivent attentivement les évolutions.

Le prochain numéro sera exceptionnellement dédié au congrès IUPAC 2019 qui se tiendra à Paris en juillet prochain : un rendez-vous à ne pas manquer.

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

Le 21 mai, date de bouclage de ce numéro, Marc Taillefer, président de la Société Chimique de France, a publié sur les sites de la SCF et de L'Actualité Chimique la mise au point suivante :

La dernière chronique publiée dans *L'Actualité Chimique* de mai*, qui alimente des thèses climatosceptiques, a suscité de nombreuses critiques.

Au nom de la Société Chimique de France, je tiens à rassurer nos membres sur le fait que cette chronique ne reflète que l'opinion de son auteur et en aucun cas une position officielle de notre société savante.

L'Actualité Chimique accueillera toute critique constructive, par exemple sous forme d'un courrier des lecteurs, et nous allons également solliciter l'éclairage d'un climatologue dans un article qui sera publié dans la revue.

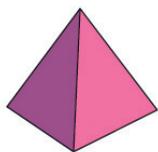
Nous envisageons également de donner la parole à un panel de scientifiques sur le thème de la chimie et du climat dans un numéro dédié.

La communauté des chimistes est au cœur des enjeux et des défis sociétaux. Elle œuvre de concert avec les scientifiques des autres disciplines afin d'améliorer le quotidien et de bâtir le monde de demain. La lutte contre le réchauffement climatique en est une illustration.

Merci aux lecteurs d'avoir réagi, permettant ainsi à *L'Actualité Chimique* d'avancer sur le traitement de ce type de sujet.

*NDRL : la chronique en question a été retirée du site le 20 mai.

À propos du feu



Pour le philosophe grec Héraclite (v. 540-v. 480 av. J.-C.), le feu était l'élément primordial à l'origine de tout l'univers – comme le feu du Big Bang en quelque sorte. Puis pour Empédocle (v. 490-v. 430 av. J.-C.), le feu n'est plus que l'un des quatre éléments primitifs, avec l'air, l'eau et la terre. Ensuite, dans sa théorie des polyèdres, Platon (v. 427-347 av. J.-C.) associe le feu au tétraèdre, formé de quatre triangles équilatéraux, et dont les sommets et les arêtes sont coupants et agressifs comme le feu.



Enfin pour Aristote (384-322 av. J.-C.), le feu est celui des quatre éléments qui combine le chaud et le sec. Quant aux alchimistes, ils représentaient les quatre éléments par des symboles basés sur le triangle équilatéral, celui du feu étant ce triangle pointant vers le haut.

Quand Lavoisier a gardé un élément de l'Antiquité

En effet, dans son tableau des « substances simples » publié en 1789, Lavoisier (1743-1794) a mis fin au règne des quatre éléments de l'Antiquité, du moins concernant l'air, l'eau et la terre, remplacés alors en quelque sorte par l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le carbone. Dans ce tableau cependant, il nommait encore *calorique* une « substance simple », dans laquelle il associait en fait le feu et la chaleur.

Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.
Calorique.....	Chaleur. Principe de la chaleur. Fluide igné. Feu. Matière du feu & de la chaleur.

Extrait du tableau de Lavoisier de 1789.

C'est le chimiste anglais Humphry Davy (1778-1829) qui a démontré en 1799 dans son traité sur la chaleur et la lumière que ce « calorique » n'avait pas de raison d'être en tant qu'élément chimique. C'en était fini, cette fois, des quatre éléments de l'Antiquité.

Venons-en maintenant au nom du feu.

Des noms variés en Europe

Le feu se disait *pur* (πῦρ) en grec ancien, mais en latin *ignis*, visiblement d'une autre origine. En effet, la racine indo-européenne **pūr* se voit dans le grec ancien *pur* ainsi que dans les langues germaniques, *fire* en anglais et *Feuer* en allemand. On ne s'étonnera pas de cette correspondance entre les initiales [p] et [f], qui est systématique, comme dans le cas archétypique des noms du père : *patēr* en grec ancien, *father* en anglais et *Vater* en allemand. Notons qu'en grec moderne *phôtia*, « feu », dérive du grec *phôs*, *photos*, « lumière ».

Et c'est à une autre racine indo-européenne, **egni-*, que se rattache le nom du feu en latin, *ignis*, et dans les langues slaves : russe *ogon'*, polonais *ogień*.

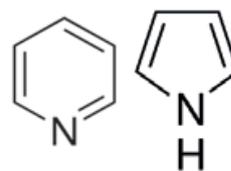
Mais alors d'où vient le mot français *feu* ? Peut-être à cause d'une connotation religieuse du mot *ignis* (un tabou

linguistique ?), les noms du feu dans les langues romanes viennent du latin *focus*, « feu domestique, foyer », comme le roumain *foc*, l'italien *fuoco*, l'espagnol *fuego*, le français *feu*...

Le feu dans le vocabulaire

Le latin *ignis* n'a laissé que peu de traces en français : *ignition*, *igné*, *ignifuge*... Le latin *focus*, par le bas latin *focarium*, aboutit en français au mot *foyer* désignant le feu domestique, puis la famille vivant autour de ce feu, ou encore, en optique, le *foyer* d'une lentille, d'où aussi le verbe *focaliser*... qui s'emploie également au sens figuré.

Le grec *pur* est le plus présent en français, en particulier en chimie, par l'élément *pyr(o)-*, « feu », par exemple associé à l'élément *-lyse*, du grec *lusi-*, « (dis)solution », dans *pyrolyse*, d'où le nom de la *pyridine*, obtenue par *pyrolyse* de matière osseuse. D'autre part, du grec *pur*, « feu », dérive *purros*, « rouge feu, roux », visible dans le nom du *pyrrole*, qui colore en rouge un bois résineux imbibé d'acide chlorhydrique.



La pyridine et le pyrrole.

Épilogue et pyrolyse

Le chimiste apprécie le pyrex, un verre à base de borosilicate qui résiste particulièrement bien au feu. D'où son nom ? Peut-être pas, car il se raconte que ce nom, créé par la société américaine Corning Glass en 1915, est une formation phonétique basée sur l'anglais *pie* (*plate*), « (moule à) tourte », et la terminaison *-ex* imposée par le marketing. D'accord, mais les créateurs de la marque pouvaient-ils ignorer le sens de l'élément grec *pyr* ?



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

*pier.avenas@orange.fr

Trouver, classer et identifier des microparticules grâce à l'imagerie Raman

Outils complets d'analyse automatisée

Miriam Böhmeler², Dieter Fischer¹, Karin Hollricher², Eleni Kallis², Philippe Ayasse²

Affiliations :

¹ Institut Leibniz de recherche sur les polymères, Dresde, Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Allemagne

² WITec GmbH, Ulm, Allemagne, www.witec.de

Contact : Philippe Ayasse, WITec GmbH. Philippe.ayasse@witec.de

Résumé : Les mesures haute résolution de particules présentent un grand intérêt dans de nombreux domaines d'application. La combinaison de la microscopie Raman confocale et des outils d'analyse de particules permet de rechercher, classer et identifier les particules presque entièrement automatiquement.

Le pollen, la poussière, la farine, les paillettes de métal et les pigments dans les peintures, le dioxyde de titane dans les écrans solaires - ces substances et bien d'autres encore dans notre vie quotidienne contiennent ou consistent en microparticules. Récemment, le public et la communauté scientifique se sont intéressés aux particules microplastiques présentes dans l'environnement et aux risques qui en résultent pour la nature, les animaux et les humains.

Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée, les microparticules sont comprises entre 0,1 μm et 100 μm , mais les limites exactes sont en cours de discussion [1]. La microscopie confocale Raman est parfaitement adaptée à la recherche, à la classification et à l'identification de microparticules, car elle permet d'obtenir des images haute résolution (jusqu'à 300 nm) et d'identifier les composants chimiques d'un échantillon. C'est une méthode non destructive qui nécessite peu ou pas de préparation des échantillons. Le défi de l'analyse des microparticules Raman réside dans l'automatisation de la détection des particules individuelles et dans la classification de celles présentant un intérêt par taille ou par forme avant de déterminer leur composition chimique. Pour de telles analyses, une analyse et une solution logicielle intégrées sont essentielles.

Particules microplastiques dans des échantillons environnementaux

Grâce à des outils d'identification de particules et à l'imagerie Raman, Fischer et ses collaborateurs ont pu identifier et analyser quantitativement des particules de microplastique dans un échantillon de boue d'une station d'épuration (figure 1). L'échantillon de boue a été filtré en utilisant

différentes tailles de pores et les particules ont été identifiées sur les filtres en utilisant le logiciel open source GEPARD [2]. La composition chimique des particules identifiées a été déterminée par analyse Raman à l'aide du microscope alpha300 R et du logiciel TrueMatch (tous deux de WITec GmbH). La plupart des particules avaient une taille comprise entre 10 et 100 μm , le polyéthylène, le polypropylène, le poly (éthylène téréphtalate) (PET) et plusieurs colorants étant les particules les plus abondantes.

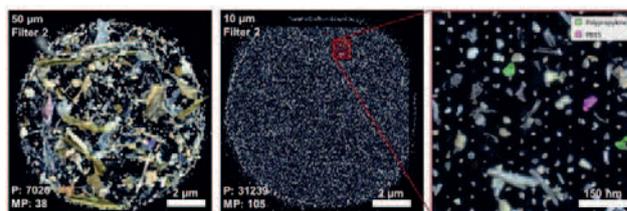


Fig. 1: Particules provenant d'un échantillon de boues d'épuration d'une station d'épuration. À gauche: filtre de taille des pores de 50 μm . Au milieu: filtre de taille des pores de 10 μm . Droite: zoom avant de la zone indiquée du filtre 10 μm .

Analyse de particules automatisée

Le logiciel ParticleScout (WITec GmbH) [3] permet une analyse hautement automatisée, rapide et simple de microparticules sur la base d'une image en lumière blanche confocale de l'échantillon et de la microscopie Raman. L'interface utilisateur graphique de ParticleScout est illustrée à la fig. 2. Les particules microplastiques individuelles sont automatiquement identifiées dans une image. Un spectre Raman est enregistré uniquement pour les particules identifiées, ce qui accélère considérablement le flux de travail de la mesure. La composition chimique de chaque

particule est identifiée par le spectre Raman à l'aide du logiciel TrueMatch intégré de manière transparente pour une recherche dans une base de données. Dans la mesure où la classification des particules, le traitement des images et l'analyse des spectres Raman sont exécutés au sein d'une seule et même plateforme, ParticleScout constitue une solution efficace pour les investigations automatisées et complètes sur les particules.

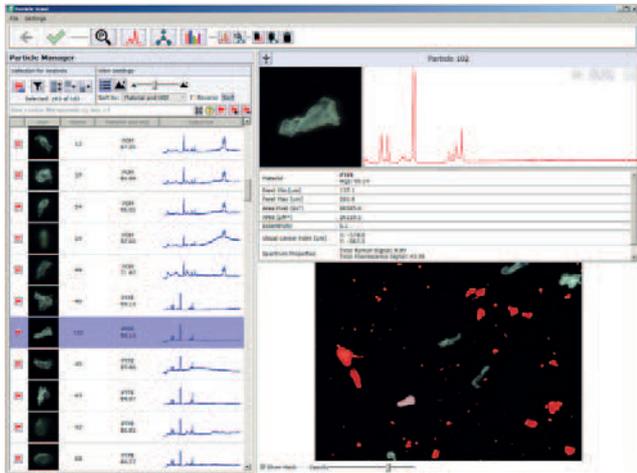


Fig. 2: Interface utilisateur graphique de ParticleScout [3].

Particules dans les cosmétiques

La puissance de ParticleScout est démontrée ici avec un échantillon de crème de peeling cosmétique (fig. 3). Pour l'imagerie, un microscope alpha300 R équipé de ParticleScout (WITec GmbH) a été utilisé. Une routine automatisée a généré une investigation sur une grande surface à partir de plusieurs images en champ clair. L'empilement d'images focalisées dans des plans différents du volume de l'échantillon a donné des contours de particules mieux définis (fig. 3A). Les particules ont été classées selon leur forme et leur taille et identifiées par leurs spectres Raman. L'analyse chimique a révélé des particules d'anatase et de nitrure de bore dans une matrice d'huile (fig. 3B). Une évaluation plus poussée des résultats a quantifié la prévalence des composants moléculaires dans les particules (fig. 3C) et la distribution des composés chimiques en corrélation avec la taille des particules (fig. 3D). D'autres paramètres pourraient être déterminés, par ex. superficie, périmètre, boîte englobante, diamètre de Feret, diamètre équivalent et autres.

Conclusion

Les mesures présentées des microparticules réalisées à l'aide d'un microscope Raman confocal ont été largement automatisées et illustrent le

potentiel des outils d'analyse présentés pour des investigations complètes dans de nombreux domaines d'application. Le programme de fragmentation de particules et le logiciel d'analyse de particules intégrés au composant de gestion de base de données Raman offrent la rapidité et la sensibilité nécessaires pour un débit d'échantillonnage élevé et une caractérisation précise des particules.

Littérature

- [1] Pure Appl. Chem. 84, No. 2, pp. 377–410 (2012), doi 10.1351/PAC-REC-10-12-04
- [2] GEPARD (Gepard Enabled PARTicle Detection), <https://gitlab.ipfdd.de/GEPARD/gepard>
- [3] <https://www.witec.de/products/accessories/particlescout>

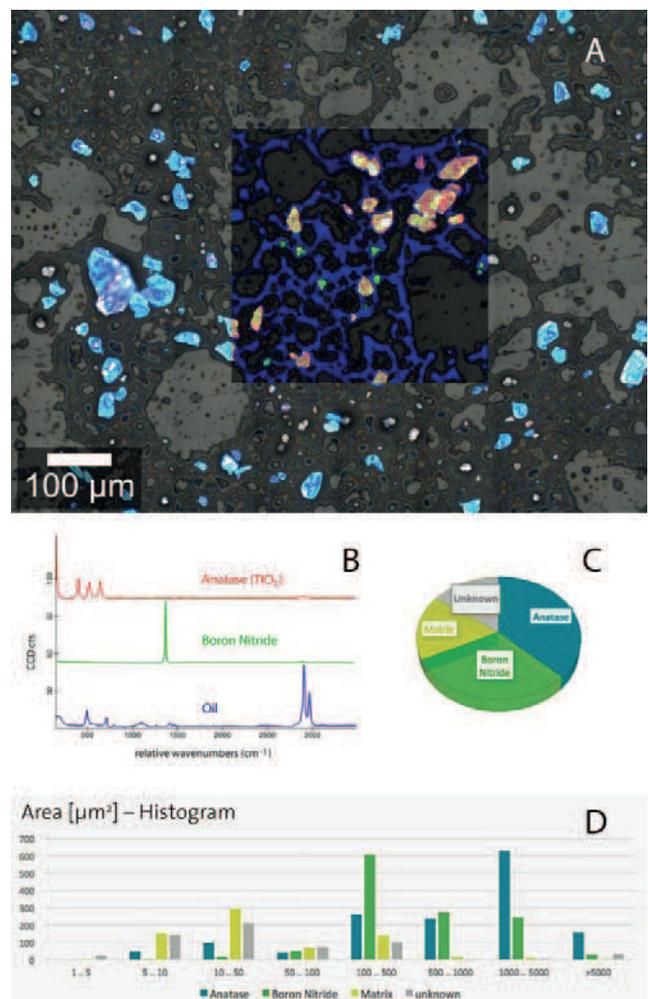


Fig. 3: Particules dans une crème de peeling cosmétique. A: Image de champ lumineux optique superposée à l'image confocale de Raman. B: spectres Raman correspondants des composants moléculaires de l'échantillon. C: Distribution quantitative du composé dans l'échantillon. D: Corrélation entre les caractéristiques chimiques et la taille des particules.

La mole redéfinie en 2019 comme le kilogramme, l'ampère et le kelvin

La 26^e Conférence générale des poids et mesures (CGPM) s'est tenue à Versailles du 13 au 16 novembre dernier, réunissant les représentants de la plupart des 59 États membres du Bureau international des poids et mesures (BIPM) et des 43 États associés. Lors de sa séance publique solennelle du 16 novembre [1], elle a entériné la proposition faite par le Comité international des poids et mesures (CIPM) de redéfinir quatre des unités de base du système international (SI) : le kilogramme, l'ampère, la mole et le kelvin. Les nouvelles définitions de ces unités attribuent maintenant des valeurs numériques fixées à quatre constantes : la constante de Planck, la charge élémentaire, la constante d'Avogadro et la constante de Boltzmann. Le nouveau SI est entré en application le 20 mai 2019.

Cet article est adapté d'un article original issu du dossier « Le nouveau Système international d'unités : le kilogramme, l'ampère, la mole et le kelvin redéfinis » publié dans le numéro 62 (mai-juin 2019) de Reflets de la physique.*

Le système international d'unités (SI) est fondé sur sept unités de base qui sont le mètre (m), le kilogramme (kg), la seconde (s), l'ampère (A), le kelvin (K), la mole (mol) et la candela (cd), respectivement unités de longueur, de masse, de temps, de courant électrique, de température, de quantité de matière et d'intensité lumineuse. Toutes les autres unités du SI sont des unités dérivées, qui se déduisent de ces unités de base.

Le choix et la définition des unités de base sont fixés par convention entre les États membres du BIPM. Ils font l'objet d'un accord écrit, voté par la CGPM. Dans l'histoire des unités de mesures, ce n'est pas la première fois qu'une définition est modifiée, mais la refonte actuelle du SI est d'une ampleur particulièrement exceptionnelle. Nous donnons ci-après quelques exemples de changements de définitions de certaines unités, ce qui est l'occasion de retracer brièvement l'histoire du SI et ses origines.

Du système métrique au système international

Le système métrique décimal est né en France pendant la Révolution. À l'occasion des États généraux de 1789, le roi Louis XVI demande que des cahiers de doléances, ouverts dans toute la France, recueillent les vœux et suggestions de tous les habitants du royaume. Partout dans ces cahiers, on demande qu'il n'y ait plus « deux poids, deux mesures », expression qui est restée dans le langage courant. En effet, non seulement chaque région possédait alors son propre système de mesures, différent pour chaque type de métier, mais la même unité pouvait avoir plusieurs variantes (toise de Charlemagne, toise du Châtelet, toise du Pérou...), ce qui était facilement source de tromperies dans les échanges commerciaux. En outre, la variété des subdivisions des différentes unités (par 20, par 12, par 8, par 6, par 3...) rendait les calculs extrêmement difficiles et inaccessibles pour beaucoup de personnes.

Le 9 mars 1790, Talleyrand propose à l'Assemblée nationale un « Mémoire sur la nécessité de rendre uniformes dans tout le Royaume, toutes les mesures d'étendue et de pesanteur ». Il faut entendre par là les mesures de longueur et de poids, ce dernier n'étant alors pas distingué de la masse dans le langage commun. L'idée est de définir de nouvelles unités qui soient universelles, c'est-à-dire qui ne tiennent « à aucun

climat, ni à aucune nation particulière ». Pour l'unité de longueur, le choix se porte sur le mètre, défini comme la dix-millionième partie du quart du méridien terrestre. L'unité de masse en est déduite, comme celle d'un décimètre cube d'eau distillée. La loi du 18 germinal an III (7 avril 1795) institue le système métrique décimal. À la suite de la mesure du méridien terrestre de Dunkerque à Barcelone par Delambre et Méchain, un mètre étalon et un kilogramme étalon prototypes sont réalisés en platine et déposés aux Archives de la République en 1799. Ce n'est cependant que le 1^{er} janvier 1840 que l'usage du système métrique est rendu obligatoire en France.

En 1875 est signée la Convention du mètre, traité international qui crée le BIPM et réunit alors 17 États membres (59 actuellement). La première CGPM se réunit en 1889 : à cette occasion, deux nouveaux prototypes internationaux du mètre et du kilogramme sont réalisés en platine iridié (90 % d'iridium, 10 % de platine) et déposés dans les locaux du BIPM à Sèvres. Avec la seconde définie par les astronomes comme « la fraction 1/86 400 du jour solaire moyen », ils sont la base du système d'unités mécaniques MKS. Celui-ci s'élargira aux unités électriques dans un système cohérent en 1948, lors de la 9^e CGPM. L'ampère est alors pris comme unité de base aux côtés du mètre, du kilogramme et de la seconde, ce qui constitue le système d'unités MKSA. Il est défini comme « l'intensité d'un courant constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces conducteurs une force égale à 2×10^{-7} newton par mètre de longueur ». Cette définition, restée en vigueur jusqu'ici, donne à la perméabilité du vide μ_0 la valeur exacte de $4\pi \times 10^{-7}$.

Le kelvin, unité de température thermodynamique, est introduit en 1954, même si la formulation de sa définition a été revue depuis : c'est « la fraction 1/273,16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau ». On peut remarquer que cette définition ne fait appel à aucune autre grandeur physique et est donc déconnectée de celle des autres unités.

Ce n'est pas le cas de la candela, qui fait appel à une puissance, tout en prenant en compte la sensibilité de l'œil humain à la lumière. Depuis 1979, la candela est par définition « l'intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source

qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence 540×10^{12} hertz et dont l'intensité énergétique dans cette direction est 1/683 watt par stéradian ».

Le système international (SI) naît en 1960 lors de la 11^e CGPM, avec six unités de base. La septième unité de base est la mole qui n'est ajoutée qu'en 1971. Elle est définie comme « la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12 » et est donc reliée à l'unité de masse.

Les redéfinitions du mètre et de la seconde

En 1967, la 13^e CGPM constate que « le moment est venu de remplacer la définition de l'unité de temps du Système international d'unités par une définition atomique » et elle décide donc de redéfinir la seconde comme « la durée de 9 192 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133 ». La fréquence de la transition hyperfine de l'atome de césium prend donc une valeur fixée. Cette définition est toujours en vigueur et permet actuellement de réaliser la seconde avec un niveau d'exactitude d'environ 2×10^{-16} avec des fontaines à atomes froids. Remarquons que l'idéal d'universalité recherché par les révolutionnaires français est bien présent dans cette définition. En effet, tous les atomes d'un même élément chimique ont les mêmes propriétés, qui sont universelles.

À partir de l'année 1960, qui est celle du fonctionnement du premier laser, les lasers vont se développer rapidement et devenir des références de longueurs d'onde et de fréquences. Pour une radiation donnée se propageant dans le vide, le produit de la longueur d'onde par la fréquence donne la vitesse de la lumière c . En 1983, la 17^e CGPM attribue une valeur exacte à c en redéfinissant le mètre comme « la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de 1/299 792 458 seconde ». Le mètre se trouve ainsi raccordé à la seconde et il n'y a plus qu'un seul étalon, l'horloge à césium, pour les longueurs et les temps (ou fréquences).

Les unités qui ne changent pas

Parmi les sept unités de base du système international, la seconde, le mètre et la candela ne sont pas modifiées en 2019, même si leurs définitions sont reformulées. Comme nous l'avons vu plus haut, elles font intervenir des valeurs numériques fixées pour :

- la fréquence de la transition hyperfine du césium 133 $\Delta\nu_{Cs} = 9\,192\,631\,770$ Hz, qui intervient dans la définition de la seconde ;
- la vitesse de la lumière dans le vide $c = 299\,792\,458$ m/s, qui intervient dans la définition du mètre ;
- la constante $K_{Cd} = 683$ lm W^{-1} , qui intervient dans la définition de la candela.

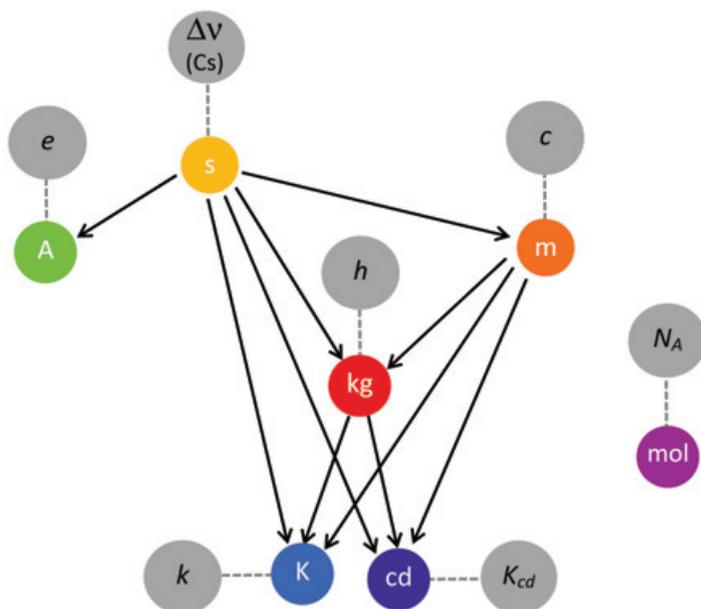
Cependant, leurs définitions sont réécrites avec une nouvelle formulation dite « à constante explicite ». Par exemple, la définition du mètre est maintenant la suivante : « Le mètre, symbole m, est l'unité de longueur du SI. Il est défini en prenant la valeur numérique fixée de la vitesse de la lumière dans le vide, c , égale à 299 792 458 lorsqu'elle est exprimée en m/s, la seconde étant définie en fonction de $\Delta\nu_{Cs}$ ». Les définitions de chacune des sept unités de base sont maintenant formulées selon ce même modèle.



Timbre représentant un ange républicain mesurant un arc de méridien terrestre, émis en 1954 à l'occasion de la 10^e Conférence générale des poids et mesures. Il illustre la devise du système métrique : « À tous les temps, à tous les peuples ».

Les unités qu'il fallait changer

Ces dernières années, le prototype international du kilogramme (IPK) était le seul artefact matériel encore utilisé pour définir une unité de base du SI. Conservé au BIPM depuis 1889, il a été depuis cette date comparé trois fois à ses six copies officielles témoins. La dernière intercomparaison, réalisée en 2014, a confirmé une différence de 35 μg (soit $3,5 \times 10^{-8}$ en valeur relative) entre IPK et la moyenne de ces copies, ce qui laisse penser que la quantité de matière qu'il contient a sans doute changé depuis sa fabrication, même si sa masse restait 1 kg par définition. La référence à un prototype international unique pour les masses a de nombreux inconvénients, parmi lesquels le risque de détérioration ou de destruction accidentelle. De l'avis de tous, il était temps de changer la définition du kilogramme. Une possibilité aurait été de rattacher celui-ci à une masse microscopique, le carbone 12 par exemple, en fixant la valeur de la constante d'Avogadro N_A . Un autre choix a été fait, qui est de fixer la valeur de la constante de Planck h . Cependant, à l'occasion de la refonte du SI, et comme on sait maintenant relier de mieux en mieux les masses macroscopiques aux masses microscopiques, il a été décidé de redéfinir également la mole en fixant la valeur de N_A . La définition de l'ampère nécessitait elle aussi d'être revisitée. La réalisation pratique de cette unité ne pouvant se faire directement avec les « deux fils infinis » intervenant dans sa définition, on utilisait des dispositifs mécaniques pour réaliser d'une



Dans le nouveau système international, toutes les unités sauf la mole sont définies à partir de la seconde. Avec les valeurs numériques fixées de c et e , l'ampère et le mètre se déduisent de la seconde. Avec la valeur de h , le kilogramme se déduit de la seconde et du mètre, puis en fixant les valeurs de k et K_{cd} , le kelvin et la candela se déduisent de la seconde, du mètre et du kilogramme. La mole, elle, est déconnectée des autres unités.

part le volt et d'autre part l'ohm, et à partir d'eux l'ampère. De tels dispositifs ne permettent pas d'obtenir une exactitude meilleure que quelques 10^{-7} . Depuis 1990, ce sont deux phénomènes quantiques macroscopiques qui servaient en pratique de références dans les laboratoires, l'effet Josephson pour les tensions et l'effet Hall quantique pour les résistances, avec des dispositifs dont la stabilité est meilleure que 10^{-9} . Depuis cette date, les mesures électriques de haute précision n'utilisaient donc plus comme référence la définition de l'ampère : les unités électriques avaient repris leur indépendance par rapport au SI.

Enfin, la définition du kelvin, en faisant appel à une température particulière, celle du point triple de l'eau, posait la question de la mesure dans des gammes de température très éloignées de celle-ci : les erreurs d'étalonnage des thermomètres étaient d'autant plus importantes qu'on s'éloignait de ce point triple.

Comment quatre unités ont été redéfinies

En 2011, la 24^e CGPM a pris acte, dans sa résolution 1, du projet de redéfinir le kilogramme, l'ampère, la mole et le kelvin en fixant les valeurs numériques de quatre constantes de la physique : la constante de Planck, la charge élémentaire, la constante d'Avogadro et la constante de Boltzmann. Elle a alors encouragé les chercheurs du monde entier à mesurer le plus précisément possible ces quatre constantes dans le cadre du SI en cours.

La constante d'Avogadro N_A a été mesurée en comptant le nombre d'atomes dans une sphère de silicium 28. Les étapes successives de cette expérience, réalisées par les différentes équipes de la collaboration internationale IAC (International Avogadro Constant) sont les suivantes :

- préparation d'un lingot de silicium 28 presque pur : formation de SiF_4 gazeux en faisant réagir du fluor sur du silicium naturel (Si 28, 29 et 30), séparation isotopique par centrifugation, puis réduction et fusion d'un lingot de métal qui est découpé en plusieurs échantillons ;

- étude d'un échantillon au spectromètre de masse : de sa composition isotopique on déduit sa masse molaire moyenne $M(\text{Si})$;

- analyse d'un échantillon par interférométrie X : mesure de la distance entre plans atomiques et détermination de la taille de la maille cristalline a^3 ;

- usinage et polissage d'une sphère presque parfaite, dont le diamètre est mesuré par interférométrie optique ;

- pesée de la sphère avec une balance de précision.

Des différentes données, on a pu déduire la masse volumique de la sphère, puis à partir de celle-ci et de sa masse molaire moyenne, son volume molaire. Comme on a mesuré également le volume de la maille cristalline, on en déduit la constante d'Avogadro. Celle-ci a ainsi été déterminée avec une incertitude de $1,2 \times 10^{-8}$ [2].

À la suite de toutes les mesures réalisées jusqu'au 30 juin 2017, il a été proposé de fixer les valeurs numériques suivantes pour la constante de Planck, la charge élémentaire, la constante d'Avogadro et la constante de Boltzmann :

- $h = 6,626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$

- $e = 1,602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$

- $N_A = 6,022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- $K = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Ce choix a été entériné par la 26^e CGPM en novembre dernier. Les quatre unités redéfinies, comme celles qui ne changent pas, ont des nouvelles définitions exprimées avec des formulations « à constante explicite » [3], par exemple :

« La mole, symbole mol, est l'unité de quantité de matière du SI. Une mole contient exactement $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ entités élémentaires. Ce nombre, appelé « nombre d'Avogadro » correspond à la valeur numérique fixée de la constante d'Avogadro, N_A , lorsqu'elle est exprimée en mol^{-1} ».

Avec leurs nouvelles définitions, le kilogramme, l'ampère et le kelvin, comme le mètre et la candela sont définis à partir de la seconde. La mole se trouve maintenant déconnectée du kilogramme, comme elle l'était déjà des autres unités ; de son côté, le kelvin a fait le chemin inverse en se raccordant aux unités mécaniques. Le kilogramme étalon de 1889 devient un objet de musée comme l'a été avant lui le mètre étalon.

Le nouveau système international constitue un ensemble cohérent ; en s'appuyant sur des constantes de la nature, il répond encore mieux au vœu d'universalité qui avait inspiré la création du système métrique.

* www.refletsdelaphysique.fr, dossier accessible librement au format pdf.

[1] www.youtube.com/watch?v=gimwAPQbHOw&index=4&list=PL-vj-3_a7wTDeKEupZSX7Tw42yReNgJLI

[2] Bartl G. *et al.*, A new ^{28}Si single crystal: counting the atoms for the new kilogram definition, *Metrologia*, 2017, 54, p. 693.

[3] www.bipm.org/fr/CGPM/db/26/1

Lucile JULIEN,
professeure émérite à Sorbonne Université, Laboratoire Kastler
Brossel, Paris.

* lucile.julien@kbp.upmc.fr

Preprint, mode d'emploi

Un preprint, c'est quoi ?

Un preprint (parfois appelé *e-print*) est un article scientifique mis en ligne à disposition de la communauté par ses auteurs, dans une version qui n'a pas encore été évaluée par les pairs, et donc pas encore publiée (voir *figure 1*). Le plus souvent, il s'agit de la version de l'article telle que soumise à l'éditeur, mais cela peut aussi parfois être un document de travail que ses auteurs souhaitent partager. Le principal but du preprint est de diffuser plus rapidement les dernières avancées de la recherche et d'avoir un retour par d'autres chercheurs.

Ce modèle de prépublication en ligne a été créé par les physiciens théoriciens, qui ouvrent le serveur arXiv [1] en 1991, hébergé à l'époque par le laboratoire national de Los Alamos. Le serveur acceptera par la suite des contributions d'autres domaines : mathématiques, informatique... En France, l'archive ouverte pluridisciplinaire HAL (pour « Hyper Articles en Ligne » [2]) est développée par le CNRS à partir de 2001. Mais bien que le dépôt des publications soit recommandé par différentes tutelles, son adoption dans la communauté française est très inégale selon les disciplines.

Les dix dernières années ont vu une rapide accélération d'un mouvement vers l'accès libre aux publications scientifiques, l'*open access*, dont l'une des composantes est la possibilité pour les chercheurs de déposer la version preprint de leurs articles en ligne. En janvier 2015, arXiv dépasse le million d'articles déposés, et des serveurs de preprints ouvrent pour répondre à la demande de disciplines qui n'y étaient pas représentées : bioRxiv en 2013 pour la biologie [3] (il compte actuellement 45 930 preprints), chemRxiv en 2017 pour la chimie [4]... Dans le domaine de la chimie, l'une des barrières a longtemps été que certains journaux refusaient les articles postés en preprint car « déjà publiés ». La situation évolue rapidement et désormais, la très grande majorité des journaux autorisent les preprints – chaque journal précise sa politique dans les informations aux auteurs.

Pourquoi déposer ses preprints ?

La motivation première derrière la création des archives ouvertes et le dépôt des preprints est celle de la dissémination plus rapide des connaissances scientifiques – dans un

contexte où les avancées de la recherche sont rapides, mais où le processus éditorial peut prendre plusieurs mois selon les journaux. Cependant, l'utilisation de preprints a de nombreux autres avantages pour les chercheurs, et l'une des raisons les plus fréquemment citées est que le dépôt d'un preprint permet de « prendre date » sur les résultats obtenus, de manière publique et incontestable, sans dépendre de l'acceptation de l'article par un journal.

L'utilisation de preprints permet aussi une circulation plus large du contenu de l'article, puisque la version « preprint » d'un article reste librement accessible après publication de celui-ci. L'accès aux revues par abonnement est très inégal selon les régions du monde, et cet argument est également important dans le système français à l'heure où les relations entre éditeurs et institutions se tendent autour du coût de l'accès aux revues scientifiques : les preprints constituent en effet une forme gratuite d'*open access*. Ils représentent une garantie d'accès aux résultats de la recherche, indépendamment des abonnements aux éditeurs. Ils représentent également une alternative intéressante aux plateformes commerciales populaires, comme ResearchGate et Academia.edu, en assurant la pérennité des fichiers et des accès à long terme sur une plateforme sans visée commerciale.

Un troisième avantage de la diffusion du preprint est sa circulation rapide, qui permet d'obtenir des retours informels de collègues l'ayant lu, et donc d'améliorer la qualité de l'article final. Cela permet également d'augmenter la visibilité des travaux, qui sont lus plus tôt et peuvent donc être cités y compris sous leur forme preprint. Les archives sont indexées par les moteurs de recherche de type Google Scholar. Certaines attribuent un DOI aux preprints, et les preprints sont alors indexés par les bases commerciales (comme Scopus et CrossRef). Les citations du preprint sont alors ajoutées à celles de l'article final lorsque celui-ci est publié – un plus à l'heure où la bibliométrie joue un rôle croissant dans l'évaluation de la recherche. De plus, la plupart des serveurs de preprints fournissent des indicateurs chiffrés (nombre de vues, de téléchargements, altmetrics^(a)), ce qui permet de suivre l'utilisation qui en est faite.

L'utilisation des preprints est particulièrement adaptée pour les chercheurs en début de carrière, ayant peu d'articles publiés. Elle permet de donner à voir leurs publications en

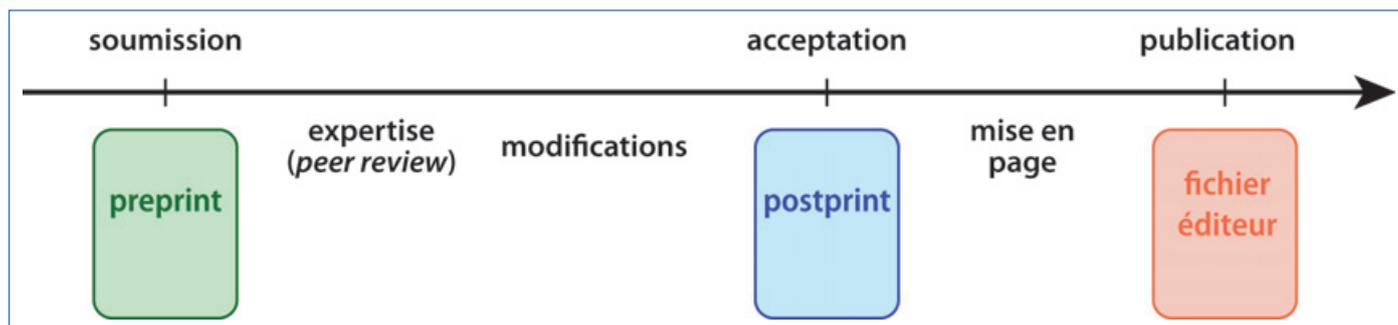


Figure 1.

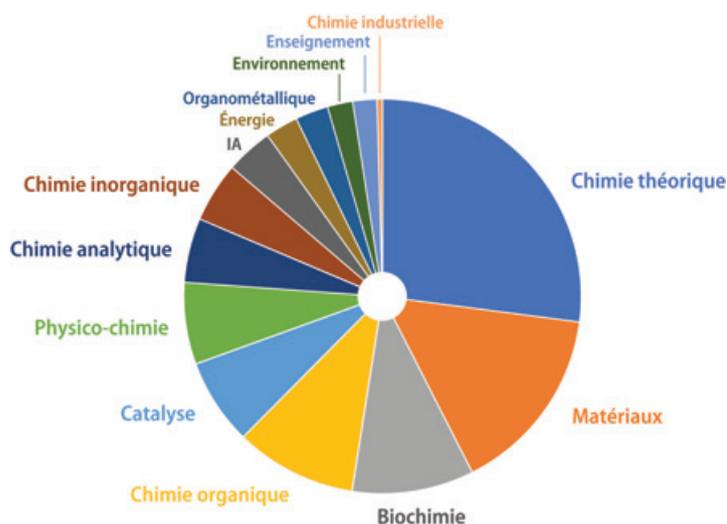


Figure 2 - Répartition des thématiques des preprints déposés sur chemRxiv.

cours de soumission, dans une forme plus concrète que « publication soumise à... ». De nombreuses agences de financement, dont l'ANR et l'ERC, admettent d'ailleurs la référence aux preprints dans les dossiers de demande de financement.

Des obligations morales... et désormais légales

La dissémination au plus large public des résultats issus de ses travaux de recherche a été – et plus encore aujourd'hui – une obligation morale de la recherche académique, la majorité des travaux de recherche fondamentale étant financée sur des fonds publics. À ce titre, il est nécessaire de rendre publics et librement disponibles nos travaux, au nom de l'avancée de la science. Au-delà des acteurs professionnels de la recherche, qui ont en partie accès aux publications scientifiques *via* des abonnements institutionnels, de nombreuses communautés ont besoin de ces informations : journalistes, ONG, associations de patients, chercheurs indépendants, chercheurs de pays en voie de développement, enseignants... Les preprints sont un moyen gratuit de garantir un accès libre à tous aux résultats de la recherche.

Sous l'impulsion d'organisations nationales ou supranationales, cette obligation morale tend à devenir une obligation légale ou contractuelle. Les financements européens (programme H2020) imposent désormais que tous les articles découlant de ces recherches soient disponibles en open access. Le programme ERC a été le premier à implémenter cette politique, qui est maintenant généralisée à l'ensemble du programme H2020 – sous peine de sanctions financières. À l'échelle nationale, l'ANR impose également désormais de déposer les publications scientifiques financées dans une archive ouverte. Le dépôt comme preprint est une manière simple de satisfaire à ces obligations, qui vont se généraliser à l'avenir à d'autres sources de financement.

Au-delà des obligations liées aux financeurs, le droit évolue également. En France, l'article 30 de la loi pour une République numérique [5] (promulguée en octobre 2016) accorde au chercheur le droit de déposer la version finale de son manuscrit acceptée pour publication (on parle de version *postprint*) après un délai de six mois à compter de la publication^(b). Ce droit est accordé pour toute recherche financée au moins par moitié sur des fonds publics... et quel que soit le contrat passé avec l'éditeur !

Où déposer ses preprints ?

Il existe plusieurs sites d'archives ouvertes, avec des audiences différentes et des conditions d'utilisation qui varient parfois un peu. La plupart sont indexés par les moteurs tels que Google Scholar. Parmi les plateformes généralistes, HAL est largement utilisé en France, car développé depuis 2001 par le CNRS, et son utilisation est recommandée par des nombreuses institutions. De plus, HAL propose de nombreux portails correspondant à différentes universités ou établissements. Il offre également des services comme l'extraction automatique des publications sous forme de CV, ou l'intégration à une page web de chercheur.

Il existe également des archives disciplinaires, comme le précurseur arXiv (physique et mathématiques), bioRxiv (biologie), PeerJ preprints (sciences du vivant et de l'environnement), SocArXiv (sociologie)... En chimie, le site chemRxiv a été lancé en 2017, avec le soutien de trois sociétés savantes éditrices (ACS, RSC, GDCh), dans le but d'améliorer la diffusion des preprints au sein de la communauté de la chimie et des sciences des matériaux. En moins de deux ans, il regroupe 1 543 preprints, totalisant près d'un million et demi de vues^(c). La figure 2 montre la distribution des thématiques présentes dans les preprints postés à ce jour sur chemRxiv. On peut noter une forte présence de la chimie théorique et des sciences des matériaux, domaines où de nombreux chercheurs déposaient déjà leurs preprints sur chemRxiv, mais également une forte croissance de thématiques où cette habitude n'existait pas, comme la chimie organique, la biochimie et la chimie analytique.

Les sites diffèrent parfois sur leurs conditions d'acceptation : bioRxiv et chemRxiv, par exemple, n'acceptent pour l'instant que les preprints, c'est-à-dire les articles non encore publiés. HAL et arXiv acceptent, eux, également les postprints, c'est-à-dire la version finale d'auteur de l'article. Certaines plateformes permettent de commenter les preprints, et donc une discussion des articles avant leur éventuelle publication.

Quelques questions courantes

Quelles sont les garanties de qualité ?

Un preprint n'ayant pas passé la phase de relecture et approbation par les pairs et un éditeur, il peut être de moins bonne qualité qu'un article publié. Il faut donc nécessairement en

En pratique

- Vérifier ses droits en fonction du journal de soumission, sur RoMEo [6].
- Choisir une archive ouverte adaptée à la thématique : chemRxiv, arXiv, bioRxiv, HAL...
- Déposer le preprint en quelques minutes, attendre la validation/modération.
- *Bonus* : si vous utilisez l'outil de rédaction collaborative Overleaf, le dépôt peut se faire directement depuis l'interface de rédaction.
- Choisir sa licence Creative Commons pour définir les conditions de réutilisation.
- Sur certains sites, comme chemRxiv, on peut soumettre l'article à un journal directement depuis le preprint ! Les informations déjà entrées et les fichiers sont transférés.
- *Bonus* : déposer également ses anciens articles, déjà publiés, sur les archives l'acceptant (arXiv, HAL). Vérifier la compatibilité du journal sur RoMEo.



faire une lecture critique... mais c'est également le cas pour les articles publiés ou les communications de congrès ! La relecture par les pairs n'est pas infaillible.

Les journaux acceptent-ils tous les articles déjà publiés en preprint ?

Chaque journal a sa propre politique en matière d'acceptation des preprints, définie dans ses informations aux auteurs. Une large majorité de journaux de chimie et de sciences des matériaux accepte les preprints, y compris tous les journaux publiés par la RSC, l'ACS, les groupes Nature et Springer, et la majorité des journaux Elsevier. Certains journaux y ajoutent une condition, comme celle de bien indiquer dans la lettre à l'éditeur l'existence de la version preprint. Si les conditions du journal ne sont pas faciles à trouver ou pas claires, le site RoMEO [6] en propose un résumé.

Comment accéder à la version preprint (ou postprint) d'un article publié ?

La visite des pages web (ou flux RSS, ou fils Twitter) permet de voir les derniers preprints déposés, ceux dont « la peinture est encore fraîche ». Pour trouver des versions en accès libre d'articles plus anciens, déjà publiés, le plus facile est souvent une simple recherche (via Google Scholar ou autre). Sinon, l'extension *Unpaywall* [7] dans votre navigateur pourra vous donner un accès direct au preprint, s'il existe, depuis la page de l'article publié.

(a) Les almetrics, ou mesures d'impact alternatives, viennent compléter les indicateurs traditionnels (recherches liées à l'article sur Internet, nombre de sauvegardes, partages et discussions sur les réseaux sociaux...).

(b) Ce délai est porté à douze mois dans le domaine des sciences humaines et sociales.

(c) Chiffres au 3 mai 2019.

[1] <https://arxiv.org>

[2] <https://hal.archives-ouvertes.fr>

[3] <https://www.biorxiv.org>

[4] <https://chemrxiv.org>

[5] <https://www.legifrance.gouv.fr/eli/loi/2016/10/7/2016-1321/jo/texte>

[6] <http://sherpa.mimas.ac.uk/romeo/index.php>

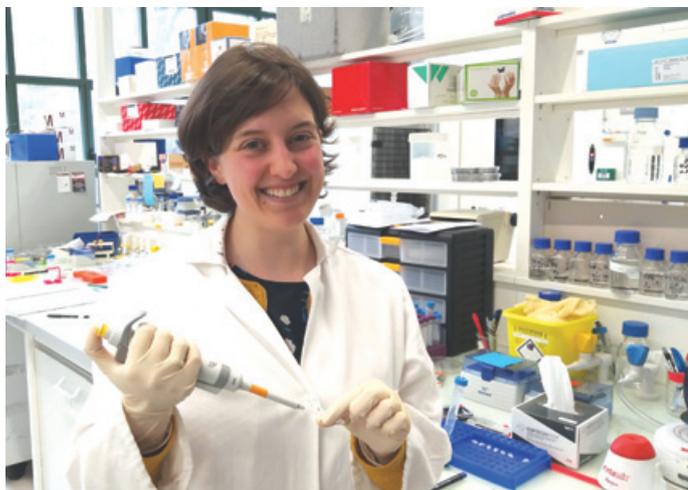
[7] <https://unpaywall.org>

François-Xavier COUDERT*, chargé de recherche au CNRS, Chimie ParisTech, membre du conseil scientifique de chemRxiv.

Sylvain DEVILLE, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de synthèse et fonctionnalisation des céramiques (Cavailon), UMR CNRS/Saint-Gobain CREE.

* fx.coudert@chimieparitech.psl.eu

Dans le monde d'une jeune chimiste primée et engagée



© L'Act. Chim./SCE.

Le 14 mars dernier, cinq éminentes scientifiques des cinq continents – dont deux chimistes (voir encadré) – ont reçu des mains d'Audrey Azoulay, directrice générale de l'UNESCO, et Jean-Paul Agon, président de L'Oréal, le Prix L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la science 2019, en reconnaissance de leur contribution remarquable aux avancées de la science, la force de leur engagement et leur empreinte dans la société. Chaque année, le programme L'Oréal-UNESCO valorise également les talents émergents à travers le monde : en 2018, 280 bourses ont ainsi été décernées. Une partie des trente jeunes boursières françaises 2018 révélées en octobre dernier⁽¹⁾ étaient présentes parmi le public invité au siège de l'UNESCO à Paris pour célébrer cette 21^e édition, dont la chimiste Caroline Rossi-Gendron. Nous sommes allées la rencontrer dans son laboratoire pour en apprendre un peu plus sur elle et sur ce que cette bourse lui avait apporté.

Caroline Rossi-Gendron, postdoctorante au département de chimie de l'École Normale Supérieure (ENS) de Paris (UMR PASTEUR), étudie les nanotechnologies d'ADN. Son art, c'est la chimie. Elle façonne des objets avec de l'ADN, mais pas que ! En les faisant interagir avec une molécule intercalante photosensible, elle arrive à les faire bouger avec de la lumière. Ses travaux permettraient d'obtenir de petits objets stimulables et faciles à contrôler à distance : des nanomachines biocompatibles qui pourraient déboucher sur des applications en médecine. Cette opportunité lui a été proposée par son directeur de thèse, Damien Baigl. L'idée était de travailler sur des objets complexes issus d'assemblages de plusieurs centaines de molécules d'ADN. « J'ai trouvé que ça avait l'air chouette donc j'ai dit oui ! » ; c'est ainsi que commence son aventure dans le monde des nanotechnologies d'ADN.

La belle histoire entre Caroline et la chimie

Vu l'enthousiasme avec lequel elle nous en parle, il est difficile de se douter que la chimie n'a pas toujours été sa passion. En effet, c'est seulement lors de ses études à Orléans en 1^{ère} année de classe préparatoire aux grandes écoles (PCSI)

qu'une de ses professeures lui a transmis son amour pour ce domaine. Durant un exposé sur le tableau périodique, elle découvre que les éléments d'une même colonne de la classification périodique ont des propriétés similaires. « Cette démonstration m'a totalement fascinée. C'est à ce moment-là que j'ai compris la puissance de la chimie, l'étendue de ce que l'on peut y faire, à quel point c'est beau aussi. En deuxième année de prépa, j'ai eu un autre prof fantastique qui a lui aussi largement nourri ma passion pour la chimie. Je dois beaucoup à ces deux enseignants et je ne les remercierai jamais assez. »

Quand une spationaute inspire une chimiste

Lorsqu'on lui demande si elle a un « modèle scientifique », sa réponse est instantanée : la spationaute Claudie Haigneré, qui est aussi médecin et femme politique. Elle a beaucoup inspiré Caroline, notamment par ses longues années d'études – elle est surnommée « bac + 19 » – qui témoignent de son envie d'apprendre, et par son engagement à transmettre sa passion aux jeunes générations. Caroline la décrit comme « quelqu'un qui passe son temps à apprendre et qui est assez disponible pour parler avec des jeunes pour partager son expérience. C'est quelqu'un qui m'a énormément inspiré toute ma vie. »

La recette pour être chercheur-se ?

D'après Caroline, « Il faut être curieux, avoir de l'humilité et un esprit critique. » Elle ajoute « [qu']il ne faut pas avoir peur de se remettre en question, et faire preuve de beaucoup de persévérance. »

Ses projets d'avenir

Son agrégation en poche depuis 2015, elle prépare son entrée dans l'Éducation nationale en septembre prochain pour enseigner dans le secondaire. Cette vocation lui est venue très tôt et pendant ses études, elle a d'ailleurs donné des cours auprès de lycéen.ne.s durant cinq ans dans le cadre du programme TalENS. Ses trois années d'enseignement à l'ENS dans le cadre de monitorats auprès d'étudiants de L3 ont consolidé son envie de partager ses connaissances en chimie et d'inspirer à son tour les plus jeunes.

À propos de la bourse L'Oréal-UNESCO

C'est d'abord via Facebook que notre lauréate a pris connaissance du prix, lorsqu'une camarade de promotion de classe prépa primée deux ans plus tôt a partagé l'évènement avec son réseau. De plus, deux lauréates des bourses 2017 qui étudiaient à l'ENS s'étaient faites ambassadrices du prix au sein de l'établissement.

Mais Caroline tient à remercier particulièrement Anne Halloppé, gestionnaire à l'ENS, qui lui a apporté l'impulsion pour se lancer et ne pas s'autocensurer. « Sans elle, je n'aurais jamais postulé parce que je pensais que je ne l'obtiendrais pas. Elle m'a dit que je pouvais l'avoir. Du coup, je l'ai fait aussi pour lui faire plaisir. »

Les Prix L'Oréal-UNESCO Pour les femmes et la science 2019

« Parce que le monde a besoin de science et que la science a besoin des femmes »

Créés en 1998 dans le but de déconstruire les stéréotypes qui perdurent partout dans le monde et de renforcer la place des femmes dans les sciences en contribuant à susciter des vocations chez des jeunes femmes, ces prix récompensent chaque année cinq éminentes scientifiques des cinq continents. 107 lauréates ont été mises à l'honneur depuis 1998, dont la chimiste Ada Yonath, lauréate en 2008 et nobélisée en 2009.

Cette 21^e édition incluait pour la première fois les mathématiques et les sciences informatiques ; si les femmes représentent moins de 30 % de l'ensemble des chercheurs selon un rapport de l'UNESCO de 2015 (avec de forts écarts selon les régions et les disciplines), leur part dans ces disciplines est encore plus faible. Deux mathématiciennes figurent ainsi parmi les lauréates 2019 : la Française **Claire Voisin**, lauréate pour l'Europe, qui est l'une des cinq femmes Médaillées d'or du CNRS (en 2016) et la première mathématicienne entrée au Collège de France, et **Ingrid Daubechies**, professeure à l'Université de Duke (États-Unis), lauréate pour l'Amérique du Nord, première présidente de l'Union mathématique internationale (UMI). La lauréate pour l'Amérique latine, la physicienne **Karen Hallberg**, est professeure à l'Institut Balseiro et directrice de recherche au Centre atomique Bariloche en Argentine où elle étudie les propriétés des matériaux supraconducteurs. L'édition 2019 a mis également la lumière sur deux éminentes chimistes :

• **Najat Aoun Saliba**, professeure de chimie et directrice du Centre de conservation de la nature de l'Université américaine de Beyrouth, première Libanaise primée. Lauréate pour l'Afrique et les États arabes, elle est une pionnière dans l'identification et la compréhension des polluants présents dans l'air des pays du Moyen-Orient et dans les nouveaux diffuseurs de nicotine et narguilés. Durant la cérémonie, elle a rappelé que dans certaines régions du monde, s'engager dans la recherche est un véritable combat pour les femmes. Pour elle, c'est un art de vivre ; le bien



Les lauréates lors de la cérémonie à l'UNESCO, de gauche à droite : Ingrid Daubechies, Karen Hallberg, Jean-Paul Agon, Audrey Azoulay, Maki Kawai, Najat Aoun Saliba et Claire Voisin. © L'Act. Chim./SCF.

commun est bien plus puissant que la gloire individuelle et il ne faut pas oublier de partager son savoir, son expérience.

• **Maki Kawai**, lauréate Asie-Pacifique, directrice de l'Institut des sciences moléculaires, professeure émérite de l'Université de Tokyo ; elle est devenue la première présidente de la Société de chimie japonaise en 2018. Depuis l'enfance, elle a toujours été curieuse de comprendre le « pourquoi des choses » et s'est passionnée pour la science. Elle est à l'origine de la découverte d'une façon de manipuler les atomes et les molécules de surface qui pourrait entraîner l'identification de nouveaux phénomènes chimiques et physique susceptibles de répondre à des enjeux environnementaux. Elle nous a rappelé qu'il n'est pas facile pour les femmes au Japon de se faire une place dans le milieu scientifique et qu'avoir quelqu'un qui vous soutient est nécessaire. Si l'on y croit, il faut persévérer, ne jamais abandonner.

* [@4womeninscience](http://www.fondationloreal.com/categories/for-women-in-science/lang/fr)

Une formation enrichissante

Trois jours avant la remise des prix, toutes les lauréates ont bénéficié d'un programme de formation commun en leadership complémentaire à leur formation scientifique, qui leur a permis de créer des liens entre elles. Pour Caroline, cette expérience très intéressante et constructive – entre techniques de management avec un coach habitué à (re)motiver des équipes olympiques, cours de gestion du langage corporel et des codes gestuels avec une actrice... – lui a aussi permis de gagner en confiance et en aisance. Elles ont également pu dialoguer longuement avec une des cinq lauréates 2018 et profiter de son expérience enrichissante.

Une belle tournure de carrière

Pour Caroline, « ce prix est un grand honneur » et aussi l'opportunité de ne pas être limitée dans sa quête du savoir. Grâce à la bourse, elle ne se prive plus des voyages d'études qui sont l'occasion d'échanger avec d'autres scientifiques et de présenter ses résultats aux spécialistes du domaine. « J'étais le mois dernier aux États-Unis pour la conférence annuelle sur mon domaine. C'était le type de conférence où je rêvais d'aller pendant ma thèse et c'est grâce à la bourse que j'ai pu le faire. » Elle en profite aussi pour effectuer des analyses dans les laboratoires du monde entier et ainsi avoir accès aux dernières technologies. « Je ne me pose plus de questions : s'il y a quelque chose que je veux faire pour ma recherche, financièrement je peux le faire et ça change tout. Par exemple, pour faire une analyse, j'ai pu contacter un laboratoire en Allemagne qui avait ce dont j'avais

besoin, et j'y suis allée pendant une semaine pour faire les manip que j'avais à faire. Cela fait beaucoup avancer les recherches. »

Un beau réseau de femmes de science

C'est avec tendresse que Caroline parle des autres lauréates. « Il y a beaucoup de complicité entre nous. Nous avons un groupe WhatsApp sur lequel on s'écrit au moins une fois par semaine. On se fait passer des informations, des retours sur nos expériences. On va aussi boire un verre ensemble une fois par mois et on se retrouve toujours avec beaucoup de plaisir. » Cette bourse leur a permis de tisser une amitié qui va au-delà de la recherche, et un réseau qui permet de partager leurs dernières actualités et qui donne, par force de frappe, de la visibilité. « C'est une sorte de réseau féminin, plein de soutien et de bienveillance. »

Au-delà des trente lauréates, « ce serait bien d'avoir un groupe international, mais avec des réseaux thématiques, par exemple uniquement en chimie. »

Un prix nécessaire dans une réalité difficile

« [Ce prix] permet de mettre en avant des jeunes femmes : d'une part leurs recherches, et en plus, des personnalités, des parcours, des obstacles de parcours qui ont été rencontrés. Il y a beaucoup de lauréates qui ont témoigné sur les discriminations qu'elles ont subies en tant que femmes. Je pense que c'est important de mettre tout ça en lumière. Je pense que ça a aussi pas mal bougé avec le mouvement #MeToo. » Lorsqu'elle aborde sa vision de l'évolution de la place de la femme dans le monde scientifique, elle reste positive : « Il y a un espoir, les choses changent. » Selon

elle, la réalité des jeunes d'aujourd'hui est déjà bien différente de celle qu'elle a connue. Les stéréotypes ne sont plus des idées de groupes, mais individuels : « *Les jeunes femmes ont intégré le fait que l'on peut être une femme et être scientifique. Là où il faut agir, c'est sur le « vous, personnellement » : si vous pouvez vous en donner les moyens, vous pouvez y arriver.* »

En tant que femme scientifique, elle a subi au cours de sa carrière des remarques déplacées, voire insultantes. Bien que ces remarques ne fassent pas partie de son quotidien, elle déplore que ce type d'attitude existe encore. Elle raconte ses impressions après une remarque vécue lors de ses études : « *C'est très déstabilisant. Ça te rabaisse à un physique, à une enveloppe corporelle, qui oublie complètement l'aspect intellectuel et ce n'est pas normal. Mais maintenant on parle, même si ce n'est pas évident, et c'est très courageux de la part de celles qui osent en parler. Je ne peux qu'encourager à dénoncer [de telles situations].* »

Pour elle, l'évolution est là et le changement arrive. Bien que très reconnaissante de ce prix, elle ajoute qu'elle « *espère que la bourse l'Oréal-UNESCO n'existera plus dans quinze ans parce qu'elle ne sera plus nécessaire, qu'il n'y aura plus besoin de mettre en avant des femmes scientifiques pour qu'elles soient reconnues de façon égale aux hommes. Tant que ce ne sera pas le cas, on mettra en avant les femmes par des prix spécifiques ; on fait ce que l'on appelle de la discrimination positive. D'une certaine façon, ça met aussi en avant des recherches, et je pense que c'est pour le bénéfice de l'humanité entière.* »

SOS sciences

Pour Caroline, « *la science va avoir un rôle majeur dans les années à venir pour l'avenir de la Terre.* » Réchauffement climatique, fonte des calottes polaires, disparition des espèces et tant d'autres problèmes auxquels nous sommes confrontés aujourd'hui ne pourront être résolus sans les progrès scientifiques. « *Des lycéens qui font des marches pour le climat, c'est vraiment très bien, ça montre une volonté de faire changer les choses. Au-delà de cela, une des façons de s'engager concrètement, c'est de travailler dans les sciences et chercher des solutions en repoussant les limites de la connaissance.* »

Son engagement pour la jeunesse

Sa priorité : les jeunes, et leur montrer qu'il y a dans la science « *un gros potentiel pour s'amuser énormément. On découvre beaucoup de choses, les sciences sont un domaine d'exploration fantastique. On n'a plus beaucoup de terres à explorer mais on a tellement de savoir à explorer.* »

Très engagée, une de ses missions est d'aller parler aux collégiens et lycéens pour les motiver à s'intéresser aux sciences, avec l'envie de susciter des vocations. « *On peut tirer beaucoup de plaisir, de fierté et de satisfaction de n'importe quel métier scientifique.* »

Les près de 500 jeunes qu'elle a ainsi déjà rencontrés dans le cadre de « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à

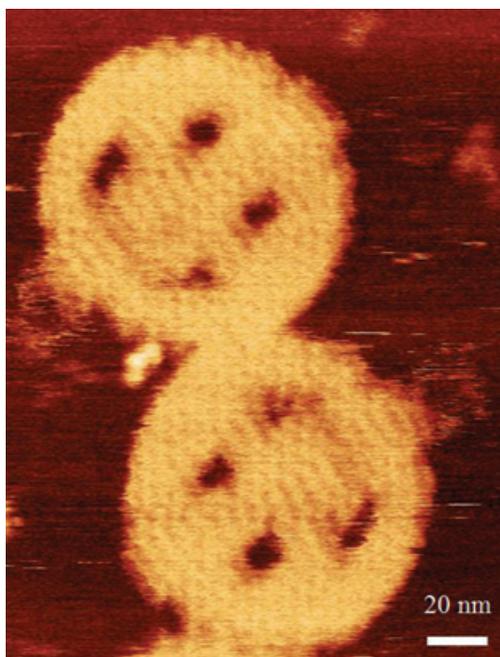
l'université » se sont montrés très à l'écoute et curieux d'en savoir plus. Par ailleurs, elle a remarqué que dans des petits groupes exclusivement féminins, d'autres questions apparaissent, plus personnelles, notamment sur la compatibilité entre carrière scientifique et vie personnelle pour une femme. Son vécu parle de lui-même : on peut mener les deux et trouver le bon équilibre pour s'épanouir.

Elle aimerait aussi intervenir avec les plus jeunes, « *parler à des élèves de primaire, faire quelques interventions. Pas uniquement en chimie, mais en science de manière générale. L'approche sera différente : là il ne faudra pas juste leur parler, mais créer l'émerveillement. L'éveil aux sciences est très important.* »

Clin d'œil à la Société Chimique de France et à L'Actualité Chimique

« *La SCF est un réseau de chimistes, et comme tous les réseaux, c'est important d'en faire partie.* » Caroline raconte avec une pointe d'humour : « *Le dernier truc que j'ai fait avant de descendre aux célébrations du nouvel an, c'est de m'abonner à la SCF et à l'UdPPC [Union des professeurs de physique et de chimie].* »

Elle ne manque pas de faire part de son enthousiasme à découvrir les TP publiés dans *L'Actualité Chimique* et en profite pour faire passer un message : « *Si des professeurs ont testé des TP qui fonctionnent bien, partagez-les dans la revue. J'adore lire la section expérimentale. Les TP sont très bien écrits, ultra intéressants et originaux, on ne les trouve pas dans les livres. En plus, ils marchent très bien étant donné qu'ils ont déjà été testés sur plusieurs classes.* »



« Smileys » en ADN obtenus par tissage à l'échelle nanométrique (origami d'ADN), réalisés spécialement pour l'article par Caroline en suivant le protocole décrit par P.W.K. Rothmund (*Nature*, 2006, 440, p. 297).

Si ce témoignage vous a donné envie de candidater pour les bourses 2020 (les appels pour 2019 sont clos), Caroline est toujours disponible pour prodiguer des conseils à toutes celles qui sont tentées par l'expérience*.

Dans la même promotion que Caroline se trouvait une autre brillante chimiste, également très engagée pour la promotion de la chimie auprès des jeunes : Céline Pagis, qui est aussi vice-présidente du Réseau des Jeunes chimistes de la SCF en région Rhône-Alpes ! Après avoir soutenu sa thèse début octobre 2018, elle est actuellement ingénieure de recherche en catalyse hétérogène à IFP Energies nouvelles à Lyon. Une nouvelle rencontre en perspective...

* caroline.rossigendron@gmail.com, @C_RossiGendron

(1) Voir « En bref » dans *L'Act. Chim.*, 2018, 435, p. 49.

Nourhène BEN HAMOUDA et **Seynabou FALL NDAO**, stagiaires à la Société Chimique de France dans le cadre de leur formation en Master 1 de chimie.

Séverine BLÉNEAU-SERDEL, rédactrice en chef adjointe à *L'Actualité Chimique**.

* bleneau@lactualitechimique.org

Quoi de neuf depuis la calorimétrie de Lavoisier et de Berthelot ?

Résumé Après avoir rappelé l'apport de Lavoisier et Laplace – le premier calorimètre jamais construit et utilisé – et celui de Berthelot – l'exploitation intensive, entre autres, de la calorimétrie de combustion à la bombe, sur laquelle sont donnés ici quelques éléments –, cet article souligne la polyvalence de la calorimétrie différentielle à fluxmètre thermique introduite par Tian et Calvet. L'application de la calorimétrie à deux types de mesures de rayonnement est évoquée : la dosimétrie du rayonnement dans les réacteurs nucléaires et la mesure d'énergie de rayonnements cosmiques. Une classification simple et pédagogique des calorimètres est aussi proposée.

Mots-clés **Définition de la calorimétrie, bombe calorimétrique, calorimétrie quasi adiabatique, calorimétrie à fluxmètre thermique, classification des calorimètres.**

Abstract **What's new since Lavoisier and Berthelot's calorimetry?**

After reminding the part played by Lavoisier and Laplace – the first calorimeter ever built and used – and also by Berthelot – smart and intensive use of bomb calorimetry, about which some information is provided –, the author stresses the versatility of the heat-flowmeter differential calorimetry introduced by Tian and Calvet. Reference is made to the application of calorimetry to the study of radiations: dosimetry in nuclear reactors and also energy measurement of cosmic radiations. A simple and pedagogical classification of calorimeters is also proposed.

Keywords **Definition of calorimetry, calorimetric bomb, quasi-adiabatic calorimetry, heat-flowmeter calorimetry, classification of calorimeters.**

Lavoisier et Berthelot : deux grands noms de la chimie, que nous associons inmanquablement, en France, à la calorimétrie.

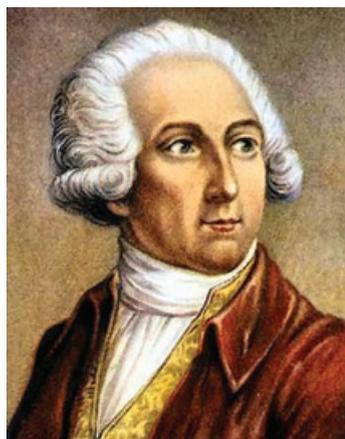


Figure 1 - Antoine Lavoisier (1743-1794).

Antoine Lavoisier (figure 1) est en effet l'inventeur du mot « calorimètre », à propos duquel il s'excusait qu'il ait une racine grecque associée à une racine latine [1]. Mais surtout, il est, avec Pierre-Simon Laplace, le concepteur et l'utilisateur du calorimètre à glace que nous connaissons tous par les belles planches réalisées par son épouse, Marie-Anne Paulze, que l'on retrouve au premier plan du célèbre tableau de David, dont elle avait été

l'élève. Ce tout premier calorimètre (figure 2) était remarquable par au moins trois aspects. Tout d'abord, la glace se répartissait entre deux récipients concentriques avec deux fonctions différentes : le récipient extérieur servait de thermostat et d'écran contre les perturbations thermiques extérieures, alors que seul le récipient intérieur, qui entourait la cellule d'expérience, servait à la mesure de la chaleur produite par l'expérience. Ensuite, ce calorimètre tirait parti de la précision de l'un des meilleurs instruments de mesure de l'époque, la balance. Enfin, il démontrait, justement avec cette balance, que les notions de chaleur et de température pouvaient être séparées (ce qui même aujourd'hui n'est pas évident pour tous !), puisque cet instrument mesurait la chaleur sans aucune mesure de température.

Quant à Marcellin Berthelot (figure 3), nous associons spontanément son nom à la « bombe calorimétrique » pour les études de combustion – même si nous savons aujourd'hui que cette bombe a été inventée par Paul Vieille (devenu

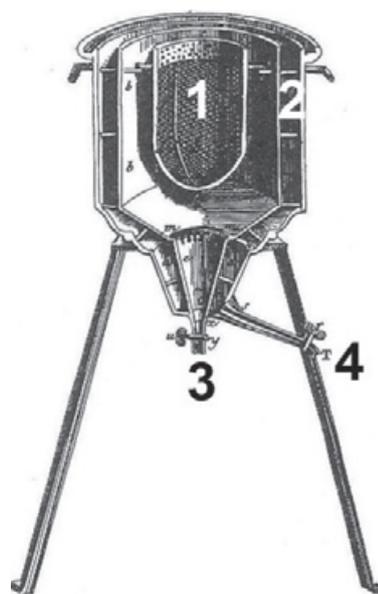


Figure 2 - Calorimètre à changement de phase de Lavoisier et Laplace. Le système étudié est placé en 1. On pèse l'eau de fusion récoltée en 3. Celle qui sort en 4 provient de l'écran de glace de protection (2) et n'est pas pesée.

lui aussi académicien) dans ce qui a été ensuite appelé Laboratoire Central des Poudres [2] –, ainsi qu'au calorimètre à eau quasi adiabatique (figure 4) que nous appelons en France « calorimètre de Berthelot », mais que les Anglo-Saxons appellent plutôt « calorimètre de Thomsen », ou que le thermochimiste polonais Swietoslawski appelait simplement « calorimètre ordinaire » ; en effet, plusieurs décades avant Berthelot, il était utilisé par Favre et Silbermann, Thomsen, Regnault ou Hess. En réalité, le mérite de Berthelot, qui était un expérimentateur habile et imaginatif, est d'avoir fait un excellent usage de ces deux instruments et d'avoir attiré de nombreux collaborateurs ou élèves qu'il a fort bien guidés, en ajoutant les dispositifs ingénieux nécessaires pour des mesures particulières. Il est ainsi à l'origine de très nombreux

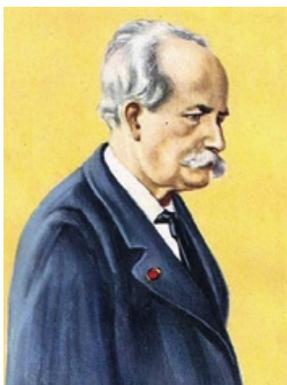


Figure 3 - Marcellin Berthelot (1827-1907).

résultats expérimentaux, non seulement en calorimétrie de combustion, mais aussi en calorimétrie de mélange, de dissolution, de vaporisation, de détermination de la capacité calorifique... La quantité et la qualité de ces résultats sont impressionnantes. C'est ainsi que la célèbre « circulaire 500 » du National Bureau of Standards qui donnait en 1952 la première compilation exhaustive et critique de propriétés de thermodynamique chimique ne se référait pas à moins de 223 publications dont Berthelot était auteur ou co-auteur ! Berthelot,

qui avait une carrière à la fois scientifique (professeur au Collège de France, membre de sept académies en France et à l'étranger, auteur de 1 200 brevets) et publique (sénateur inamovible, deux fois ministre), était encensé par ses pairs et considéré comme l'un des plus grands chimistes au tournant des XIX^e et XX^e siècles, au point qu'à sa mort, en 1907, il fut inhumé au Panthéon (avec son épouse décédée quelques heures plus tôt), tandis qu'en vue de célébrer le centenaire de sa naissance en 1927, une souscription nationale mais aussi internationale fut ouverte pour construire ce qui est toujours aujourd'hui la Maison de la Chimie.

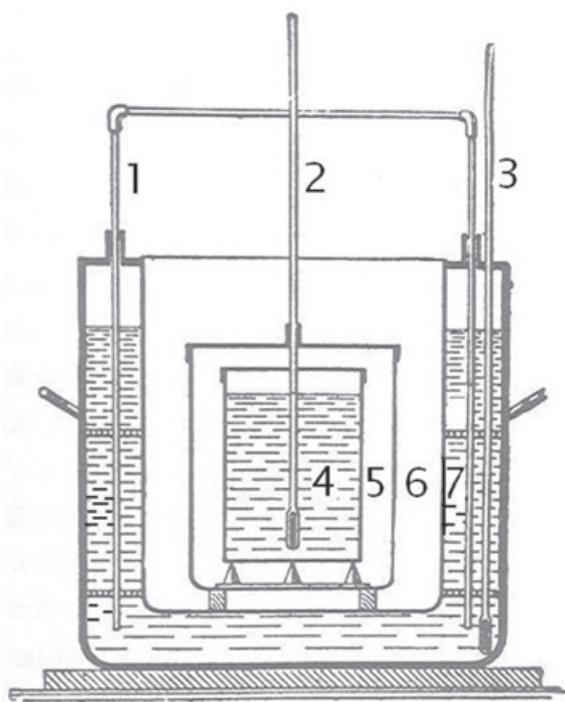


Figure 4 - Calorimètre quasi adiabatique à eau. Les lames d'air (5 et 6) fournissent l'isolation thermique du seau calorimétrique (4). L'agitateur à mouvement vertical (1) égalise la température de l'enceinte thermostatique. Les thermomètres (2 et 3) mesurent les températures du seau calorimétrique et du thermostat.

Pour beaucoup d'entre nous, ces deux noms associés à la calorimétrie lui donnent un caractère sans aucun doute historique, mais parfois aussi vieillot : le calorimètre de Berthelot, longtemps utilisé dans les travaux pratiques de thermodynamique, apparaissait souvent comme un équipement d'un autre âge, avec son petit « seau calorimétrique » et son isolation en feutre de laine. Il faut aussi reconnaître que la littérature concernant

Encadré 1

Comment définir la calorimétrie ?

Lavoisier, créateur du terme « calorimètre », le définissait comme un « appareil relatif à la mesure du calorique », c'est-à-dire de la chaleur. Malheureusement, le terme chaleur a chez les scientifiques des significations variées. Si calorimétristes et thermiciens considèrent volontiers que la chaleur peut s'emmagasiner (comme dans un calorimètre adiabatique ou dans un poêle à accumulation de chaleur), une majorité de physico-chimistes et de thermodynamiciens n'appellent chaleur que l'énergie thermique en cours de transfert, ce qui s'accorde bien avec l'expression du premier principe de la thermodynamique. D'autres considèrent que la chaleur ne peut pas se transmettre par rayonnement, et certains enfin ne lui reconnaissent même pas la qualité d'une grandeur physique mais seulement celle d'un processus. Étant donné ce manque d'accord sur la définition de la chaleur, il nous semble préférable d'éviter ce terme dans la définition de la calorimétrie, en précisant simplement que « la calorimétrie est la mesure de l'énergie thermique produite ou absorbée par le système étudié. »

la calorimétrie est loin d'utiliser une nomenclature homogène, et que même le concept de chaleur – dont on s'attend à ce qu'il soit fondamental en calorimétrie – recouvre des réalités très différentes d'un scientifique à l'autre (voir encadré 1), ce qui ne facilite pas l'enseignement de la calorimétrie.

Nous savons pourtant que la production ou l'absorption d'énergie thermique associée à la grande majorité des transformations physiques, chimiques ou biologiques fait de cette mesure d'énergie une manière presque universelle de suivre ces phénomènes et de les quantifier. C'est ce qui a conduit à une amélioration et à une modernisation constante, depuis un siècle, de la calorimétrie et de ses modes d'application (voir encadré 2).

C'est l'avènement de la **calorimétrie à fluxmètre thermique**, introduite par Albert Tian (figure 5) à Marseille dans les années 1920-1925, puis rendue différentielle et améliorée par son élève Édouard Calvet (figure 5) dans les années 1950-1965, qui, selon l'expression cycliste, a permis un véritable « changement de braquet » dans l'exploitation de la calorimétrie [3] (voir encadré 3 p. 18). Ce dernier type de calorimétrie a en effet repoussé de plusieurs ordres de grandeur la *sensibilité* et la *stabilité* à long terme des appareils d'usage commode.



Figure 5 - Albert Tian (1880-1972) (à gauche) et Édouard Calvet (1895-1966), physico-chimistes à l'origine de la microcalorimétrie à fluxmètre thermique.

Encadré 2

Les grandes familles de calorimètres

Schématiquement, un calorimètre comporte toujours d'une part le système étudié (qu'on appellera l'échantillon, en bon contact thermique avec son contenant), et d'autre part une enceinte thermostatique qui l'entoure plus ou moins complètement. Entre les deux, les échanges thermiques sont soit défavorisés (calorimètres *adiabatiques*, constituant les deux premières familles ci-dessous), ou au contraire favorisés (calorimètres *diathermes*, constituant les deux familles suivantes). Dans une présentation didactique et simple cela conduit à distinguer cinq familles principales :

- Les **calorimètres adiabatiques vrais**, où, en vue d'annuler presque complètement les échanges thermiques entre échantillon et enceinte thermostatique, la température de cette dernière est asservie à celle de l'échantillon. On mesure la variation de température de l'échantillon. Exemple : calorimètre de mesure de C_p à basse et très basse température.

- Les **calorimètres quasi adiabatiques**, où seule une isolation thermique est utilisée pour limiter les échanges thermiques entre échantillon et enceinte thermostatique. Comme pour les adiabatiques vrais, on mesure la variation de température de l'échantillon, mais on doit la corriger par une évaluation des échanges thermiques résiduels. Exemples : calorimètre quasi adiabatique à eau de la figure 4, calorimètre à vase Dewar.

- Les **calorimètres à fluxmètre thermique**, où, au contraire des précédents, on favorise l'échange thermique entre échantillon et enceinte thermostatique, tout en mesurant la fraction (habituellement importante) qui traverse le fluxmètre qui les relie. Exemple : microcalorimètre Tian-Calvet de la figure 6.

- Les **calorimètres à changement de phase**, qui favorisent également l'échange thermique et où la mesure porte sur la quantité de matière ayant subi le changement de phase. Exemple : calorimètres à glace de Lavoisier et Laplace de la figure 2, ou encore de Bunsen.

- Enfin, les **calorimètres à compensation de puissance**, où l'effet thermique produit par le phénomène étudié est en permanence annulé *in situ* (au niveau même de l'échantillon), le plus souvent par effet Joule, mais aussi par effet Peltier ou pneumatique (en profitant de l'échauffement ou du refroidissement obtenu par compression ou décompression d'un gaz). La compensation de puissance peut s'appliquer à tout calorimètre différentiel des familles précédentes. Elle prime alors dans la description du calorimètre car c'est sur elle que repose la mesure. Exemple : calorimètre différentiel à balayage et à compensation de puissance.

Certains calorimètres, comme les « **calorimètres de réaction** » utilisés en génie des procédés, peuvent passer d'une famille à l'autre, selon le mode opératoire adopté : nous les appelons « hybrides ». D'autres enfin, appelés « **calorimètres par consommation d'oxygène** », utilisés dans les études d'incendie, évaluent de manière indirecte l'énergie thermique produite, et pour cette raison, sortent du cadre des familles ci-dessus.



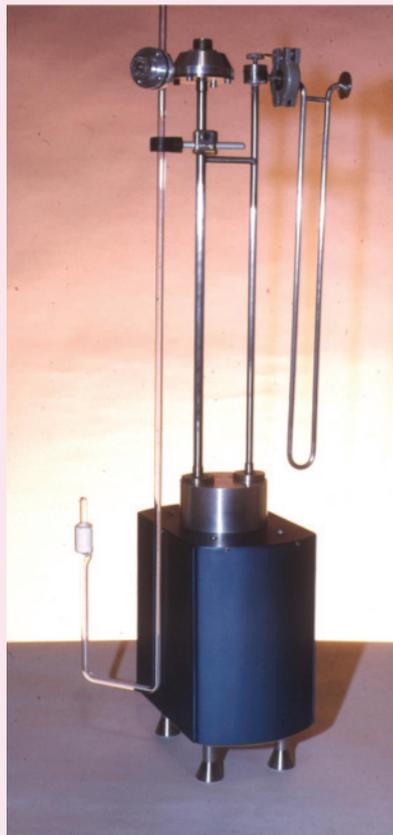
Figure 6 - Microcalorimètre à fluxmètre thermique du type Tian-Calvet. Cette maquette ouverte laisse voir, sous le cône équirépartiteur de température (1), le cylindre central (2) du thermostat contenant les thermopiles (3 et 4) (deux autres se trouvant derrière) avec environ un millier de jonctions chromel-alumel chacune.

On pouvait désormais mesurer la « microcalorie », à l'origine du terme « microcalorimètre » (dont l'emploi est moins systématique maintenant que ce type de calorimétrie est très répandu), et poursuivre des mesures sur plusieurs semaines ou même plusieurs mois : corrosion de métaux, développement de souches bactériennes, rayonnement dans les réacteurs nucléaires... On pouvait aussi effectuer des mesures en *système ouvert*, avec introduction de réactifs gazeux, liquides ou même solides. Or ceci était très difficile avec les calorimètres adiabatiques, également capables de bonnes performances, mais où la nécessité d'isoler thermiquement le mieux possible l'échantillon recommandait d'éviter toute tubulure d'introduction de réactif ou d'extraction de produit.

Enfin, dès le début des années 1970, on pouvait couvrir un domaine de température allant de 77 à 1 500 K (les calorimètres adiabatiques étant, eux, plutôt adaptés aux températures entre 0 et 300 K). Étant donc la plus polyvalente, cette calorimétrie différentielle à fluxmètre thermique, selon le principe Tian-Calvet (figure 6), est aujourd'hui la plus utilisée [4]. C'est à l'issue du premier Congrès international de microcalorimétrie qu'il organisait à Marseille en 1965 qu'Édouard Calvet proposait la création de ce qui est devenu l'Association française de calorimétrie et d'analyse thermique (AFCAT), toujours très vivante⁽¹⁾.

Dans le même temps se développait l'**analyse thermique des matériaux**, c'est-à-dire l'enregistrement d'une propriété physique d'un matériau en fonction de sa température. Parmi d'autres propriétés physiques (masse, longueur, quantité de gaz émis...), se trouve bien sûr l'énergie thermique échangée par l'échantillon. À cette intersection entre la calorimétrie

La tradition marseillaise de calorimétrie



Microcalorimètre d'adsorption gazeuse à 77 et 87 K, en dehors de son cryostat. Il contient deux thermopiles de mille thermocouples chacune, est rempli d'hélium gazeux, et l'ampoule porte-échantillon (visible ici à côté) est introduite dans l'une des deux thermopiles par une ouverture inférieure.

La tradition de calorimétrie à Marseille (sur laquelle on trouve beaucoup d'éléments dans la référence [2]) a commencé avec la nomination, en 1854, de son premier professeur de chimie générale, **Pierre-Antoine Favre**. Élève de Jean-Baptiste Dumas, il effectuait déjà depuis douze ans, avec Jean-Thiébault Silbermann, d'importants travaux en calorimétrie de combustion au Conservatoire Royal des Arts et Métiers à Paris. Il améliorait avec du duvet d'oie l'isolation de son calorimètre à eau quasi adiabatique, ce que fit à nouveau Berthelot une vingtaine d'années plus tard, dans ses premières expériences de calorimétrie. Mais il utilisait aussi un calorimètre plus original basé sur le principe du thermomètre à mercure : un doigt de gant contenant l'échantillon entrant sur le côté d'un ballon d'un demi-litre, rempli de mercure et prolongé par un capillaire sur lequel on pouvait suivre l'expansion du mercure sous l'effet de la chaleur. Il l'appelait aussi le « thermomètre à calories ». C'est avec ce calorimètre qu'il poursuivit, après son arrivée à Marseille, les premiers travaux jamais publiés en calorimétrie d'adsorption gazeuse, avec l'objectif d'étudier le « mouillage des solides par les gaz », c'est-à-dire l'adsorption physique des gaz [6].

Au XX^e siècle, ce sont Tian puis Calvet qui ont repris (et brandi très haut !) le flambeau de la calorimétrie. **Albert Tian** inventa en effet le microcalorimètre à thermopile et à compensation par effet Peltier, pour le développement duquel il obtint en 1926 une importante subvention de l'Académie des sciences. Son élève **Édouard Calvet** perfectionna l'appareil en lui ajoutant notamment le montage différentiel et obtint la création à Marseille d'un laboratoire propre du CNRS, le Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie (CTM). Les possibilités offertes par le microcalorimètre Tian-Calvet aux études de thermochimie, de métallurgie, de microbiologie ou encore d'adsorption et de matériaux nanoporeux ont alors été exploitées aussi bien au CTM (sous les directions successives d'Édouard Calvet, Marc Laffitte, Jean-Claude Mathieu et Jean Rouquerol) que dans d'autres laboratoires de la Faculté des sciences (Henri Tachoire, Jean-Paul Bros), de la Faculté de pharmacie (Jean-Claude Sari) ou du CNRS (Jean-Pierre Bélaich).

Cette approche est très vivante aujourd'hui au MADIREL (Renaud Denoyel, Philip Llewellyn, Isabelle Beurroies), où fonctionne un parc important de microcalorimètres dont par exemple les deux seuls au monde capables de mesures de microcalorimétrie d'adsorption gazeuse isotherme à 77 ou 87 K (voir figure)... dans la droite ligne de la tradition lancée par Pierre-Antoine Favre un siècle et demi plus tôt.

Bien entendu, pendant le même temps, la microcalorimétrie a essaimé et s'est développée dans de nombreux laboratoires en France (et à l'étranger), comme l'illustre la variété de provenance des auteurs de ce dossier.

et l'analyse thermique se trouve l'**analyse calorimétrique différentielle** (ACD), appelée en anglais « differential scanning calorimetry » (**DSC**) et donc souvent aussi en français calorimétrie différentielle à balayage. La mesure d'énergie thermique y est faite soit par un fluxmètre thermique, selon le principe Tian-Calvet, soit par compensation de puissance, essentiellement par effet Joule. Aujourd'hui très au point [5], ce type de calorimétrie permet des mesures rapides et, comme on le verra plus loin, est très utilisé pour obtenir une information sur la cinétique des réactions en fonction de la température (vieillesse de principes actifs en pharmacie, d'aliments, de polymères, études de sécurité chimique...) ou sur la température des changements de phase et l'énergie mise en jeu (stockage de l'énergie).

Les articles qui constituent ce dossier abordent beaucoup d'applications actuelles de la calorimétrie, mais pas toutes. On aurait pu en effet y ajouter la mesure des **énergies de combustion** que nous avons introduite avec le nom de Berthelot. Cette dernière application est aujourd'hui très commune pour évaluer le pouvoir calorifique de toutes sortes de combustibles, y compris de déchets, et pour fixer le prix ou la

composition de ceux dont le pouvoir calorifique est garanti, comme le gaz de ville. La technique la plus répandue est celle de la bombe dite « de Berthelot », placée dans un calorimètre à eau, adiabatique ou quasi adiabatique, mais on utilise aussi la technique de la flamme continue, avec un échangeur permettant à une masse ou à un flux d'eau de récupérer la chaleur évacuée par les gaz de combustion. À l'opposé de ces estimations de routine, il existe aussi des mesures d'énergie de combustion de très grande exactitude, que seuls effectuent un très petit nombre de laboratoires universitaires dans le monde, ayant pour objectif la détermination des énergies de liaison dans les molécules nouvelles, notamment lorsqu'elles se prêtent à plusieurs conformations. Pour gagner un ordre de grandeur dans l'exactitude (car les différences d'énergie entre deux conformations sont faibles devant les énergies de combustion), ces laboratoires utilisent une « bombe tournante ». Celle-ci permet de mettre en solution tout résidu solide de la combustion qui se déposerait sur la paroi afin d'obtenir l'état final bien défini nécessaire à un calcul exact de thermodynamique. L'inexactitude relative peut alors descendre à quelques dix-millièmes et fait de cette technique l'un des fleurons de la thermodynamique expérimentale.



Figure 7 - Calorimètre ATLAS du CERN en cours de construction (à gauche) et avec sa couronne de « tuiles scintillatrices » (à droite). ATLAS Experiment © 2016 CERN.

On aurait pu aussi ajouter la **mesure des rayonnements α , β et γ** dans les réacteurs nucléaires à l'aide de différents absorbeurs (plomb, graphite, béryllium...) placés dans des piles thermoélectriques Tian-Calvet : ces « dosimètres Calvet » ont été systématiquement introduits à la fin des années 1960 dans les réacteurs nucléaires construits aussi bien en France qu'en Union soviétique et la robustesse de ces thermopiles a permis de les maintenir en service jusqu'à maintenant. Il n'a été nécessaire que de changer périodiquement le système de lecture et d'enregistrement (qui reste extérieur au réacteur), au fur et à mesure des progrès de l'électronique puis de l'informatique.

Enfin, pour illustrer la modernité de la calorimétrie, on aurait pu ajouter la **mesure d'énergie de rayonnements cosmiques** (notamment les bosons à masse élevée de Brout-Englert-Higgs) par le calorimètre Atlas de 46 mètres de long, 25 mètres de diamètre et 7 000 tonnes (le poids de la tour Eiffel) installé en 2004 au CERN à Genève à 100 mètres sous terre (figure 7). Les premières mesures ont été effectuées en 2007, et dès 2013, François Englert et Peter Higgs se partageaient le prix Nobel de physique...

(1) www.afcat.net

[1] Lavoisier A., *Traité élémentaire de chimie*, tome 1, Cuchet, Paris, **1789**, p. 285.

[2] Médard L., Tachoire H., *Histoire de la Thermochimie*, Publications de l'Université de Provence, **1994**, p. 209-211.

[3] Legendre B., Grenet J., Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), in *Analyse et Caractérisation, Techniques de l'Ingénieur*, **2010**, article P 1205.

[4] Calvet E., Prat H., *Récents progrès en microcalorimétrie*, Dunod, **1958**.

[5] Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Denoyel R., Calorimétrie : principes, appareils et utilisations, in *Analyse et Caractérisation, Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, article P 1202.

[6] Favre P.A., Recherches thermiques sur la condensation des gaz par les corps solides, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, tome 1, **1874**, p. 209.

Jean ROUQUEROL*,
 directeur de recherche émérite au MADIREL (UMR 7246,
 CNRS/Aix-Marseille Université).

*jean.rouquerol@orange.fr

ribori.
 INSTRUMENTATION

La Vraie Alternative



* Analyse thermique

* Calorimétrie

* Générateur de gaz

* Couplage TG/GC-MS

* Four/étuve de laboratoire

* Balance de laboratoire



www.ribori-instrumentation.com

Glossaire

Ce glossaire reprend l'essentiel des termes relatifs à la calorimétrie que vous rencontrerez dans les articles de ce dossier. Son auteur, Jean Rouquerol (jeanrouquerol@orange.fr), est à votre disposition pour plus d'informations.

- **Analyse calorimétrique différentielle (ACD)** : technique d'analyse thermique où la différence d'effet thermique entre l'échantillon et une référence est enregistrée en fonction de la température.

- **Bombe calorimétrique** : porte-échantillon en acier, habituellement cylindrique, muni d'un fil de mise à feu intérieure par effet Joule et fermé par un bouchon fileté étanche, capable de supporter une combustion explosive en présence de 30 bar d'oxygène.

- **Calorimètre** : appareil de mesure de l'énergie thermique produite ou absorbée par le système étudié.

- **Calorimètre à changement de phase** : calorimètre où l'enceinte thermostatique est le siège d'un équilibre isotherme entre phases (par exemple eau-glace) et où la chaleur échangée avec l'échantillon est mesurée par la quantité de matière ayant changé de phase. Archétypes : calorimètres à glace de Lavoisier-Laplace, puis de Bunsen.

- **Calorimètre à compensation de puissance** : calorimètre où l'effet thermique est en permanence annulé au niveau même de l'échantillon (par effet Joule ou Peltier, par compression ou décompression d'un gaz, par rayonnement...).

- **Calorimètre à cône** (de « cone calorimeter ») : calorimètre par consommation d'oxygène utilisant une hotte (ou cône) pour aspirer les gaz de combustion soumis à l'analyse.

- **Calorimètre adiabatique** : calorimètre où, à l'inverse du calorimètre diatherme, on cherche à *supprimer tout échange de chaleur* entre l'échantillon et l'enceinte thermostatique. Sous-catégories : adiabatiques vrais et quasi adiabatiques.

- **Calorimètre adiabatique vrai** : calorimètre où la température de l'enceinte thermostatique est asservie à celle de l'échantillon pour annuler gradient de température et échange de chaleur.

- **Calorimètre à fluxmètre thermique** : calorimètre où l'effet thermique étudié est mesuré par un fluxmètre thermique installé entre l'échantillon et l'enceinte thermostatique. Archétype : le microcalorimètre Tian-Calvet. Parfois appelé « calorimètre à flux de chaleur ».

- **Calorimètre de réaction** : réacteur chimique, habituellement en verre, équipé d'une double enveloppe et fonctionnant comme calorimètre hybride : à volonté, soit comme calorimètre adiabatique vrai, soit comme calorimètre à fluxmètre thermique.

- **Calorimètre diatherme** : calorimètre où, à l'inverse du calorimètre adiabatique, on cherche à *favoriser l'échange de chaleur* entre l'échantillon et l'enceinte thermostatique. Sous-catégories : calorimètres à fluxmètre thermique, à changement de phase.

- **Calorimètre isopéribolique** : voir calorimètre quasi adiabatique.

- **Calorimètre par consommation d'oxygène** : appareil

permettant d'estimer indirectement la chaleur dissipée, à partir de la quantité d'oxygène consommée.

- **Calorimètre quasi adiabatique**, ou calorimètre isopéribolique : calorimètre où l'échange de chaleur entre l'échantillon et l'enceinte thermostatique est minimisé uniquement par une isolation thermique. Type particulier : calorimètre à eau (synonymes : calorimètre de Berthelot ou de Thomsen, calorimètre ordinaire).

- **Calorimétrie à flux de liquide** : expérience de calorimétrie où un flux de liquide traverse en permanence la cellule contenant l'échantillon. Le terme de « calorimétrie à flux » doit être évité puisqu'il ne précise pas s'il s'agit de calorimétrie à flux de chaleur, c'est-à-dire à fluxmètre thermique, ou de calorimètre à flux de liquide.

- **Calorimétrie différentielle à balayage** : synonyme d'analyse calorimétrique différentielle

- **Chaleur** : terme sur la définition duquel n'existe pas de consensus (voir encadré 1 sur la définition de la calorimétrie dans l'introduction au dossier p. 16). Toutefois, pour une majorité de physico-chimistes et de thermodynamiciens, il désigne l'énergie thermique en cours de transfert par conduction, convection ou rayonnement. C'est le sens qui est retenu dans la suite de ce dossier.

- **DSC** : acronyme de « **differential scanning calorimetry** ». Équivalents français : analyse calorimétrique différentielle (ACD) ou calorimétrie différentielle à balayage.

- **Effet Peltier** : se manifeste lors du passage d'un courant continu dans un thermocouple ; l'une des soudures se refroidit tandis que l'autre s'échauffe.

- **ITC** : acronyme de « **isothermal titration calorimetry** ». En français : « titration calorimétrique isotherme ».

- **Microcalorimètre** : calorimètre capable en principe de détecter une énergie thermique de 1 μJ .

- **Microcalorimétrie** : mesure des faibles effets thermiques ; en pratique, puissances inférieures à 10 mW et énergies inférieures à 100 mJ.

- **Nanocalorimètre** : calorimètre capable de détecter le nanojoule avec un échantillon de quelques dizaines de nanogrammes. Habituellement conçu pour des vitesses de chauffe pouvant atteindre 10^6 K s^{-1} (« ultra-fast nanocalorimeter »).

- **Thermopile** : assemblage de thermocouples montés électriquement en série (pour additionner les tensions électriques) mais thermiquement en parallèle (pour drainer efficacement la chaleur). Archétype : la thermopile Tian-Calvet.

- **Titration calorimétrique isotherme** : expérience de titration isotherme faisant l'objet d'une mesure calorimétrique permanente (avec un calorimètre à fluxmètre thermique ou à compensation de puissance).

- **Transitiométrie** : expérience de calorimétrie pendant laquelle sont mesurés simultanément l'énergie thermique échangée par l'échantillon, sa température, la pression qui lui est imposée et son volume. L'une de ces trois dernières variables est maintenue constante pendant que les deux autres varient.

La calorimétrie et l'énergie

Résumé Cet article présente le rôle, souvent déterminant, joué par la calorimétrie dans des études actuelles sur l'énergie. Il montre l'intérêt de l'analyse calorimétrique différentielle et de la transitionométrie dans l'étude de stabilité des fluides pétroliers, avec l'objectif d'éviter les précipitations d'asphaltènes, la formation d'hydrates de gaz ou celle d'émulsions dans les colonnes de puits comme dans les oléoducs. Le rôle de la calorimétrie dans la sélection de systèmes capables d'emmagasiner l'énergie thermique (notamment pour l'habitat, dans un cycle diurne ou inter-saisonnier) est aussi abordé et se comprend aisément. Enfin est présentée l'étude, moins connue, de l'emmagasinement d'énergie mécanique dans des systèmes qui, grâce à la répulsion entre un liquide et un matériau nanoporeux lyophobic, sont utilisables comme ressorts ou comme amortisseurs d'encombrement réduit.

Mots-clés **Précipitation des asphaltènes, stabilité des hydrates de gaz, émulsions pétrolières, stockage de l'énergie thermique, chaleur latente ou sensible, stockage de l'énergie mécanique, systèmes nanoporeux lyophobes, calorimétrie.**

Abstract **Calorimetry and energy: study of petroleum fluids and storage of thermal or mechanical energy**
This paper shows the prominent part played by calorimetry in on-going studies related with energy. It stresses the interest of differential scanning calorimetry and transitionometry for studying the stability of petroleum fluids, in order to avoid, in the pipes of wells and pipelines, either asphaltenes or gas hydrates precipitation, or still formation of emulsions. The role of calorimetry for selecting systems able to store thermal energy (especially for housing, with a diurnal or interseasonal cycle) is also examined and easily justified. The case of interfacial storage of mechanical energy by nanoporous lyophobic systems, in view of developing compact springs or dampers, is also examined.

Keywords **Asphaltene precipitation, gas hydrates stability, petroleum emulsions, thermal energy storage, latent or sensible heat, mechanical energy storage, lyophobic nanoporous systems, calorimetry.**

On conçoit facilement que la calorimétrie ait un rôle privilégié à jouer dans les études sur l'énergie. La première application, devenue d'usage courant, est celle de la mesure de l'enthalpie de combustion de toutes sortes de combustibles, gazeux, liquides ou solides, en utilisant soit la « bombe calorimétrique » dans un calorimètre à eau, adiabatique ou quasi adiabatique, soit un calorimètre du type de Junker, avec un brûleur continu et un échangeur thermique parcouru par un liquide à contre-courant. Ces mesures sont effectuées de manière routinière par des organismes tels que l'Apave (Association des propriétaires d'appareils à vapeur, consacrée au contrôle de l'équipement industriel en général malgré un nom restrictif résultant de son origine ancienne, en 1867). Elles servent notamment soit à fixer le prix d'un combustible, soit à évaluer la possibilité d'utiliser la combustion de déchets de toutes sortes dans un processus industriel.

Nous avons choisi ici de présenter d'autres applications dans des domaines également très actuels : l'exploitation pétrolière et la maîtrise de l'écoulement des fluides pétroliers ; le stockage de l'énergie thermique, notamment à la faveur d'un changement de phase ; et enfin, moins connu et encore en développement, le stockage de l'énergie mécanique sous la forme d'énergie interfaciale dans des matériaux nanoporeux.

L'étude des fluides pétroliers

L'industrie pétrolière regroupe un très grand nombre d'activités et de métiers, de l'exploration à la distribution, en passant par le forage, la production, le transport, le raffinage, et bien sûr toute l'industrie de la chimie du pétrole (matières plastiques, fibres synthétiques, caoutchouc synthétique, tensioactifs, engrais, pesticides...).

Caractériser des fluides complexes

Un problème majeur rencontré à toutes les étapes de cette industrie est lié à la caractérisation des fluides complexes. Or l'analyse calorimétrique s'avère être un outil très précieux pour l'analyse des pétroles bruts, des gazoles, des bitumes ou même des lubrifiants et des huiles de base, qu'elle permet de reconnaître notamment d'après la position et la forme de leurs pics de vaporisation ou de fusion [1].

Dans le cas des fluides pétroliers complexes, qui sont des mélanges pouvant contenir plusieurs milliers de molécules différentes, la détermination des propriétés thermodynamiques est essentielle pour valider les modèles thermodynamiques et les équations d'état nécessaires pour prédire le comportement de ces fluides sur une large gamme de températures et de pressions. Ces prévisions sont en effet indispensables pour le développement et l'optimisation des différents procédés mis en œuvre, depuis le réservoir pétrolier jusqu'au raffinage et à la pétrochimie.

À titre d'exemple, les capacités calorifiques des coupes lourdes pétrolières dans les conditions de réservoir, c'est-à-dire sous pression, peuvent être facilement déterminées à l'aide d'un calorimètre différentiel à fluxmètre thermique du type Setaram C80 [2]. Cet instrument est tout particulièrement adapté car il peut être équipé de cellules capables de supporter des pressions de plusieurs centaines de bar, représentatives des conditions des réservoirs pétroliers (typiquement entre 50 et 400 bar).

D'autres propriétés thermodynamiques, comme l'expansion thermique, la compressibilité isotherme ou la chaleur spécifique à volume constant, peuvent être mesurées à l'aide d'une autre technique calorimétrique appelée transitionométrie à balayage, qui a été développée par S. Randzio [3]. Le principe

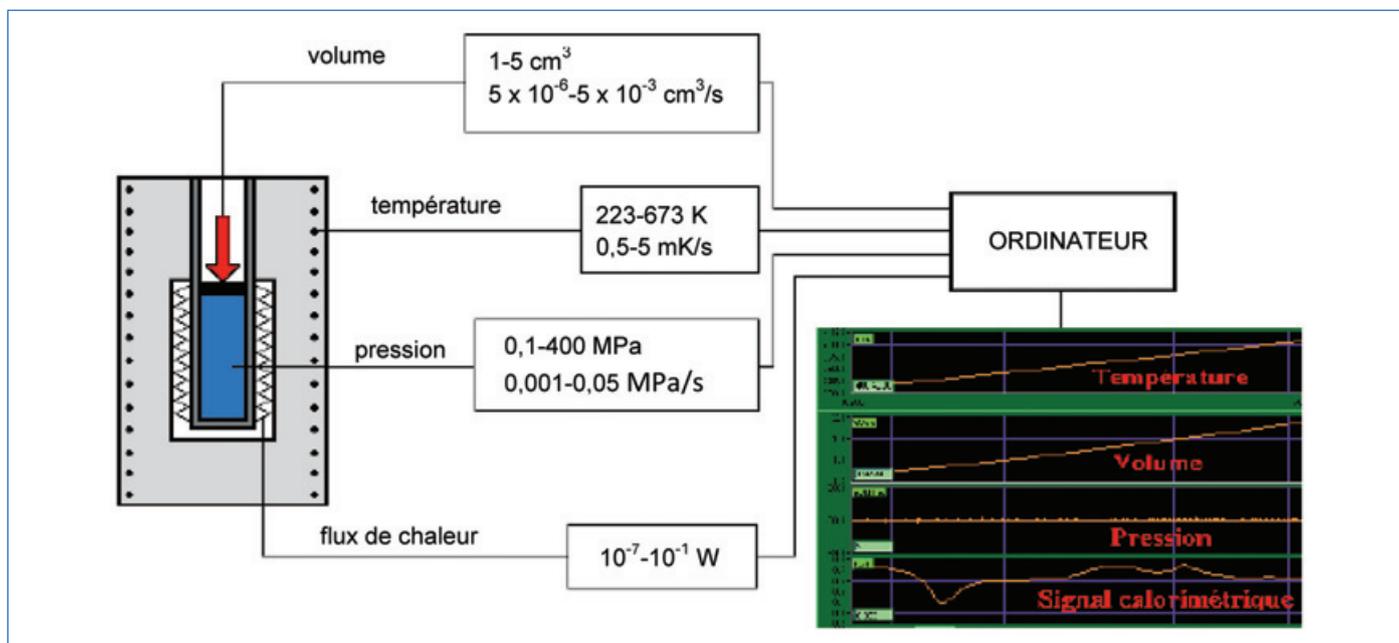


Figure 1 - **Principe du transiomètre.** Il s'agit d'un calorimètre à fluxmètre thermique dans lequel l'échantillon (en bleu) est soumis à une variation soit de température, soit de pression, tandis que sont mesurés en permanence son volume, sa température et sa pression (l'un de ces trois paramètres étant maintenu constant), ainsi que le flux de chaleur résultant. Les enregistrements sur cette figure correspondent au balayage en température, sous pression constante, d'un polymère qui successivement fond (premier pic endothermique, vers le bas), subit une transition vitreuse (inflexion), puis se vaporise et finit par bouillir (signaux endothermiques larges). Le volume augmente régulièrement avec la température. Les plages de mesure et les vitesses de balayage utilisables avec l'appareil sont indiquées dans les encadrés (reproduit de [3]).

de la transiométrie, schématisé dans la *figure 1*, consiste à « balayer » l'une des trois variables thermodynamiques indépendantes (p , V ou T) pendant qu'une autre est maintenue constante. La variation de la variable dépendante et le signal calorimétrique associé sont alors enregistrés simultanément. On peut ainsi déterminer deux dérivées thermodynamiques du système d'intérêt, l'une thermique et l'autre mécanique. Lorsque la variable balayée est la pression, on retrouve l'analyse piézo-thermique proposée par L. Ter-Minassian et P. Pruzan [4].

Éviter les dépôts

Les problèmes récurrents rencontrés en production pétrolière concernent principalement le maintien du débit d'écoulement (« flow assurance »). Il faut pour cela éviter la formation de dépôts, comme ceux dus à la floculation des asphaltènes, à la cristallisation des paraffines ou à la formation des hydrates de gaz. Ces dépôts peuvent en effet provoquer de graves complications opérationnelles, comme des montées de pression et même le bouchage des conduites. Les techniques calorimétriques sont particulièrement utiles pour répondre à ces défis techniques car elles permettent de déterminer avec précision les conditions thermodynamiques favorables à la formation de ces dépôts.

Par exemple, la transiométrie à balayage a pu être utilisée avec succès pour étudier la floculation des asphaltènes dans les conditions de réservoir en utilisant le volume comme variable de balayage. De son côté, la calorimétrie différentielle à balayage – appelée aussi analyse calorimétrique différentielle (ACD), plus connue sous l'acronyme DSC (« differential scanning calorimetry ») – est très utilisée pour l'étude de la cristallisation des paraffines dans les pétroles bruts. Elle permet de déterminer facilement la température d'apparition des paraffines, ou WAT (« wax appearance temperature »).

Par ailleurs, des appareils de DSC sous pression ont été récemment développés pour étudier la formation des hydrates de

gaz dans les fluides pétroliers (fluides de forage ou pétroles bruts) [5]. Les hydrates de gaz sont des clathrates, où un gaz (comme le méthane) est confiné dans un réseau de molécules d'eau disposées en cage. Ils se forment à basse température et haute pression (typiquement à des températures inférieures à quelques degrés Celsius et des pressions supérieures à 50 bar), conditions fréquemment rencontrées en forage ou en production pétrolière, notamment en offshore, et ils peuvent stocker des quantités considérables de gaz à l'origine d'accidents très graves (explosions et/ou incendies) sur les plateformes de forage ou de production. Il est donc particulièrement important de connaître les conditions thermodynamiques de stabilité de ces hydrates. La *figure 2* montre un exemple d'enregistrements calorimétriques obtenus dans le cas de la dissociation d'hydrates de méthane, avec un microcalorimètre Setaram micro DSC VII équipé de cellules haute pression. Avec ce type d'équipement, il est possible de mesurer des températures de dissociation au-dessous de la température ambiante (jusqu'à - 50 °C) et jusqu'à une pression de 400 bar avec tout type de fluide, du plus simple (eau pure) au plus complexe (fluide de forage ou émulsion de pétrole). Ces appareils sont régulièrement utilisés par les compagnies pétrolières pour prédire les conditions de stabilité des hydrates suivant les conditions de forage ou d'exploitation (pression, température), afin de mettre en place des solutions opérationnelles permettant d'empêcher ou de retarder la formation de bouchons d'hydrates (utilisation d'additifs chimiques inhibiteurs thermodynamiques et/ou cinétiques). Notons qu'il est également possible d'étudier la cinétique de formation des hydrates et de tester l'efficacité des additifs anti-hydrates avec les microcalorimètres DSC.

Prévoir la stabilité des émulsions

Une dernière application de la calorimétrie qui mérite d'être mentionnée dans le domaine des fluides pétroliers est celle de la DSC pour caractériser la stabilité des systèmes complexes

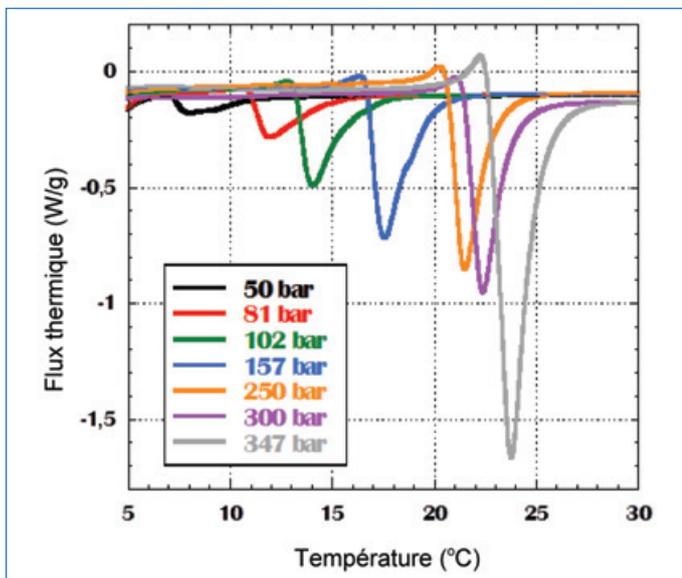


Figure 2 - Enregistrements calorimétriques montrant les pics endothermiques de dissociation d'hydrates de méthane pour différentes pressions dans un fluide de forage. La courbe en bleu, obtenue sous 157 bar, indique que pour un forage offshore à 1 500 m de profondeur d'eau (où la pression qui s'exerce sur le fluide de forage est de l'ordre de 150 bar), un additif inhibiteur est nécessaire si la température est inférieure à 18 °C, car sinon le clathrate précipiterait et pourrait obstruer. Les différentes pressions et températures rencontrées tout au long de la colonne de forage expliquent la nécessité d'un jeu complet de courbes comme celui qui est présenté.

de type émulsion eau-dans-huile [6]. On rencontre en effet ces émulsions à différentes étapes de l'industrie pétrolière, par exemple dans les fluides de forage à base d'huile utilisés pour les forages profonds, mais également dans les effluents extraits des puits de production pétrolière, et encore dans le cas de déversements accidentels de pétrole en mer (marées noires). Les techniques classiques de caractérisation de la taille des gouttelettes dispersées ne sont généralement pas adaptées à l'analyse de ces émulsions, souvent opaques et concentrées, et pouvant contenir en outre des solides et du gaz. L'opacité interdit l'utilisation des techniques fondées sur la diffusion de lumière et la microscopie optique requiert une dilution de l'échantillon qui risque de perturber le système.

L'emploi de la microscopie électronique serait pertinent mais elle est d'un accès délicat. En revanche, l'analyse par DSC, très facile à mettre en œuvre, permet de travailler sur des échantillons réels sans les diluer, et de caractériser ces émulsions par la détermination des températures de cristallisation des gouttelettes d'eau, la température plus probable de cristallisation de la glace étant d'autant plus basse que la goutte est petite. De plus, la DSC permet de distinguer très facilement l'eau libre de l'eau émulsifiée, et de déterminer avec précision la quantité d'eau contenue dans l'échantillon, ainsi que la salinité de la phase aqueuse dispersée. Un exemple d'enregistrement calorimétrique est donné sur la figure 3a dans le cas d'une émulsion eau-dans-pétrole. L'émulsion, relativement polydispense comme le montre la photo obtenue en microscopie électronique à balayage par cryofracture (cryo-MEB, figure 3b), a été analysée par DSC lors d'un cycle de refroidissement (courbe du haut) et réchauffement (courbe du bas). Ce type d'analyse est très utilisé dans l'industrie pétrolière pour caractériser les émulsions eau-dans-pétrole opaques et concentrées et prédire ainsi leur stabilité (plus la taille des gouttes est petite, plus l'émulsion est stable).

Le stockage de l'énergie thermique

Le plan Climat du gouvernement français vise la « neutralité carbone » en 2050, c'est-à-dire un équilibre entre les émissions anthropogéniques de gaz à effet de serre et la capacité des écosystèmes à absorber le carbone. Pour cela, il est nécessaire entre autres de décarboner la production d'énergie en augmentant notamment la part des énergies renouvelables. Néanmoins, l'intermittence des énergies renouvelables rend nécessaire le développement de solutions de stockage de l'énergie. Stocker de l'énergie répond à deux besoins principaux : disposer d'énergie à la fois à l'endroit et au moment où on en a besoin.

La consommation d'énergie pour le chauffage des bâtiments représentait environ 40 % de la consommation totale d'énergie en Europe en 2015, et l'énergie solaire thermique est une solution d'avenir afin de couvrir cette consommation importante. Néanmoins, du fait de l'intermittence de cette

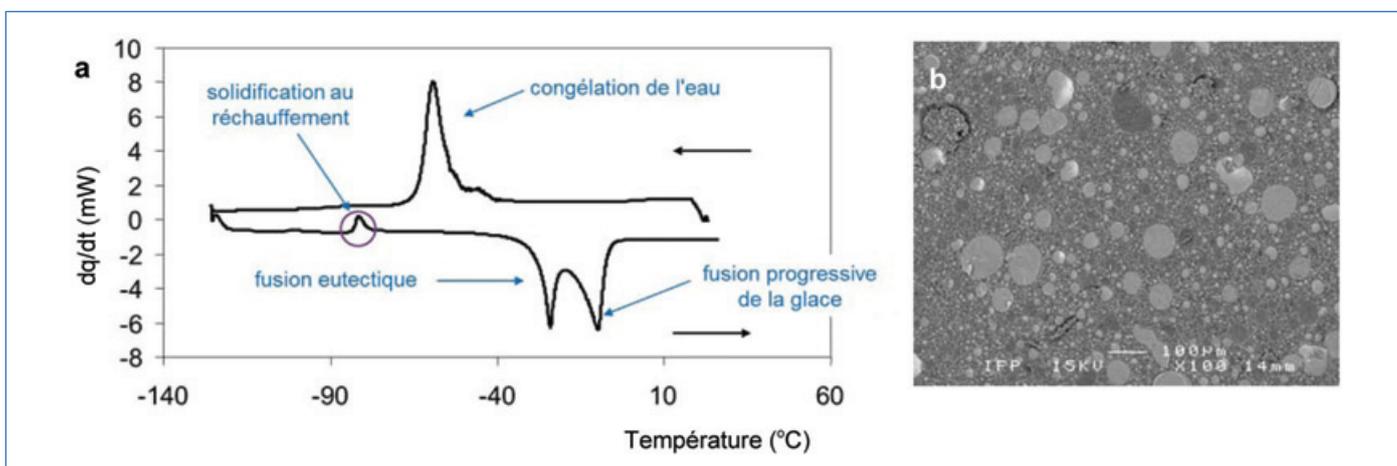


Figure 3 - Analyse d'une émulsion eau-dans-pétrole. a) Enregistrement calorimétrique correspondant à la cristallisation (courbe du haut, de la droite vers la gauche), puis à la fusion (courbe du bas, de la gauche vers la droite) d'une émulsion eau-dans-pétrole ; le signal exothermique (vers le haut) obtenu au refroidissement correspond à la congélation de l'eau. La base très large de ce pic de cristallisation et son petit épaulement indiquent que l'émulsion est polydispense. La température du sommet du pic vers -60 °C indique que la phase aqueuse dispersée est salée. Au réchauffement, le petit signal exothermique correspond à la cristallisation de la phase saline. On observe ensuite deux pics endothermiques : le premier correspond à la fusion eutectique du système eau-sel et le second à la fusion progressive de la glace. L'intégration de ces pics de fusion permet de remonter à la quantité d'eau dispersée dans l'émulsion, tandis que la température de fin de fusion progressive de la glace permet de déterminer la salinité de la phase aqueuse, à partir du diagramme de phase eau-sel. b) Photo de cette émulsion obtenue en analyse Cryo-MEB : on constate que l'émulsion est bien polydispense (la taille des gouttes varie de quelques microns à 100 µm), comme l'indiquait l'analyse DSC.

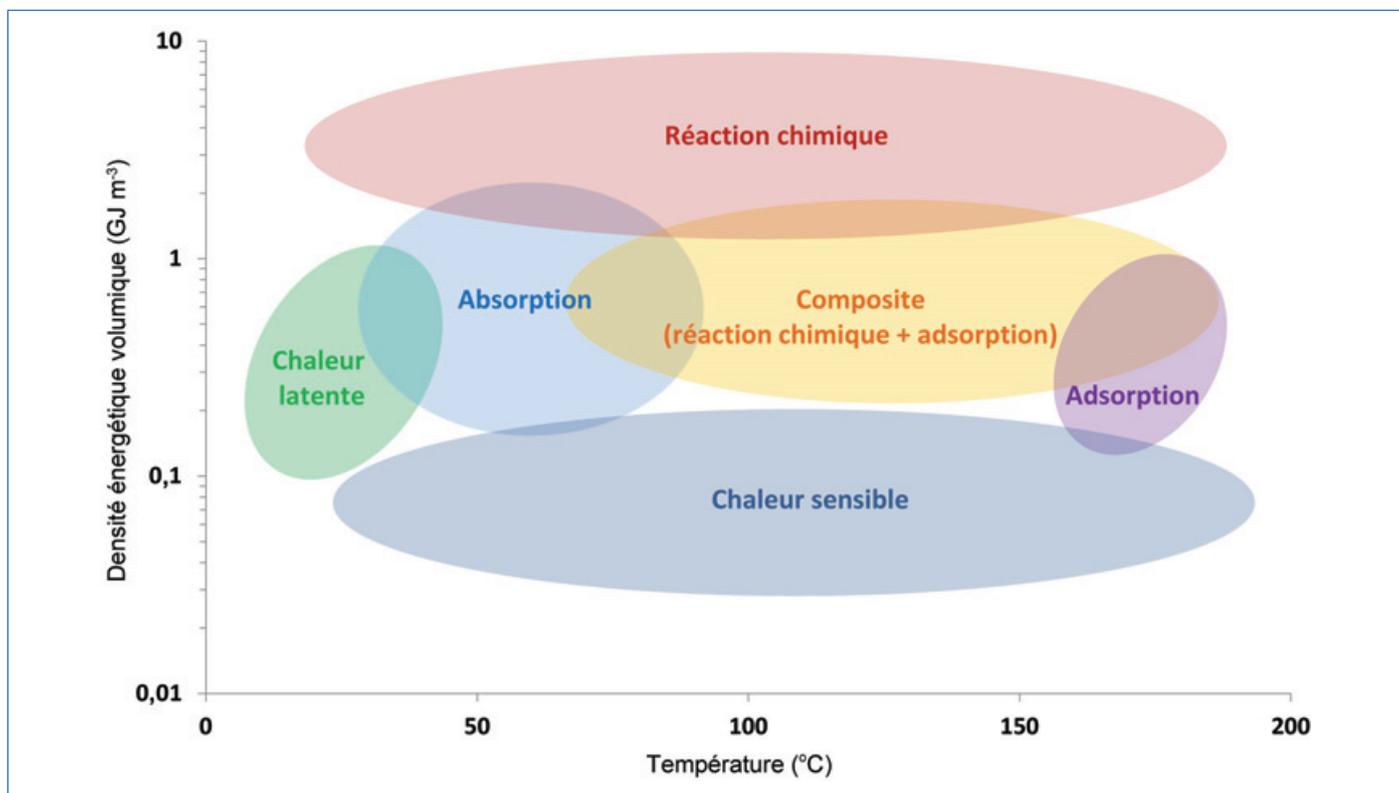


Figure 4 - Densité énergétique volumique de stockage de la chaleur en fonction de la température : par chaleur sensible, par chaleur latente, par adsorption, par absorption, par réaction chimique et par couplage réaction chimique et adsorption (utilisation de composites) (d'après les données de [7-8]).

source d'énergie ainsi que de la difficulté à prévoir sa production, un stockage journalier et un stockage inter-saisonnier sont nécessaires.

La conception du système de stockage d'énergie dépend de plusieurs critères tels que les besoins thermiques du bâtiment, les caractéristiques fonctionnelles de la source de chaleur, le mode de distribution de chaleur, le coût d'investissement, les dimensions de l'installation du système de stockage et l'environnement.

Comme illustré dans la suite de cet article, quel que soit le processus physico-chimique mis en jeu (stockage par chaleur sensible, par chaleur latente, par sorption ou par réaction chimique), la calorimétrie joue bien entendu un rôle primordial dans l'évaluation de l'efficacité d'un tel procédé, non seulement au cours de la première utilisation d'un système, mais aussi au cours des cycles d'utilisation successifs. En effet, elle permet de mesurer, aux températures de travail, l'énergie thermique emmagasinée ou restituée par le système.

Le stockage par *chaleur sensible* consiste à élever la température d'un matériau (liquide ou solide), l'énergie stockable étant le produit de la capacité calorifique, de la masse et de l'élévation de température par rapport à l'ambiante.

Le stockage par *chaleur latente* est une solution qui exploite l'enthalpie de changement de phase (le plus souvent lors de changements d'état solide-liquide). L'énergie est absorbée lors de la fusion du matériau à changement de phase (MCP) et est restituée lors de sa solidification.

Les systèmes de stockage par *sorption* incluent l'adsorption d'un gaz ou d'une vapeur à la surface d'un solide et son absorption dans la masse d'un liquide.

Le stockage d'énergie thermique par *réaction chimique* se fait à l'aide d'une réaction renversable. Par exemple, pendant la charge du système, l'énergie solaire est utilisée pour la décomposition endothermique du solide AB en un solide A

et un gaz B. En période de demande d'énergie, celle-ci est restituée par combinaison du gaz réactif B et du matériau A au travers d'une réaction exothermique.

Plus récemment, des matériaux composites ont été développés en combinant un support structurel (matrice poreuse) et un matériau actif (sel inorganique). L'objectif est d'utiliser au mieux les propriétés d'adsorption de la matrice poreuse et de réaction chimique du sel.

Le volume occupé par le système de stockage est un paramètre de grande importance pratique. On l'exprime habituellement sous la forme inverse de « densité énergétique volumique de stockage », comme cela est porté en ordonnée de la *figure 4*. Cette figure permet d'apprécier les différences de densité énergétique pour les différents processus envisageables (en se limitant à des températures d'utilisation inférieures à 200 °C). On notera que l'échelle utilisée en ordonnée est logarithmique et que les différences de densité énergétique sont donc importantes.

Quelle que soit la méthode de stockage ou le système retenu, les matériaux utilisés jouent un rôle essentiel, leur influence sur le développement du système de stockage étant considérable. Ainsi, il faut tenir compte notamment de la densité énergétique, de la température de fonctionnement, de la vitesse de charge et de décharge, des propriétés thermiques des matériaux, de leur stabilité thermique et mécanique, de leur tenue aux cycles successifs d'utilisation, de leur impact sur l'environnement (ils doivent être non toxiques et non corrosifs) et du coût économique.

La calorimétrie à fluxmètre thermique est particulièrement adaptée puisqu'elle se prête à une variété de montages expérimentaux permettant aussi bien de mesurer la capacité thermique d'un matériau que de suivre un changement de phase, une réaction chimique, l'adsorption physique d'une vapeur ou encore son absorption.

La calorimétrie différentielle à fluxmètre thermique a été ainsi utilisée pour mesurer la densité énergétique de zéolithes pour l'adsorption de vapeur d'eau [9] ou encore celle de 125 sels hydratés afin de déterminer les plus prometteurs pour le stockage par réaction chimique [10]. Les densités énergétiques de plusieurs matériaux composites ont également été mesurées par ce même type de calorimétrie, ce qui a permis de montrer que les composites « zéolite 13X et 21,1 % en masse de $MgSO_4$ » et « zéolite NaY et 23,4 % en masse de $MgSO_4$ » ont des densités énergétiques respectivement supérieures de 15 et 29 % par rapport aux valeurs des zéolithes seules [11], ou que le composite silice-alumine/ $CaCl_2$ est également un candidat potentiellement intéressant pour le stockage inter-saisonnier [12]. La *figure 4* récapitule les valeurs de densité énergétique pour les différents modes de stockage de l'énergie thermique. On y remarque que les systèmes fondés sur la chaleur sensible sont ceux qui demandent le plus grand volume de stockage (ce qui pose souvent problème), mais ce sont aussi les plus économiques puisqu'une simple masse d'eau ou de béton fait l'affaire. Ils donnent leur inertie thermique aux maisons et immeubles « passifs » qui se développent actuellement. Une entreprise hollandaise développe aujourd'hui un stockage d'énergie inter-saisonnier utilisant un réservoir d'eau souterrain de plus de 1 000 m³ et elle assure que son isolation lui permet de perdre moins de 10 % d'énergie thermique en six mois. Dans le stockage par chaleur latente, le choix de la température du changement de phase est important. Par exemple, un enduit intérieur contenant des microbilles de cire fondant à 23 °C a été utilisé pour tempérer une maison : aux heures les plus chaudes de la journée, en fondant, elles évitent à la température de monter, tandis qu'elles retrouvent leur forme solide avec la fraîcheur de la nuit, tout en limitant la variation de température de l'habitation. Il est important qu'un matériau à changement de phase conserve ses performances au cours des cycles successifs, ce qui peut être directement étudié par calorimétrie. C'est ainsi que la stabilité d'un matériau composé de pentaérythritol et d'un alliage de Bi (32 %), Sn (59 %), In (5 %) et Zn (4 %) a été testée par calorimétrie à fluxmètre thermique [13]. On a pu constater qu'après cent cycles, la densité énergétique du composite contenant également 0,1 % d'acier avait baissé de 8 %, tandis que celle du composite à 0,5 % d'acier avait baissé de 15 %. La dégradation en cours d'utilisation d'un autre matériau à changement de phase, le nitrate de sodium (qui fond à 308 °C), a été quantifiée par calorimétrie à compensation de puissance : la dégradation thermique et la corrosion des métaux qui constituent la cuve et les échangeurs de chaleur réduisent partiellement le nitrate en nitrite de sodium, diminuant l'énergie massique du système. Celle-ci, initialement de 177 kJ kg⁻¹, baisse à 150 kJ kg⁻¹ en présence de 6 % molaire de $NaNO_2$ [14].

La calorimétrie, qui permet la sélection et donc l'amélioration et le développement des matériaux et systèmes de stockage de l'énergie thermique, est donc un outil essentiel pour apporter une réponse au problème de l'intermittence de la première énergie renouvelable, l'énergie solaire, et elle participe ainsi à la décarbonation de notre énergie.

Le stockage de l'énergie mécanique

La manière la plus commune d'absorber et de stocker rapidement une énergie mécanique est d'utiliser un ressort métallique. C'est ce qui est fait aujourd'hui, à grande échelle, dans les amortisseurs de voiture et les amortisseurs d'atterrissage

d'avion. Dans ces applications, et surtout dans la seconde, on recherche toujours des solutions capables de réduire le poids et si possible aussi le volume. C'est à cette problématique que répond le « stockage interfacial » de l'énergie mécanique. Il se fonde sur la répulsion naturelle qui existe entre une surface solide et un liquide non mouillant. C'est le cas par exemple entre le mercure et n'importe quelle céramique poreuse : on peut forcer le mercure à rentrer sous pression dans les pores, mais dès qu'on relâche la pression, il ressort, capable de repousser un piston comme le ferait un ressort. L'emmagasinement d'énergie se fait à l'interface mercure-céramique et, sous une pression donnée, est d'autant plus important que l'étendue de cette interface est élevée. L'expérience précédente aurait pu être faite en forçant le mercure à rentrer dans un simple tube (qui aurait présenté une surface interne de quelques cm²), mais elle met en jeu beaucoup plus d'énergie avec une céramique poreuse dont la surface interne est des milliers de fois plus élevée.

Comme le mercure est à la fois coûteux et nocif pour l'environnement, Eroshenko a proposé d'appliquer ce principe, pour absorber ou stocker de l'énergie mécanique, à d'autres systèmes « lyophobes », c'est-à-dire présentant une répulsion entre un liquide et une surface solide [15-16]. Appelés systèmes hétérogènes nanoporeux lyophobes, et habituellement désignés par l'acronyme HLS (« heterogeneous lyophobic systems »), ces systèmes sont constitués d'un matériau nanoporeux immergé dans un liquide non mouillant. Le liquide est souvent l'eau (si la température d'utilisation prévue le permet), mais peut être également une solution saline, un eutectique, ou encore un sel fondu ou un alliage fondu. Par ailleurs, pour permettre une « densité énergétique volumique » intéressante, le matériau nanoporeux doit avoir une aire spécifique de plusieurs centaines de m² ; on peut utiliser dans ce but des gels de silice, des matériaux microporeux à charpente organométallique (MOF), des zéolithes ou des verres à porosité contrôlée. Ces systèmes doivent pouvoir subir, sans détérioration appréciable, un grand nombre de cycles réversibles de développement/réduction de leur aire interfaciale, c'est-à-dire de l'aire de solide recouverte par le liquide. Comme nous allons le voir dans les applications décrites plus loin, nous savons réaliser aujourd'hui des corps de travail aux propriétés remarquables, avec une grande capacité énergétique et la possibilité de stocker et de restituer une énergie à la fois mécanique et thermique au cours de cycles de compression/décompression. Comme, selon l'application, on peut souhaiter ou non favoriser la dissipation de chaleur, il est essentiel de connaître l'importance relative de ces deux énergies, mécanique et thermique, aussi bien pendant l'emmagasinement que pendant la restitution : c'est ce que permet justement la calorimétrie. Ces systèmes ont une très grande compressibilité non linéaire, qui est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des liquides simples, et ils présentent de plus l'avantage de pouvoir fonctionner, s'ils sont bien choisis, pendant un grand nombre de cycles (plusieurs millions).

La mesure calorimétrique se fait avec le transitionomètre présenté plus haut, qui permet l'enregistrement simultané de la chaleur échangée et du travail emmagasiné ou restitué (à partir de l'enregistrement de la pression en fonction du volume de liquide injecté). Ces deux mesures de chaleur et de travail doivent bien sûr être cohérentes. Dans cette expérience, un système {poudre poreuse + liquide non mouillant} initialement dégazé sous vide est placé dans une capsule qui est

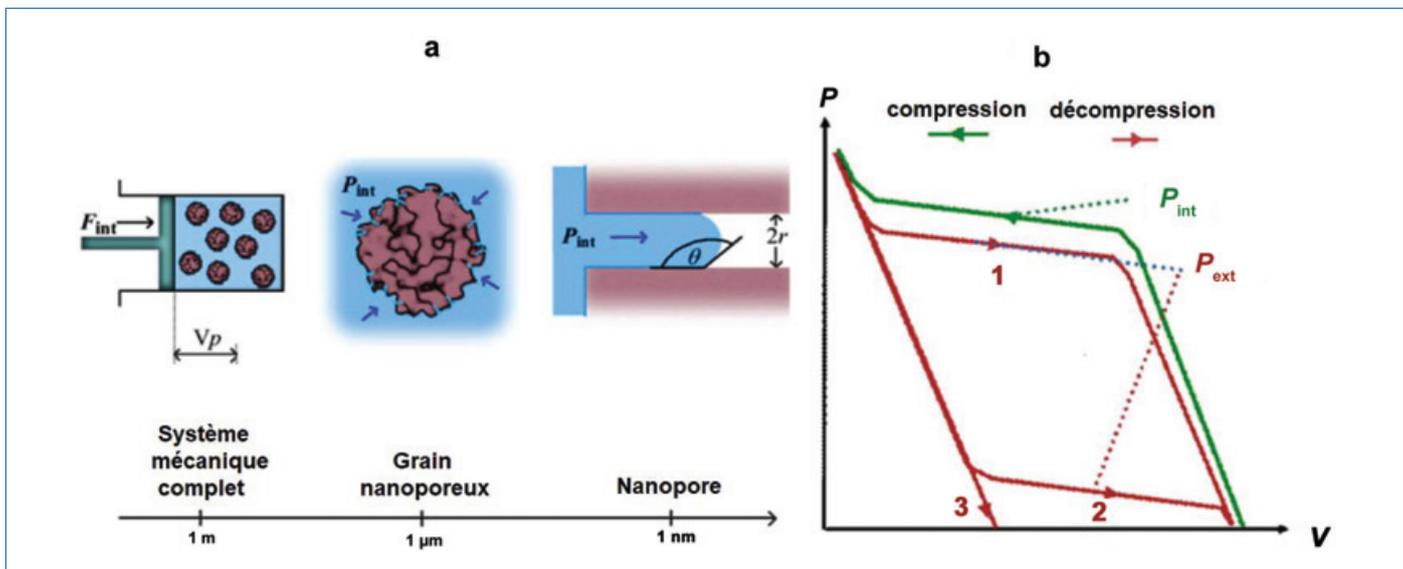


Figure 5 - (a) Intrusion dans un matériau nanoporeux vue à plusieurs échelles : celle du piston contenant le système complet, celle du grain de poudre et celle du pore. (b) Les courbes pression/volume enregistrées avec le transiomiètre et permettant de calculer soit le travail reçu pendant l'intrusion (courbe verte P_{int} , commune aux trois expériences), soit le travail restitué pendant l'extrusion (courbes rouges P_{ext}), pour trois systèmes ayant des applications différentes.

ensuite introduite (en fait immergée) dans la cellule calorimétrique du transiomiètre contenant également le fluide non mouillant. D'autre part, le bas de la cellule calorimétrique est relié, à travers une paroi microporeuse, à un soufflet de paroi extrêmement fine (quelques μm) en zirconium. Le soufflet, qui est lui-même rempli du même fluide, sert donc à transmettre les variations de volume subies par le système contenu dans la capsule (elle-même positionnée dans la cellule transiométrique) au cours des cycles de développement/réduction de l'interface solide/liquide. Les variations de volume des soufflets sont transformées en déplacements linéaires par un détecteur de déplacement capacitif et différentiel avec un seuil de détection de $1 \mu\text{m}$, correspondant à une variation de volume de 1 mm^3 .

La figure 5a décrit à plusieurs échelles l'intrusion d'un liquide dans un matériau nanoporeux. Le déplacement du piston sous l'action d'une « force d'intrusion » F_{int} permet de mesurer le volume poreux V_p accessible au liquide sous la « pression d'intrusion » P_{int} qui donne accès à tous les pores de diamètre supérieur au diamètre d_p que donne l'équation de Washburn-Laplace en fonction de la tension superficielle σ du liquide et de l'angle de mouillage θ :

$$d_p = - (4 \sigma / P_{int}) \cos \theta$$

La figure 5b donne les enregistrements de la pression en fonction du volume pour trois systèmes lyophobes capables d'applications différentes. Simultanément, le transiomiètre fournit un enregistrement calorimétrique (non représenté ici) qui permet de mesurer l'énergie thermique dissipée durant le processus et qui n'est donc pas récupérable sous forme d'énergie mécanique. La courbe d'extrusion 1 s'observe pour un système utilisable comme « ressort », qui restitue presque autant d'énergie mécanique qu'il en a reçu : l'aire comprise entre la courbe verte d'intrusion et la courbe 1 est faible et correspond à l'énergie perdue par dissipation thermique (et qu'on mesure par ailleurs, comme on vient de le dire, avec le calorimètre du transiomiètre). La courbe d'extrusion 2 est caractéristique d'une dissipation réversible d'énergie par les systèmes de type « amortisseur ». Enfin, la courbe 3 est caractéristique d'une dissipation irréversible d'énergie par les systèmes de type « pare-chocs ».

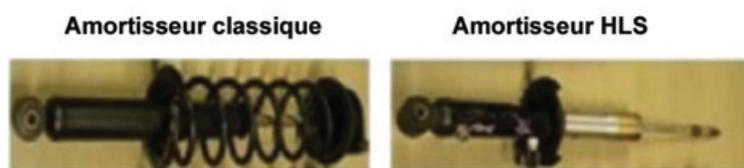


Figure 6 - Amortisseurs arrière pour Toyota Corolla : à gauche, amortisseur d'origine ; à droite, amortisseur HLS permettant un gain de poids de 32 % et un gain de longueur de 62 % [17].

C'est essentiellement au Japon et en Russie que les applications des HLS sont aujourd'hui développées. À l'Institut de génie chimique de l'Université de Fukuoka, des amortisseurs HLS ont été mis au point pour la Toyota Corolla avec, pour les amortisseurs arrière représentés sur la figure 6, un gain de poids et de longueur considérable par rapport aux amortisseurs d'origine (à ressort et à huile). Ils procurent, assure-t-on, le même confort et ils ont passé avec succès le test des dix millions de cycles [17].

En Russie, des amortisseurs de chocs HLS ont été placés derrière le pare-chocs d'une Lada soumise au crash-test. Après un choc frontal à une vitesse de 35-40 km/h, le mannequin à la place du conducteur était intact, ainsi que la voiture, à l'exception de son pare-chocs.

Au Japon et maintenant en Chine ont été développés sur le même principe des vérins antisismiques (figure 7a) qui sont utilisés soit pour des immeubles (figure 7b), voire des gratte-ciels, comme à Pékin, soit pour des ponts (figure 7c), comme le pont ferroviaire qui relie l'île de Kyushu au sud de l'archipel japonais.

L'intérêt de la calorimétrie dans la mise au point de ces systèmes a été de permettre de quantifier les effets thermiques et mécaniques et de prévoir notamment leur échauffement pendant leur utilisation.

Bien qu'ils aient déjà, comme on vient de le voir, des applications industrielles, ces systèmes HLS se prêtent à d'autres développements encore en cours d'étude. En effet, l'intrusion/extrusion d'un fluide dans une matrice poreuse met en jeu, en plus des énergies mécanique et thermique, des charges électriques qui résultent des frottements à l'intrusion et à l'extrusion. On étudie donc la possibilité qu'ils pourraient

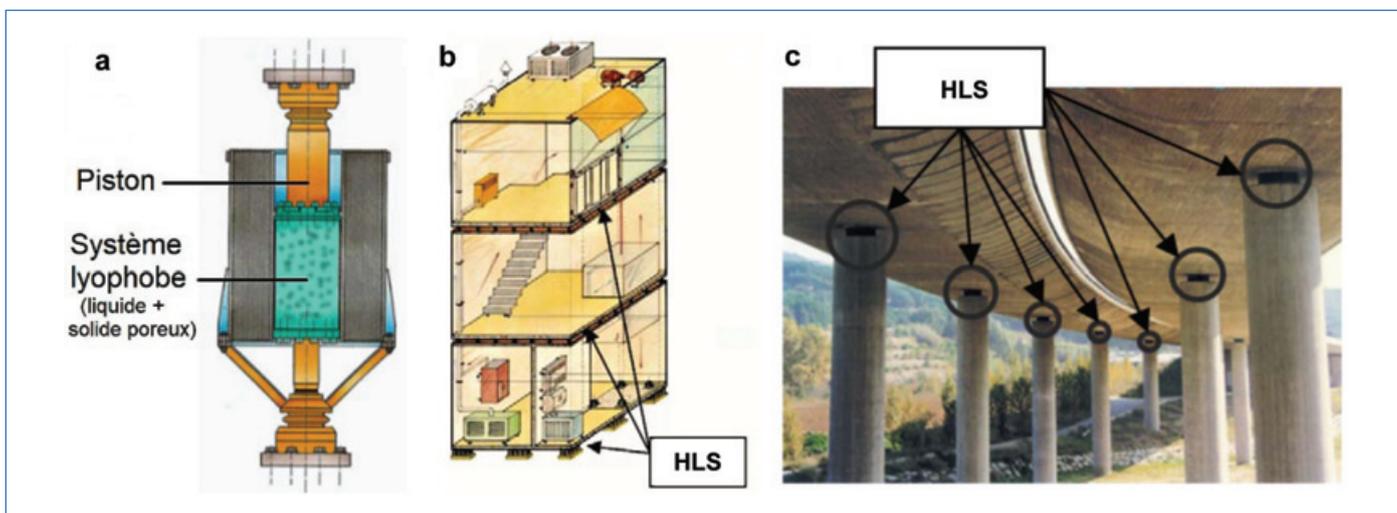


Figure 7 - Protection antisismique HLS : (a) principe du vérin antisismique HLS ; (b) les flèches localisent les vérins antisismiques entre les étages d'un immeuble ; (c) pour un pont antisismique, les vérins HLS sont placés entre les piles et le tablier [17].

avoir de transformer l'une des trois énergies (mécanique, thermique ou électrique) en l'une des deux autres [18].

- [1] Claudy P., L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) : application à la chimie, *L'Act. Chim.*, **1999**, 222, p. 13.
- [2] Bessières D., Saint-Guirons H., Daridon J.-L., Measurement and calculation of heat capacity of heavy distillation cuts under pressure up to 40 MPa, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1999**, 58, p. 39.
- [3] Randzio S.L., La transitionométrie, *Spectra Analyse*, **2007**, 254, p. 18.
- [4] Ter-Minassian L., Pruzan P., High-pressure expansivity of materials determined by piezo-thermal analysis, *J. Chem. Thermodyn.*, **1977**, 9, p. 375.
- [5] Dalmazzone D., Silva L.P.S., Delahaye A., Fournaison L., Calorimetric characterization of clathrate and semi-clathrate hydrates, in *Gas Hydrates: Fundamentals, Characterization and Modeling*, D. Broseta, L. Ruffine, A. Desmedt (eds), Wiley, **2017**.
- [6] Clausse D., Dalmazzone C., Utilisation de la DSC pour la caractérisation des émulsions, *Techniques de l'Ingénieur*, **2008**, article P 1275.
- [7] Yu N., Wang R.Z., Wang L.W., Sorption thermal storage for solar energy, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2013**, 39, p. 489.
- [8] Ekomy Ango S.B., Contribution au stockage d'énergie thermique en bâtiment : développement d'un système actif à matériaux à changement de phase, Thèse de doctorat, ENSAM ParisTech, **2011**.
- [9] Whiting G., Grondin D., Bennici S., Auroux A., Heats of water sorption studies on zeolite-MgSO₄ composites as potential thermochemical heat storage materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2013**, 112, p. 112.
- [10] N'Tsoukpoe K.E., Schmidt T., Rammelberg H.U., Watts B.A., Ruck W.K.L., A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage, *Appl. Energy*, **2014**, 124, p. 1.
- [11] Okhrimenko L., Stockage d'énergie thermique par un composite zéolite/MgSO₄ : étude thermocinétique du système MgSO₄-H₂O et étude expérimentale des composites, Thèse de doctorat, Université de Lyon, Mines Saint-Étienne, **2018**.
- [12] Jabbari-Hichri A., Bennici S., Auroux A., Enhancing the heat storage density of silica-alumina by addition of hygroscopic salts (CaCl₂, Ba(OH)₂, and LiNO₃), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**, 140, p. 351.

- [13] Venkataraj K.P., Suresh S., Experimental study on thermal and chemical stability of pentaerythritol blended with low melting alloy as possible PCM for latent heat storage, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, **2017**, 88, p. 73.
- [14] Lomonaco A., Haillot D., Pernot E., Franquet E. Bedecarrats J.-P., Sodium nitrite thermal behavior in latent heat thermal energy storage: a study of the impact of sodium nitrite on melting temperature and enthalpy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2016**, 149, p. 81.
- [15] Eroshenko V.A., Effect of heat exchange on filling of lyophobic pores and capillaries with liquids, *Colloid J. URSS*, **1988**, 49, p. 769.
- [16] Eroshenko V.A., Regis R.G., Soulard M., Patarin J., Energetics: a new field of application for hydrophobic zeolites, *JACS*, **2001**, 123, p. 8129.
- [17] Suci C.V., Buma S., *Proceedings of the FISITA 2012 World Automotive Congress* ; Suci C.V., *Proceedings of ISMA 2010*.
- [18] Grosu Y., Mierzwa M., Eroshenko V.A., Pawlus S., Chorazewski M., Nedelec J.-M., Grolier J.-P., Mechanical, thermal, and electrical energy storage in a single working body: electrification and thermal effects upon pressure-induced water intrusion-extrusion in nanoporous solids, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, p. 7044.

Christine DALMAZZONE,
ingénieure de recherche à IFP Energies nouvelles (IFPEN),
Rueil-Malmaison.
Courriel : christine.dalmazzone@ifpen.fr

Loïc FAVERGEON,
enseignant-chercheur dans le Laboratoire SPIN, École des Mines
de Saint-Étienne.
Courriel : favergeon@emse.fr

Jean-Pierre GROLIER,
professeur émérite à l'Université de Clermont-Ferrand.
Courriel : j-pierre.grolier@univ-bpclermont.fr

RETROUVEZ
la  sur  YouTube

Témoignages de chimistes
vous emmène à la découverte du monde de la
chimie dans toute sa richesse et sa diversité.

► **Abonnez-vous !**

La calorimétrie des procédés et de la sécurité

Résumé Cet article illustre l'apport de la calorimétrie tout d'abord en catalyse hétérogène, notamment pour caractériser les sites actifs de la surface à partir de l'énergie d'adsorption de différentes molécules sondes : CO, H₂ ou O₂ pour caractériser les sites métalliques, NH₃ ou la pyridine pour les sites acides, SO₂ ou CO₂ pour les sites basiques. Puis est abordée la manière dont la calorimétrie de réaction, l'analyse calorimétrique différentielle ou encore la calorimétrie adiabatique apportent à la sécurité des procédés, notamment les synthèses de chimie fine, les données indispensables à l'évaluation raisonnée des risques thermiques Enfin est présentée la manière dont fonctionne et est utilisée la calorimétrie par consommation d'oxygène en vue de contribuer à la maîtrise du risque incendie et d'alimenter ou valider les logiciels de simulation.

Mots-clés Calorimétrie d'adsorption chimique des gaz, catalyseurs métalliques, catalyseurs acido-basiques, calorimétrie de réaction, évaluation des risques thermiques, calorimétrie de consommation d'oxygène, débit calorifique.

Abstract Calorimetry in process engineering and safety: study of catalysis, process safety and understanding of fire hazards

This paper first shows the part of calorimetry for understanding catalytic reactions, especially by adsorbing gases like CO, H₂ or O₂ for characterizing metal sites, NH₃ or pyridine for acidic sites, SO₂ or CO₂ for basic sites. It then enters the field of security of chemical processes, where reaction calorimetry, differential scanning calorimetry and adiabatic calorimetry are essential for evaluating the thermal hazards, especially in fine chemistry synthesis. It finally introduces to oxygen consumption calorimetry and its use in the scope of fire hazards management, especially for providing data able to feed or validate fire simulation softwares.

Keywords Gas chemisorption calorimetry, metal catalysts, acido-basic catalysts, reaction calorimetry, evaluation of thermal hazards, oxygen consumption calorimetry, heat release rate.

En génie des procédés et en sécurité industrielle, le suivi des effets thermiques est particulièrement important, soit qu'il conduise, en catalyse hétérogène, à évaluer l'activité potentielle d'un site superficiel à partir d'une énergie d'adsorption, soit qu'il permette, à tout moment, d'agir pour éviter l'emballement d'une réaction, ou encore de modéliser les échanges thermiques dans des configurations et des conditions susceptibles d'être dangereuses et, par exemple, de provoquer ou propager un incendie. C'est donc dans trois domaines que l'intérêt des études par calorimétrie est examiné ci-après : la catalyse, le génie des procédés et la sécurité incendie.

La calorimétrie en catalyse

La réaction catalytique

Un procédé catalytique est caractérisé par différentes étapes d'adsorption, réaction et désorption qui impliquent toutes un dégagement ou une absorption d'énergie, donc un suivi et une mesure possibles par calorimétrie. L'adsorption d'une molécule sonde par une surface catalytique est un processus exothermique, la chaleur dégagée dépendant de la nature et de la force de l'interaction entre l'adsorbant (le solide) et l'adsorbat (molécule adsorbée). La mesure de la chaleur d'adsorption donne donc une information directe sur ce type d'interaction et permet ainsi de caractériser la surface du catalyseur solide. La nature de la molécule sonde choisie dépend des caractéristiques de la surface à étudier.

Nous illustrerons par quelques exemples les relations établies entre la présence de sites superficiels bien caractérisés (nombre et force, déterminés par calorimétrie) et les propriétés catalytiques des solides. Ces sites peuvent être métalliques,

cationiques (Mⁿ⁺), anioniques (O²⁻, HO⁻, S²⁻), mais peuvent encore être des défauts ou des lacunes dans le réseau.

En catalyse hétérogène, l'adsorption d'une molécule à la surface peut générer des quantités de chaleur faibles (< 50 kJ mol⁻¹) dans le cas d'une adsorption physique, ou des quantités de chaleur beaucoup plus fortes dans le cas d'une adsorption chimique. Dans une réaction catalytique, les liaisons sont relativement fortes.

La technique de calorimétrie d'adsorption chimique

La calorimétrie isotherme, couplée soit avec la manométrie d'adsorption, soit avec la gravimétrie d'adsorption, permet de suivre l'adsorption (ou réaction) d'une molécule sonde et renseigne sur le nombre, l'énergie et la distribution en énergie des sites à la surface du catalyseur. L'injection, vers l'adsorbant préalablement dégazé, de doses successives de gaz ou de vapeur suffisamment faibles permet, avec une approximation raisonnable, d'accéder à Q_{diff} (chaleur différentielle d'adsorption dQ/dn_a, où n_a est le nombre de moles adsorbées) et d'en suivre l'évolution avec le recouvrement.

Une autre méthode est la calorimétrie d'adsorption sous flux gazeux qui implique l'utilisation d'un gaz vecteur passant continuellement à travers la cellule calorimétrique. Les quantités de gaz adsorbées sont alors déterminées soit directement par gravimétrie d'adsorption, soit indirectement par analyse du gaz après son passage sur le catalyseur, à l'aide d'un spectromètre de masse ou d'un chromatographe [1].

Les appareils les plus couramment utilisés en calorimétrie d'adsorption sont des microcalorimètres de type Tian-Calvet, c'est-à-dire à fluxmètre thermique. Périodiquement, des mises au point très complètes ont été consacrées à la microcalorimétrie d'adsorption en catalyse [2-4].

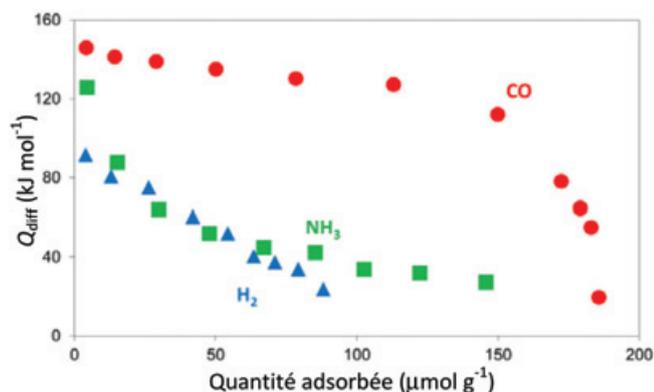


Figure 1 - Chaleurs différentielles d'adsorption de H₂, NH₃ et CO sur Pt/C [5].

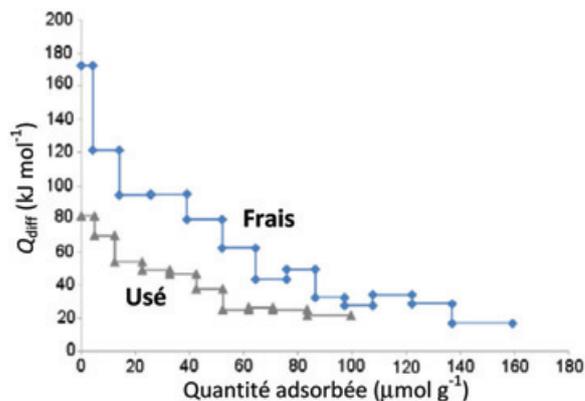


Figure 2 - Chaleurs différentielles d'adsorption de NH₃ sur MgO/SiO₂ frais (bleu) et usé par 140 h d'utilisation (gris) : la moitié des sites acides de plus haute énergie (partie gauche des courbes) a disparu au cours du vieillissement [6].

Caractérisation des sites métalliques de surface

La calorimétrie d'adsorption de molécules sondes du type CO, H₂ ou O₂ s'avère très utile pour la détermination du nombre et de la force des sites métalliques de surface d'un catalyseur (Pt, Ru, Ir, Pd...) dispersé sur un support.

La *figure 1* montre que l'empoisonnement du catalyseur anode Pt/C d'une pile à combustible (PEM) est causé principalement par les traces de CO provenant du flux d'hydrogène alors que NH₃ (impuretés dans un flux de H₂ produit par reformage catalytique) et H₂ sont en compétition dans le processus d'adsorption sur le même type de site actif. En cas de co-adsorption de H₂ et CO, CO s'adsorbe préférentiellement de façon irréversible [5].

Détermination et importance des propriétés acido-basiques de surface

La caractérisation des sites acides/basiques de surface d'un catalyseur (oxyde, oxyde supporté, oxyde mixte, zéolithe, hétéropolyanion, charbon activé...) est cruciale pour une compréhension approfondie de la chimie des réactions catalysées par des acides ou des bases. Le nombre de molécules basiques (NH₃, pyridine...) adsorbées à saturation correspond au nombre de sites acides tandis que la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure de la force acide.

Pour la détermination des sites basiques, les molécules sondes les plus utilisées sont SO₂ et CO₂. La *figure 2* concerne la synthèse de l'acroléine, un intermédiaire utilisé dans l'industrie des matières plastiques et des parfums. On y a reporté les chaleurs différentielles d'adsorption d'ammoniac d'une part sur un catalyseur amphotère frais MgO/SiO₂, et d'autre part sur un catalyseur usé après 140 h de réaction d'aldolisation lors du couplage oxydant d'alcools en acroléine, tandis que la *figure 3* montre la distribution des sites acides sur MgO/SiO₂ frais et sur le support SiO₂ [6]. Pour le catalyseur usé, seuls les sites acides faibles ($Q_{diff} < 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) restent présents en quantité notable tandis que l'adsorption de SO₂ a montré un empoisonnement important des sites basiques.

La déshydratation du méthanol en diméthyléther a été étudiée à l'interface solide-gaz sur de nombreux hétéropolyacides (HPA) et zéolithes ZSM-5 par Alharbi *et coll.* [7]. La *figure 4* représente le logarithme népérien de la fréquence de rotation (« turn over frequency », TOF) de la réaction catalysée en fonction des chaleurs initiales d'adsorption d'ammoniac. Cette corrélation peut permettre de prédire l'activité d'autres catalyseurs acides de Brønsted dans la même réaction à partir des valeurs de $Q_{diff \text{ init NH}_3}$ (ΔH_{NH_3}) et *vice versa*.

La *figure 5* concerne la production de 5-(hydroxyméthyl)furfural (5-HMF), lui-même utilisé soit pour la synthèse d'un

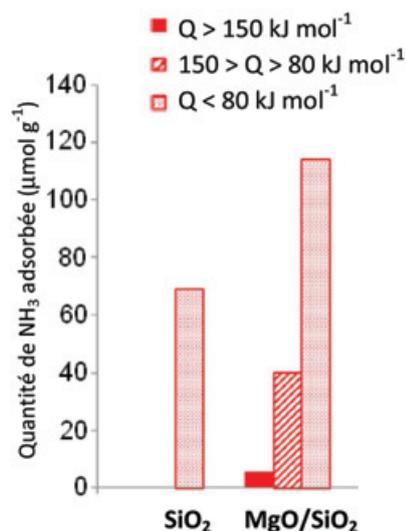


Figure 3 - Distribution de trois catégories de sites acides (correspondant à différentes chaleurs différentielles d'adsorption de NH₃) sur le support SiO₂ (sur lequel n'existe qu'un seul type de site, de faible énergie) et sur le catalyseur MgO/SiO₂ frais [6].

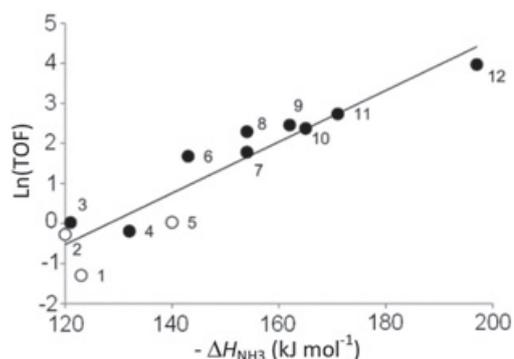


Figure 4 - Déshydratation du méthanol en diméthyléther : le nombre de réactions par site et par unité de temps (TOF) est clairement corrélé à la chaleur initiale d'adsorption d'ammoniac sur le catalyseur, donc à la force des sites acides [7].

biocarburant, soit pour celle de polyesters. On y montre que dans la réaction de déshydratation du fructose en 5-HMF sur un catalyseur WO₃/ZrO₂, le rendement augmente fortement avec le nombre de sites acides de force moyenne ($100 < Q_{diff}(\text{NH}_3) < 150 \text{ kJ mol}^{-1}$) sur la surface, lui-même lié à la quantité de WO₃ [8].

L'amélioration de la rentabilité du procédé de production des esters éthyliques par transestérification d'une huile végétale a été nécessaire pour passer d'applications cosmétiques

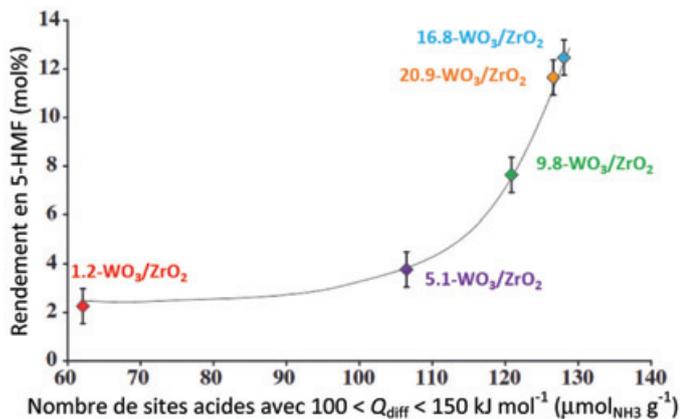


Figure 5 - Le rendement en 5-HMF apparaît fortement corrélé au nombre de sites acides de force moyenne ($100 < Q_{diff} < 150 \text{ kJ mol}^{-1}$) présents sur le catalyseur WO_3/ZrO_2 et à la proportion de WO_3 [8].

ou alimentaires à la production de biodiesel. Dans cette perspective, Meloni *et coll.* ont montré une corrélation entre l'activité catalytique initiale de catalyseurs oxydes mixtes MgAl dopés au potassium et le nombre de sites basiques forts mesurés par calorimétrie d'adsorption de CO_2 [9].

En vue d'éliminer des effluents gazeux de dichlorométhane (DCM), dont la toxicité n'est pas négligeable, on le détruit par oxydation catalytique. Or Pinard *et coll.* ont montré que l'activité de zéolithes Y cationiques (Li, Na, K, CsY, NaX) dans l'hydrolyse du dichlorométhane (DCM) croît avec les chaleurs initiales d'adsorption du DCM, soulignant ainsi le rôle prépondérant de la basicité de ces zéolithes sur la vitesse d'hydrolyse [10].

Enfin, avec l'augmentation de l'intérêt pour les réactions issues de la biomasse, apparaissent des études calorimétriques en phase liquide permettant de corréler l'acido-basicité des catalyseurs en milieu aqueux ou alcoolique à leur activité catalytique (conversion de glucose, cellobiose, etc.) [8].

Ces quelques articles récents (parmi de nombreux d'autres) montrent tout l'intérêt des techniques calorimétriques dans la caractérisation de la surface d'un catalyseur ainsi que dans l'étude d'un processus catalytique.

La sécurité thermique des procédés chimiques

En chimie fine, la plupart des réactions sont exothermiques et libèrent de l'énergie thermique qui, si elle n'est pas contrôlée, élève la température du milieu réactionnel. Comme la vitesse de réaction est fonction (exponentielle) de la température, une perte de contrôle va accélérer la réaction qui produit alors une puissance plus importante, rendant le contrôle encore plus difficile : on entame un cercle vicieux qui mène à l'emballement de la réaction, ou explosion thermique. C'est dans la mesure et la compréhension de cette énergie thermique et de ses effets, en vue d'actions correctives et de simulations prédictives, que la calorimétrie joue un rôle central, comme le montre l'exemple suivant.

Suite à une augmentation de la demande en colorant bleu, la production décide d'augmenter la concentration d'un milieu réactionnel de diazotation. Toutefois, avant de mettre en œuvre le procédé concentré, le responsable de l'atelier fait une petite expérience : il exécute la réaction dans un ballon tri-col de 100 mL et mesure la température du milieu réactionnel et celle du bain-marie dans lequel se trouve le ballon. Aucune différence de température n'est mesurée et il en conclut que la réaction n'est pas exothermique. La première opération à l'échelle industrielle mène à une sévère explosion entraînant cinq décès et 31 blessés, ainsi que la destruction totale de l'atelier. Un ballon de verre et deux thermomètres ne permettent pas de mesurer l'énergie de réaction : l'emploi d'un calorimètre de réaction s'impose. De plus, il a été montré par la suite qu'un simple thermogramme en analyse différentielle (ACD) aurait permis de prévoir l'accident.

Gygax a proposé une procédure systématique permettant d'identifier les données requises pour l'évaluation des risques thermiques [11] (figure 6). Celle-ci repose sur un scénario de panne de refroidissement décrit par les six questions clés détaillées au tableau 1. Deux concepts sont utilisés lors de cette évaluation :

- la température maximale atteinte par la réaction de synthèse (MTRS) en cas de panne de refroidissement, qui dépend de l'accumulation de réactifs non convertis ;

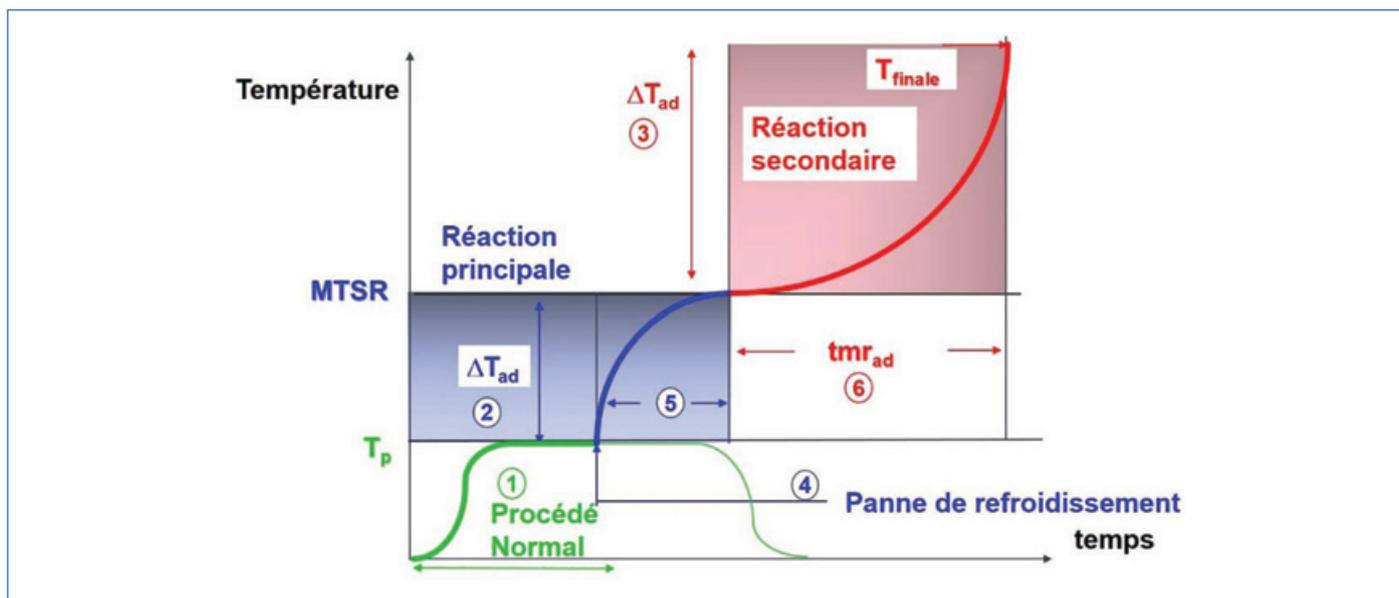


Figure 6 - Scénario de panne donnant le profil de température après une panne de refroidissement. Les cercles numérotés représentent les questions clés énumérées dans le tableau 1. On a successivement (1) une réaction maîtrisée avec palier de température, (2) la panne de refroidissement, qui provoque une brusque remontée de température, et (3) l'apparition d'une réaction secondaire et une remontée catastrophique de la température.

Tableau I - Six questions clés pour l'évaluation des risques thermiques.

*ACD : analyse calorimétrique différentielle, plus souvent connue sous son nom anglais (« differential scanning calorimetry », DSC).

	Question	Méthode calorimétrique
1	La puissance de refroidissement est-elle suffisante pour éliminer la chaleur produite sous conditions nominales ?	Calorimétrie de réaction
2	Quelle est la température maximum pouvant être atteinte par la seule réaction principale (MTSR) ?	ACD*, calorimétrie Calvet
3	Quelle est la température atteinte en cas de déclenchement de réactions secondaires (T _f) ?	ACD
4	À quel instant la panne de refroidissement a-t-elle les conséquences les pires ?	Calorimétrie de réaction, ACD, calorimétrie Calvet
5	Quel est le temps d'emballlement de la réaction principale ?	Calorimétrie de réaction, calorimétrie adiabatique
6	Quel est le temps d'emballlement de la décomposition (t _{mr_{ad}}) à partir de la MTSR ?	ACD, calorimétrie adiabatique

- le délai avant explosion (en anglais « time to maximum rate », t_{mr_{ad}}), qui joue un rôle important dans la détermination de la probabilité d'un emballement thermique.

Évaluation des risques thermiques

De façon générale, l'évaluation des risques se fait sur la base de deux composantes : la gravité et la probabilité d'occurrence d'un événement indésirable. Il importe donc de définir les critères appropriés aux risques thermiques [12]. La gravité, c'est-à-dire les conséquences d'un emballement thermique, est directement proportionnelle à l'énergie libérée. Ainsi, l'élévation adiabatique de température obtenue en faisant le quotient de l'énergie à la capacité calorifique est un critère adapté :

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q'}{c'_p}$$

La probabilité de déclencher un emballement de réaction peut être estimée en utilisant l'échelle des temps. En effet, lorsque l'emballlement thermique est suffisamment lent pour permettre de prendre des mesures correctives avant qu'il ne devienne incontrôlable, la probabilité d'occurrence de l'emballlement est faible. Le concept du délai avant explosion est très utile à cet effet. Cette durée correspond au temps mis par la réaction à atteindre le maximum de vitesse sous conditions adiabatiques. Elle relève donc de la cinétique de réaction et peut être évaluée en partant d'une température initiale (T₀), en utilisant la puissance thermique développée par le milieu réactionnel à cette température (q₀), l'énergie d'activation (E) et la capacité calorifique spécifique (c'_p) :

$$t_{mr_{ad}} = \frac{c'_p \cdot R \cdot T_0^2}{q'(T_0) \cdot E}$$

Les risques thermiques peuvent donc être évalués en combinant ces deux critères (tableau II).

Cette méthode est recommandée par le ministère de l'Écologie, du Développement et de l'Aménagement durables (MEDAD) et par France Chimie (ex-Union des Industries Chimiques, UIC).

Le potentiel de danger

La calorimétrie différentielle à balayage est très bien adaptée à la détermination du potentiel énergétique correspondant à la gravité en tant que composante du risque. En effet,

Tableau II - Critères d'évaluation des risques thermiques.

Risque	t _{mr_{ad}} < 8 h	8 h < t _{mr_{ad}} < 24 h	t _{mr_{ad}} > 24 h
ΔT _{ad} > 200 °C	élevé	élevé	moyen
50 °C < ΔT _{ad} < 200 °C	élevé	moyen	moyen
ΔT _{ad} < 50 °C	faible	faible	faible

au cours du balayage de température, typiquement de la température ambiante jusqu'à 450 °C, les phénomènes thermiques d'origine chimique ou physique apparaîtront sur différentes plages de température. Il est ainsi possible d'attribuer les énergies mesurées soit à la réaction de synthèse, soit aux réactions secondaires [13]. La figure 7 représente un tel enregistrement calorimétrique d'un milieu réactionnel de nitration où l'on distingue trois pics : une fusion (bleu), la réaction de synthèse (vert) et une décomposition (rouge).

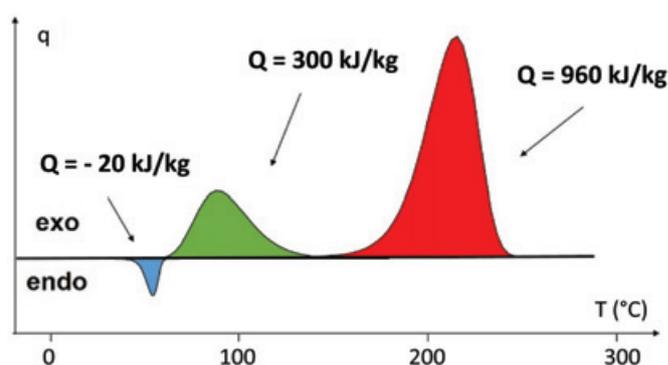


Figure 7 - Enregistrement d'analyse calorimétrique différentielle (ACD) d'un milieu réactionnel de nitration représentant une fusion en bleu, la réaction de nitration proprement dite en vert et la décomposition du composé nitré en rouge.

Sur la base de ce thermogramme, on peut ébaucher un scénario de panne : à partir de la température de réaction de 80 °C, en cas de panne de refroidissement, l'élévation adiabatique de température est de 200 K [300 kJ/kg ÷ 1,5 kJ/(kg K)], ce qui amène la température dans le pic de décomposition qui correspond à une élévation de température de 640 K [960 kJ/kg ÷ 1,5 kJ/(kg K)]. Ceci entraînerait inévitablement l'explosion du réacteur et la destruction de l'atelier. On en conclut qu'il faut absolument maîtriser la réaction principale et éviter qu'elle ne déclenche la décomposition. Il est remarquable

de voir comment une simple mesure en ACD permet de tirer des conclusions importantes quant à la sécurité du procédé.

Maitriser la réaction principale

La maîtrise d'une réaction exothermique implique que deux conditions soient satisfaites :

- Il faut être capable de maintenir la température du milieu réactionnel au niveau désiré : pour cela, il faut que la puissance de refroidissement du réacteur industriel soit à tout instant supérieure à la puissance développée par la réaction.

- De plus, en cas de dysfonctionnement, comme une panne de refroidissement, la température doit rester dans le domaine sûr.

Pour vérifier que ces conditions sont remplies, la réaction est effectuée dans un calorimètre de réaction dans lequel on peut travailler dans des conditions aussi proches que possible du procédé industriel, tout en mesurant les effets thermiques. Un tel calorimètre est basé sur un réacteur agité, dans lequel on effectue toutes les opérations habituelles comme l'addition de réactifs, le contrôle du pH, le chauffage, le refroidissement, la distillation, etc.

La figure 8 présente un exemple d'enregistrement calorimétrique lors d'une réaction de nitration effectuée en mode semi-batch avec une addition de 125 % de la stœchiométrie en quatre heures.

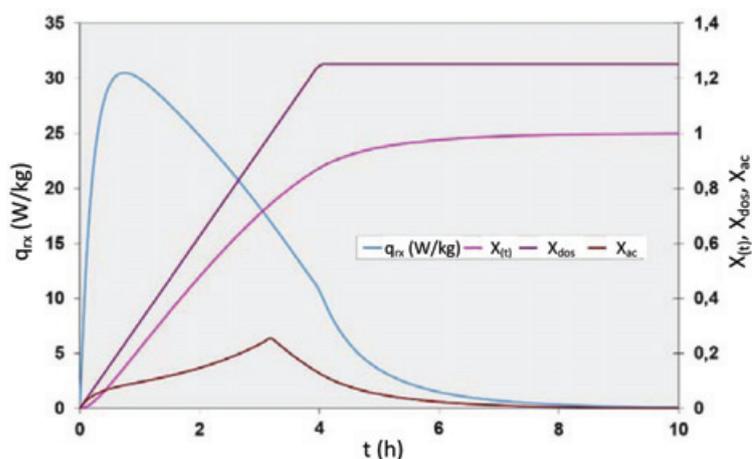


Figure 8 - Enregistrements obtenus lors d'une réaction de nitration en mode semi-batch dans un réacteur calorimétrique. La courbe bleue représente la puissance thermique (q_{rx}) en fonction du temps. Celle-ci peut être comparée à la puissance de refroidissement du réacteur industriel et fournit la réponse à la question 1 du tableau I concernant la maîtrise de la température. En intégrant la puissance, on obtient la chaleur de réaction. La courbe magenta représente cette intégrale exprimée en tant que conversion thermique (X_{tj}). La différence entre la fraction de réactif ajouté (X_{dos}) et la conversion thermique (X_{tj}) donne l'accumulation permettant de calculer la température qui serait atteinte par la réaction principale en cas de panne de refroidissement (MSTR) [14], répondant ainsi à la question 2 du tableau I. De cette manière, la réaction principale est caractérisée tant pour le fonctionnement nominal que pour la marche dégradée. Là encore, ce type de mesure en calorimétrie permet de caractériser la sécurité thermique du procédé.

Éviter les réactions secondaires

La stabilité thermique du milieu réactionnel doit être connue dans la plage de température allant de la température de procédé jusqu'à la MSTR qui serait atteinte après une panne de refroidissement. Le risque lié aux réactions secondaires (souvent décomposition) est caractérisé par son potentiel énergétique (ΔT_{ad}) pour ce qui est de la gravité et par le temps à l'explosion $t_{mr_{ad}}$ présentés plus haut (figure 9).

Ce temps peut être déterminé aussi bien par calorimétrie isotherme que par ACD [15], mais aussi par calorimétrie adiabatique avec l'ARC (« accelerating rate calorimeter ») [16] ou

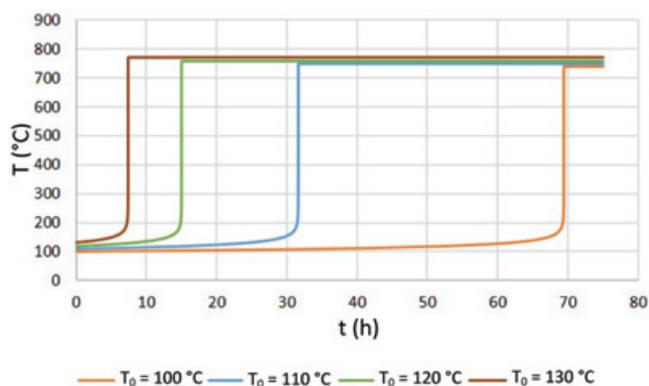


Figure 9 - Évolution adiabatique de la température à partir de quatre températures initiales.

le VSP2 (« vent sizing package ») [17]. Les conditions adiabatiques sont particulièrement intéressantes puisqu'elles reproduisent les conditions les plus défavorables pour le stockage d'un matériau instable ou pour une réaction en cas de défaillance du système de refroidissement. Elles correspondent aux enregistrements de la figure 9, obtenus pour des échantillons du milieu réactionnel final de la nitration amenés à quatre températures initiales différentes. Dès lors, il est possible de fixer les limites sûres du procédé.

Nous avons vu que la calorimétrie intervient à toutes les étapes d'une étude de sécurité sur une réaction chimique, aussi bien pour déterminer la puissance de refroidissement nécessaire pour contrôler la réaction en marche nominale que pour prédire le comportement en marche dégradée et ainsi préciser les températures et les durées à ne pas dépasser pour éviter un emballement catastrophique. La palette d'instruments mis en œuvre dans ce domaine est également très large. Il importe toutefois d'utiliser une approche systématique pour une évaluation exhaustive et économique des risques thermiques.

La calorimétrie et la sécurité incendie

Un usage récent

Depuis l'Antiquité, la sécurité incendie a été, et reste, une préoccupation majeure de nos sociétés [18]. Néanmoins, il a fallu attendre les progrès de la science de la fin du XVIII^e siècle et du début du XIX^e pour qu'une approche scientifique de l'incendie puisse s'instaurer. Dans la foulée, le domaine de l'ingénierie pour la sécurité incendie s'est développé et a connu un essor considérable dans la seconde moitié du XX^e siècle, entre autres grâce à l'élaboration et à l'utilisation de calorimètres spécialement adaptés à l'étude du feu (figure 10).

La chaleur est indissociable du feu

Et si le sens commun permet d'appréhender le mot calorimétrie facilement (« mesure de la chaleur »), selon la communauté de l'ingénierie pour la sécurité incendie, il s'agit plus précisément de mesurer le *débit calorifique*, ou flux d'énergie thermique dégagée lors de la combustion d'un matériau ou d'un objet.

En effet, le développement d'un incendie est intimement lié à la façon dont les matériaux « en feu » vont libérer de l'énergie. Le débit calorifique va donc conditionner la dynamique de l'incendie, caractériser son ampleur, sa « puissance » [19].

Pour mesurer le débit calorifique, la technique qui a la faveur de la communauté de l'ingénierie pour la sécurité incendie



Figure 10 - Photographie d'un « calorimètre à cône » en fonctionnement, d'un principe équivalent à celui qui est détaillé dans la figure 11 (on aperçoit la hotte au sommet de la flamme).

est la calorimétrie par consommation d'oxygène. Les fondements de cette technique remontent à 1917 quand Thornton mit en évidence que pour les composés organiques (dont sont constitués la majorité des matériaux susceptibles de brûler dans un incendie), la chaleur de combustion molaire est proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à cette combustion [20]. Ce résultat est resté inexploité pendant plus d'une cinquantaine d'années, puis a été repris, confirmé et généralisé, notamment par Huggett [21] à partir d'une grande variété de matériaux. La valeur communément admise, appelée facteur de Thornton, est de 13,1 MJ/kgO₂ consommé. C'est une valeur « moyenne » adoptée par convention pour ce type de calorimétrie lorsque la valeur réelle n'est pas connue.

La calorimétrie par consommation d'oxygène

Le principe des calorimètres par consommation d'oxygène est simple : la combustion d'un objet est provoquée dans un volume de contrôle et les effluents gazeux sont collectés, à l'aide d'une hotte, vers un conduit d'extraction à partir duquel ils sont analysés (figure 11).

La mesure du débit volumique des effluents et de leur concentration en O₂, comparée à la concentration en O₂ dans l'air entrant, suffit pour connaître le débit d'oxygène consommé par la combustion. Par application du facteur de Thornton E , on en déduit le débit calorifique : $\dot{q} = E \times \Delta\dot{m}_{O_2}$ (voir encadré). Afin d'affiner l'étude de la combustion, d'autres gaz sont habituellement analysés, notamment CO₂ et CO.

L'enregistrement du débit calorifique au cours du temps (comme celui de la figure 12 p. 34) permet ensuite d'identifier la valeur maximale, de calculer l'énergie dégagée sur une période donnée, ou encore de calculer des paramètres plus

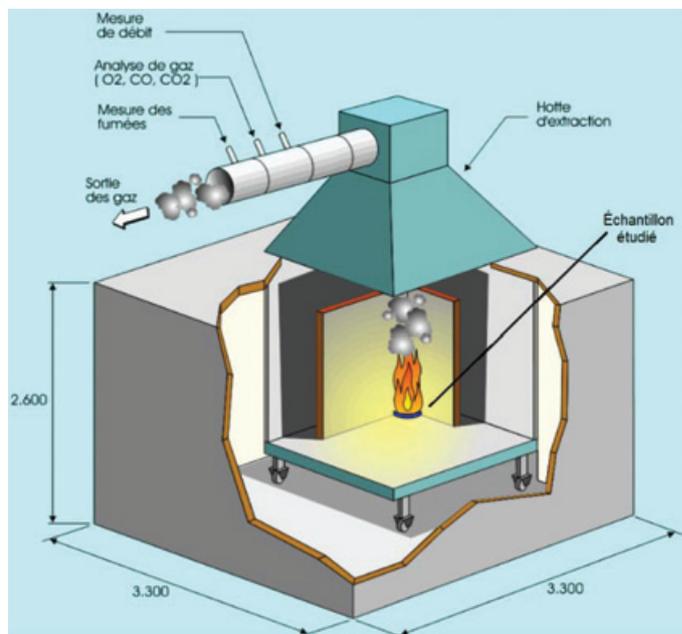


Figure 11 - Principe d'un calorimètre par consommation d'oxygène du type SBI (« single burning item »). L'échantillon est brûlé dans un courant d'air ambiant et les effluents gazeux, récupérés par la hotte, sont analysés. La différence de concentration d'oxygène entre ces effluents et l'air entrant donne accès à la quantité d'oxygène consommé, dont on déduit la chaleur dissipée.

Calcul du débit calorifique lorsque seule la concentration d'oxygène est mesurée

Équation telle que la donne la norme ISO 5660-1:2015 :

$$\dot{q}(t) = E \times 1,10 \times C \times \sqrt{\frac{\Delta p}{T_e}} \times \left\{ \frac{X_{O_2}^{amb} - X_{O_2}^{mes}}{1,105 - 1,5 X_{O_2}^{mes}} \right\}$$

avec $\dot{q}(t)$: débit calorifique ; E : facteur de Thornton – conventionnellement 13,1 MJ/kgO₂ consommé ; le facteur 1,10 est le rapport de la masse moléculaire de l'oxygène à la masse moléculaire de l'air sec ; C : coefficient d'étalonnage du diaphragme servant de débitmètre ; Δp : pression différentielle du débitmètre à diaphragme ; T_e : température absolue des fumées ; $X_{O_2}^{amb}$: concentration d'oxygène dans l'air ambiant ; $X_{O_2}^{mes}$: concentration d'oxygène mesurée ; les coefficients 1,105 et 1,5 sont des « constantes » liées au facteur d'accroissement du nombre de moles dans les réactions de combustion – l'une découle de l'autre par la relation $1,105 = 1 + (1,5 - 1) \times 0,21$ (la concentration en O₂ dans l'air ambiant).

appropriés à la situation étudiée (e.g. indice de vitesse de développement du feu, taux maximum d'émission de chaleur moyen...).

Variété des appareils et corrélation des résultats

Différents calorimètres ont été développés sur la base de ce principe. Certains sont restés au stade expérimental, d'autres ont été adoptés dans un cadre normatif ou réglementaire. Ils sont identifiés par des noms ésotériques, e.g. cône calorimètre, ICAL (« Intermediate-scale CALorimeter »), SBI (« single burning item »), RCT (« room corner test »)...

Si tous ces calorimètres sont basés sur la même technique, les conditions dans lesquelles se déroule la combustion

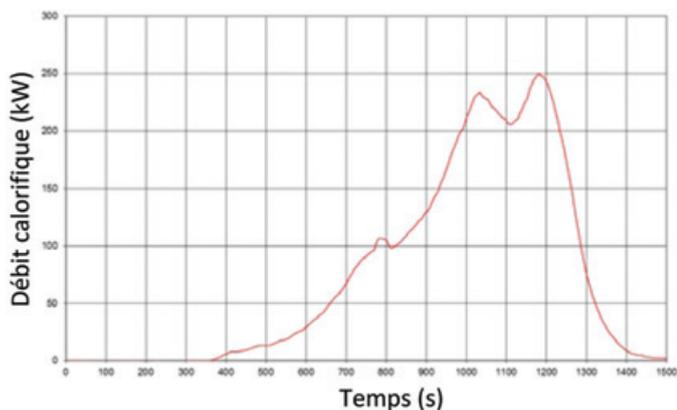


Figure 12 - Débit calorifique généré par une nappe de câble lors d'un essai selon la norme EN 50399. À partir de ces données, on peut calculer les paramètres (énergie totale dégagée pendant la durée de l'essai, valeur crête du débit calorifique et accélération de la production énergétique) qui serviront pour établir le niveau de performance « feu » du câble selon le référentiel européen RPC (Règlement Produit de Construction).

diffèrent largement. Du « microcalorimètre de combustion » (PCFC : « pyrolysis combustion flow calorimeter ») [22] dans lequel 1 mg de matière est brûlé et où les puissances mesurées sont de l'ordre de quelques watts, au « calorimètre industriel » dans lequel les puissances mesurées peuvent atteindre plusieurs mégawatts [23], en passant par différentes échelles intermédiaires, on imagine aisément la grande diversité des conditions dans lesquelles les mesures sont réalisées.

Un grand défi reste la corrélation des résultats obtenus par différents calorimètres car le débit calorifique dépend, certes, de la nature des matériaux, mais également très fortement des conditions dans lesquelles la combustion a lieu. Pour cette raison, la transposition des résultats obtenus à l'aide d'un calorimètre dans un autre contexte s'avère être une entreprise difficile et délicate et incite à une approche multi-échelle [24].

Preuves à l'appui : deux exemples

Deux incendies dans des stockages de plus de dix millions de pneus, l'un à Hagersville (Ontario, Canada) en février 1990, qui a duré 17 jours, nécessita l'évacuation de plusieurs milliers d'habitants et l'intervention de Canadair, l'autre à Heyehope (Knighton, Pays de Galles), qui a débuté en octobre 1989 et qui a duré, sous forme de feu couvant, plusieurs années. À la suite de ces incendies, des recherches ont été menées, en particulier des mesures ont été réalisées avec des calorimètres à différentes échelles [25] : sur des échantillons de 100 x 100 mm prélevés sur différents pneus, sur un pneu complet, et sur des empilements de huit pneus. Les résultats obtenus ont conduit de nombreux pays à revoir leurs réglementations, avec des exigences beaucoup plus strictes concernant l'entreposage de pneus.

Plus près de nous, la tragédie de la tour Grenfell du 14 juin 2017, dans la banlieue ouest de Londres, a généré maintes interrogations. Dans le cadre d'une rénovation générale du bâtiment, celui-ci a été revêtu en façade d'un système complexe : un isolant en mousse polyisocyanurate (PIR) de 150 mm d'épaisseur apposé directement sur le béton et séparé par une lame d'air de 50 mm d'épaisseur d'un revêtement consistant en un panneau composite, lui-même constitué de deux plaques d'aluminium de 0,5 mm d'épaisseur collées sur une âme en polyéthylène de 2 mm d'épaisseur [26]. Un essai dans le calorimètre SBI sur un tel assemblage aurait sans doute montré une performance feu médiocre et donc un risque non négligeable en cas d'incendie.

Réel intérêt des mesures calorimétriques en sécurité incendie

Finalement, bien des raisons expliquent la généralisation, depuis leur apparition au début des années 1980, des calorimètres par consommation d'oxygène [27]. Les objectifs poursuivis sont en effet multiples :

- Dans le cadre de l'*approche prescriptive* qui prévaut actuellement dans les secteurs du bâtiment ou des transports publics (aviation, marine, ferroviaire), un produit, pour pouvoir être mis sur le marché, doit atteindre un certain niveau de performance en termes de sécurité incendie, ce niveau étant mesuré à l'aide d'un calorimètre.

- Dans une *approche « analyse du risque incendie »*, les calorimètres fournissent des données à partir desquelles l'analyse peut être menée. Cette approche encore peu répandue est néanmoins incontournable pour appréhender des situations spécifiques.

- En R & D, les calorimètres fournissent des données qui aident à une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant lors d'une combustion et peuvent être utiles pour évaluer l'*efficacité des ignifugeants*.

- En *analyse post-sinistre*, les calorimètres fournissent des éléments pouvant aider à comprendre ce qu'il s'est passé lors d'un incendie, sur sa cause et sur la chronologie des événements, à écarter certaines hypothèses ou à renforcer la vraisemblance d'autres.

- Enfin, les calorimètres sont également très utiles pour *valider les logiciels de simulation incendie*, par comparaison des débits calculés aux résultats expérimentaux. Ils peuvent aussi fournir des données d'entrée ; il est ainsi possible dans certains codes de calcul de spécifier le foyer source sous forme d'une courbe de débit calorifique.

[1] You R., Li Z., Zeng H., Huang W., A flow-pulse adsorption-microcalorimetry system for studies of adsorption processes on powder catalysts, *Rev. Sci. Instrum.*, **2018**, 89, 064101.

[2] Gravelle P.C., Heat-flow microcalorimetry and its application to heterogeneous catalysis, *Adv. Catal.*, **1972**, 22, p. 191.

[3] Cardona-Martinez N., Dumesic J.A., Applications of adsorption microcalorimetry to the study of heterogeneous catalysis, *Adv. Catal.*, **1992**, 28, p. 149.

[4] *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*, A. Auroux (ed.), Springer, **2013**.

[5] Postole G., Auroux A., The poisoning level of Pt/C catalysts used in PEM fuel cells by the hydrogen feed gas impurities: the bonding strength, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2011**, 36, p. 6817.

[6] Lilic A., Bennici S., Devaux J.-F., Dubois J.-L., Auroux A., Influence of catalyst acid/base properties in acrolein production by oxidative coupling of ethanol and methanol, *ChemSusChem*, **2017**, 10, p. 1916.

[7] Alharbi W., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V., Dehydration of methanol to dimethyl ether over heteropoly acid catalysts: the relationship between reaction rate and catalyst acid strength, *ACS Catal.*, **2015**, 5, p. 7186.

[8] Kourieh R., Rakic V., Bennici S., Auroux A., Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-HMF using tungstated zirconia catalysts, *Catal. Comm.*, **2013**, 30, p. 5.

[9] Meloni D., Monaci R., Cutrufello M.G., Rombi E., Ferino I., Adsorption microcalorimetry characterization of K-doped MgAl mixed oxide catalysts for soybean oil transesterification synthesized by impregnation and ball milling techniques, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2015**, 119, p. 1023.

[10] Pinard L., Mijoin J., Magnoux P., Guisnet M., Dichloromethane transformation over bifunctional PtFAU catalysts: influence of the acid/basicity of the zeolite, *C.R. Chim.*, **2005**, 8, p. 457.

[11] Gyax R., Sécurité thermique des procédés chimiques, données, critères de jugement, mesures, *Cahier de notes documentaires*, INRS, Vol. 1837, **1991**.

[12] Stoessel F., *Thermal Safety of Chemical Processes, Risk Assessment and Process Design*, Wiley-VCH, **2008**.

[13] Brogli F., Gyax R., Meyer M.W., DSC a powerful screening method for the estimation of the hazards inherent in industrial chemical reaction, *Sixth International conference on thermal analysis*, **1980**, Bayreuth, Birkhäuser Verlag, Basel.

- [14] Lerena P. *et al.*, Assessment of hazards linked to accumulation in semi-batch reactors, *Thermochemica Acta*, **1996**, 289, p. 127.
- [15] Roduit B. *et al.*, Advanced kinetic tools for the evaluation of decomposition reactions, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2005**, 80, p. 229.
- [16] Townsend D.I., Tou J.C., Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter, *Thermochemica Acta*, **1980**, 37, p. 1.
- [17] Leung J.C., Fauske H.K., Fisher H.G., Thermal runaway reactions in a low thermal inertia apparatus, *Thermochemica Acta*, **1986**, 104, p. 13.
- [18] https://fr.wikipedia.org/wiki/Chronologie_des_grands_incendies, consulté le 23 avril **2019**.
- [19] Babrauskas V., Peacock R., Heat release rate: the single most important variable in fire hazard, *Fire Safety Journal*, **1992**, 18, p. 255.
- [20] Thornton W., The relation of oxygen to the heat of combustion of organic compound, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1917**, 33, p. 196.
- [21] Huggett C., Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, *Fire and Materials*, **1980**, 4, p. 61.
- [22] Sonnier R., Vahabi H., Ferry L., Lopez-Cuesta J.-M., Pyrolysis-combustion flow calorimetry: a powerful tool to evaluate the flame retardancy of polymers, *Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science*, **2012**, Chap. 24, p. 361-390.
- [23] Newman J.S., Wieczorek C.J., Application of building-scale calorimetry, Proceedings of the 8th International symposium, *Fire Safety Science*, **2005**, 8, p. 1425.
- [24] Vincent C., Caractérisation du comportement au feu des matériaux de l'habitat : influence de l'effet d'échelle, Thèse de chimie, Université de Montpellier, **2016**.
- [25] Hume B.T., *Storage of rubber tyres – Summary report*, Research Report Nr 59, Home Office Fire Research and Development Group, **1994**.
- [26] Martin Y. *et al.*, *Fire safety of multi-storey building facades*, Belgian Building Research Institute, Sept. **2017**.
- [27] Desmet S., Calorimétrie par consommation d'oxygène, In *Analyse et caractérisation, Techniques de l'Ingénieur*, **2019**, article P 1210 v1.

Aline AUROUX,

directrice de recherche émérite au CNRS, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), UMR 5256 CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1.

Courriel : aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr

Stéphane DESMET,

responsable du Laboratoire de Comportement au Feu, Direction des risques accidentels, Institut Scientifique de Service Public, Liège (Belgique).

Courriel : st.desmet@issep.be

Vincent FOLLIARD,

doctorant à IRCELYON.

Courriel : vincent.folliard@ircelyon.univ-lyon1.fr

Francis STOESSEL,

consultant jusqu'en 2016 pour TÜV SÜD Process Safety à Bâle et professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Suisse).

Courriel : francis.stoessel.ps@gmail.com



Euro China Huizhi Ltd Co.
欧华汇智有限公司

EuroChina Huizhi Ltd is a consulting firm specialized in **innovative clean technologies.**

We provide 3 types of services:

- Strategy,
- Mergers and acquisitions,
- Business Development.

Since 2009, we have been developing the business of European firms in China in the sectors of:

Mining Industry,
Petrochemicals Industry,
Chemicals Industry,
Polymers Industry,
Water treatment industry,
Composites.



Contact: David RONDY, CEO (mobile: +86 186 1180 3088)

EuroChina Huizhi Ltd, 26/F Beautiful Group Tower, 77 Connaught Road, Central, Hong-Kong

Email: david@eurochina-huizhi.com

Website: www.eurochina-huizhi.com

La calorimétrie et la santé

Résumé Cet article illustre l'apport de la titration calorimétrique isotherme (ITC), de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et de la microcalorimétrie à fluxmètre thermique dans le domaine pharmaceutique : étude des interactions entre un principe actif et sa cible ou son excipient (application à la dialyse, à l'évaluation de la cytotoxicité des métaux), étude de la stabilité de ces principes actifs et contrôle de leur vieillissement par détection de leurs produits de dégradation (nouvelles phases ou nouvelles molécules). Il aborde enfin l'étude, surtout par ITC, de la dépollution par adsorption des métaux lourds, des colorants et des radionucléides à partir de solutions aqueuses.

Mots-clés **Titration calorimétrique isotherme (ITC), cytotoxicité des métaux, stabilité du principe actif, transition polymorphique, mesure calorimétrique de pureté, dépollution par adsorption, calorimétrie.**

Abstract **Calorimetry and health: study of efficiency and stability of pharmaceutical active ingredients, depollution and decontamination**

This paper explains the part of isothermal titration calorimetry (ITC), differential scanning calorimetry (DSC) and heat flowmeter microcalorimetry in the pharmaceutical field: study of the interactions between an active substance and its target or excipient (with application to blood dialysis or to the evaluation of metals cytotoxicity), study of active ingredients stability, and monitoring of aging by detecting the degradation products. Depollution and decontamination by adsorption of heavy metals, dyes or radioactive waste from aqueous solutions is also examined, and the interest of liquid adsorption calorimetry is illustrated.

Keywords **Isothermal titration calorimetry (ITC), metal cytotoxicity, active ingredient stability, polymorphic transition, calorimetric determination of purity, depollution by adsorption.**

Ce sont plusieurs caractéristiques différentes des expériences calorimétriques qui rendent la calorimétrie intéressante dans le domaine de la santé. C'est d'abord sa très grande sensibilité, avec la possibilité de mesurer, par microcalorimétrie à fluxmètre thermique, un effet aussi faible que le μJ , qui est exploitée dans l'étude de l'interaction d'un principe actif avec sa cible. C'est ensuite la rapidité et la facilité d'emploi de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) qui permet de contrôler l'état de vieillissement d'un médicament stocké et de déterminer l'état physique dans lequel s'y trouve le principe actif. C'est enfin la possibilité d'opérer aussi bien avec des suspensions qu'avec des lits d'échantillon qui permet d'étudier, dans tous les cas, l'adsorption de polluants en solution.

Interactions d'un principe actif avec sa cible ou son excipient

L'étude de l'interaction d'un principe actif avec sa cible ou encore avec l'excipient auquel il va être associé est bien sûr primordiale. Pour être complète, cette étude doit nous donner accès d'une part à la structure de l'ensemble que peuvent former ces deux entités, et d'autre part aux équilibres et aux énergies d'interaction en jeu. La détermination de la structure est le domaine de la biologie structurale, qui s'appuie sur des méthodes comme la résonance magnétique nucléaire, la spectrographie X et la modélisation moléculaire. La détermination des équilibres et des énergies en jeu est le domaine de la thermodynamique qui s'appuie en grande partie sur la calorimétrie. Or la calorimétrie, notamment sous forme de « titration calorimétrique isotherme », se prête tout particulièrement à l'étude de systèmes biologiques très divers, en solution ou en suspension, et présente l'intérêt de ne pas interférer avec les réactions étudiées, étant donné que le détecteur (le plus souvent un fluxmètre thermique) est extérieur au système sous observation.

La titration calorimétrique isotherme

La titration calorimétrique isotherme (ou ITC, pour « isothermal titration calorimetry ») peut être considérée comme une expérience de titration conduite au cœur d'un calorimètre qui a la double fonction de détecteur (pour le titrage) et d'appareil de mesure de l'enthalpie de réaction. Elle est isotherme, ce qui facilite aussi bien l'exploitation des résultats thermodynamiques que la reproduction de conditions favorables aux systèmes biologiques étudiés. Les calorimètres à fluxmètre thermique, du type Tian-Calvet, sont très adaptés à ce type d'étude, à la fois parce qu'ils se prêtent bien au fonctionnement en système ouvert imposé par l'introduction d'un réactif et parce qu'ils ont la sensibilité très élevée habituellement nécessaire pour ce type d'étude.

Dans certaines conditions, l'ITC permet un accès simultané à l'énergie de Gibbs standard de réaction ΔG° ainsi qu'à l'enthalpie ΔH° et à l'entropie ΔS° correspondantes [1-2], ce qui en fait un outil thermodynamique très complet, comme nous allons l'illustrer ci-après.

La dialyse du sang : interactions entre toxines urémiques et protéines

Cette illustration de l'utilité de l'ITC s'inscrit dans le domaine médical et plus précisément dans celui de l'insuffisance rénale, c'est-à-dire d'un dysfonctionnement dans l'épuration du sang. Il s'en suit une accumulation de solutés définis comme toxines urémiques. Les patients ont recours à une purification extracorporelle du sang par hémodialyse, qui s'appuie sur un phénomène osmotique. Lors des séances de dialyse, le sang est séparé d'une solution isotonique, le dialysat, par une membrane mésoporeuse dont les pores ont des diamètres compris entre 2 et 10 nm. Sous l'effet du gradient de concentration, les molécules suffisamment petites diffusent du sang vers le dialysat. Toutefois, certaines toxines présentent des taux d'élimination relativement faibles. L'indoxylsulfate et le para-crésyl

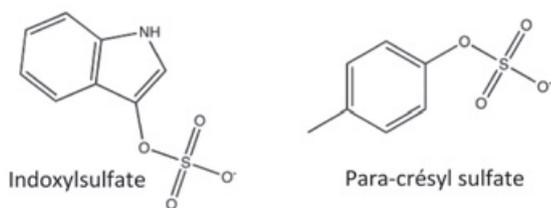


Figure 1.

sulfate (figure 1) sont deux molécules typiques de ces toxines suffisamment petites pour diffuser à travers la membrane mais pourtant mal éliminées.

Une des hypothèses avancées pour expliquer cette élimination insuffisante est une très forte interaction avec une protéine du plasma sanguin, ce que la calorimétrie devrait permettre de vérifier. L'ITC est en effet une technique de choix pour étudier l'interaction de ces deux toxines avec une protéine. Parmi les protéines qui circulent, l'albumine, qui constitue plus de 50 % des protéines du plasma, est connue pour lier divers composés, des médicaments aux acides gras, et sa concentration plasmatique est élevée, de l'ordre de 30 à 40 g L⁻¹. De plus, des études structurales ont mis en évidence une interaction entre l'indoxylsulfate et l'albumine. L'indoxylsulfate serait situé dans une poche hydrophobe et présenterait des interactions de type électrostatique à l'entrée de cette dernière (figure 2) [3].

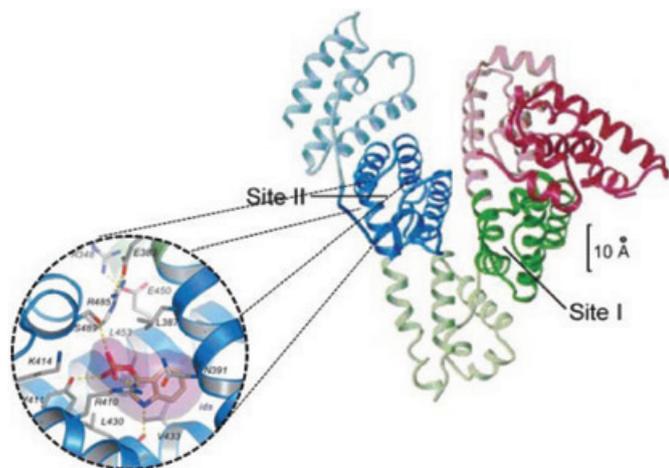


Figure 2 - Représentation de l'indoxylsulfate (en mauve) dans une poche hydrophobe de l'albumine (site II).

Or l'étude réalisée sur l'indoxylsulfate et l'albumine par ITC met en évidence une interaction bimoléculaire avec une constante d'affinité modérée, de l'ordre de 2 000. Les paramètres thermodynamiques associés sont une enthalpie réactionnelle $\Delta H^\circ = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$ et une entropie réactionnelle $\Delta S^\circ = -65 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Ces signes et valeurs de ΔH° et ΔS° sont fréquemment rencontrés dans le cas d'interaction électrostatique avec modification de conformation de protéine, ce qui confirmerait donc l'étude structurale. Ces valeurs traduisent l'aspect exothermique de la réaction (ΔH°) due à l'interaction électrostatique, le caractère négatif de la variation d'entropie suggérant une modification de la conformation de la protéine. La même étude a été effectuée avec le para-crésyl sulfate. Les deux « signatures thermodynamiques » de ces interactions sont présentées dans la figure 3.

Les proportions des contributions ΔH° et ΔS° à l'enthalpie libre de réaction ΔG° sont similaires pour les deux toxines, ce qui

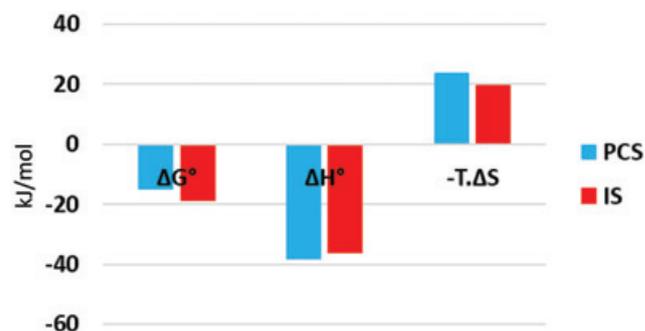


Figure 3 - Signatures thermodynamiques des interactions de l'indoxylsulfate (IS, en rouge) et du para-crésyl sulfate (PCS, en bleu) avec l'albumine humaine.

semble donc impliquer des interactions de même nature, donc probablement pour un même site. L'existence d'une compétition entre les deux toxines pour le même site de liaison a pu être effectivement vérifiée par une mesure d'interaction entre l'indoxylsulfate et l'albumine saturée à 50 % de para-crésyl sulfate : cette interaction baisse notablement en présence de para-crésyl sulfate, comme l'indiquent les plus faibles valeurs aussi bien de la constante d'affinité ($K_a = 1\ 100$) que de l'enthalpie de réaction ($\Delta H^\circ = -15 \text{ kJ mol}^{-1}$), mais surtout le changement de signe de l'entropie de réaction ($\Delta S^\circ = 11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Ainsi, la nature réversible de l'interaction associée à la faible affinité et à la compétitivité de l'interaction semble exclure une forte liaison à l'albumine comme explication des faibles taux d'élimination rencontrés en hémodialyse. Il est donc plus raisonnable d'incriminer, peut-être simultanément, d'une part une diffusion trop lente de ces deux toxines à travers la membrane, et d'autre part leur adsorption à la surface d'un système vasculaire dont on évalue l'étendue (c'est-à-dire l'aire interne de tous les vaisseaux sanguins) aux environs de 700 m². Ces deux hypothèses sont encore à vérifier.

L'ion Al³⁺ endommage-t-il l'ADN ?

L'aluminium est largement utilisé à l'heure actuelle (emballages, ustensiles de cuisine, colorants, médicaments...). Toutefois son innocuité est encore débattue, notamment son rôle dans certains types de cancer et la détermination de son interaction avec l'ADN permettrait d'apporter des éléments de discussion. Si une grande partie des interactions mesurées en ITC peuvent être traitées comme précédemment à l'aide d'un modèle impliquant une classe de sites identiques, certaines interactions concernant notamment des polymères ou l'ADN présentent des mécanismes plus complexes, l'interaction d'un ligand avec un site diminuant l'affinité du site voisin [4]. C'est pourquoi si l'interaction de Al³⁺ avec l'ADN est traitée selon le modèle simplifié ci-dessus, on aboutit à des paramètres thermodynamiques erronés. En effet, cette liaison est gouvernée par des interactions coulombiennes entre la charge positive du cation métallique et les charges négatives des phosphates de l'ADN. Les charges négatives sont donc neutralisées au fur et à mesure de l'interaction, ce qui diminue la constante d'affinité au fur et à mesure de la saturation puisque la densité de charge de l'ADN décroît proportionnellement. Le caractère fortement endothermique de la réaction (figure 4a) traduit une forte modification de la distribution spatiale des contre-ions au voisinage des groupements phosphate de la molécule d'ADN. Cette isotherme représente la chaleur normée par la quantité de matière injectée en fonction du rapport Al³⁺/ADN. Dans ce cas, la modification de la constante d'affinité en fonction de la force ionique permet

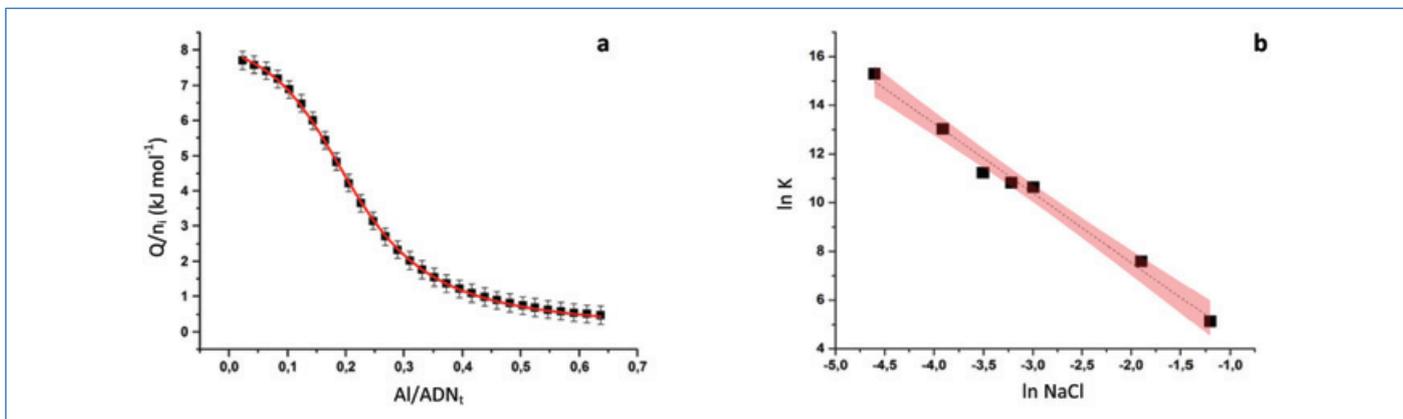


Figure 4 - a) Isotherme d'interaction de Al^{3+} avec l'ADN en conditions physiologiques ; b) dépendance de la constante d'affinité avec la concentration en NaCl.

d'une part de valider la nature électrostatique de l'interaction due à l'écrantage des charges, et d'autre part d'isoler dans l'interaction la composante purement électrostatique [5]. La linéarité du graphe représentant le logarithme de la constante d'affinité en fonction du logarithme de la concentration en NaCl (figure 4b) peut être exprimée par l'équation suivante [6] :

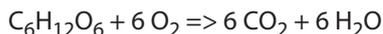
$$\ln(K_a) = \ln(K_{NE}) - n \cdot \ln[NaCl]$$

où K_{NE} représente la constante d'affinité de la partie non électrostatique, $[NaCl]$ la concentration en sel et n la quantité de matière en contre-ions déplacés lors de l'interaction.

La linéarité observée dans la figure 4b permet de constater que la partie non électrostatique de l'interaction est quasi nulle. D'autre part, la valeur de la pente permet de déterminer que la liaison d'un Al^{3+} sur l'ADN entraîne le déplacement de 2,8 charges portées par les contre-ions. Ces résultats permettent d'obtenir une compréhension des mécanismes gouvernant l'interaction. La liaison de l' Al^{3+} à l'ADN modifie localement la répartition des charges négatives de l'ADN. Cette modification locale du champ électrique peut perturber les interactions de l'ADN avec les enzymes de réparation et les rendre moins efficaces. Par contre, les énergies en jeu, qui suggèrent une interaction électrostatique, permettent d'exclure que les brins d'ADN subissent un dommage direct par rupture de liaisons covalentes.

Bioénergétique : cytotoxicité des métaux

Il est très facile de mettre en évidence par calorimétrie l'effet d'un composé toxique sur du matériel cellulaire vivant en étudiant sa bioénergétique cellulaire. En effet, d'un point de vue thermodynamique, l'ensemble des processus depuis la glycolyse jusqu'à la chaîne respiratoire peut se résumer en la réaction de combustion suivante :



dont l'enthalpie est ΔH° (glucose, 310 K, s) = - 2 808 kJ mol⁻¹. L'enthalpie étant une fonction d'état, sa valeur ne dépend pas du nombre d'étapes, très élevé dans un cycle biochimique. Ceci veut dire que quel que soit le mécanisme sous-jacent, la thermogénèse (ou production de chaleur) cellulaire est liée de la même manière à la consommation de glucose.

La toxicité du cadmium (qui se manifeste sur les fonctions digestive, respiratoire et surtout rénale) appelle d'autant plus l'attention que son absorption, qui est assez générale (que ce soit par l'alimentation ou par inhalation, notamment de fumée de cigarette) est cumulative, son élimination du corps humain se faisant avec une demi-période supérieure à dix ans. Pour

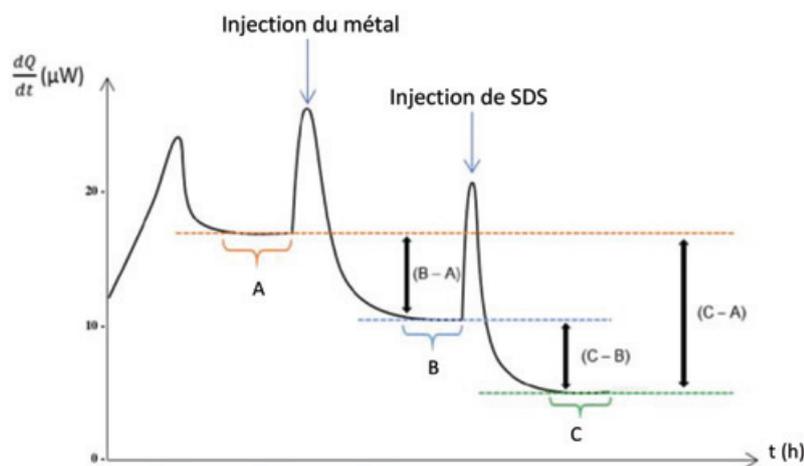


Figure 5 - Enregistrement calorimétrique type: A) thermogénèse de fibroblastes ; B) thermogénèse après exposition ; C) ligne de base (d'après [7]).

évaluer la toxicité du cadmium sous forme Cd^{2+} (et donc son effet sur la bioénergétique cellulaire), des cellules de peau ou « fibroblastes » en suspension dans un milieu cellulaire (1 million par mL) sont placées dans un calorimètre et le débit thermique est enregistré au cours du temps (figure 5) [7]. Après un premier pic dû à l'introduction de la seringue dans la cellule de mesure du calorimètre et après avoir atteint un premier palier thermique (en A sur la figure), une solution contenant le métal est ajoutée. Le deuxième pic correspond à l'enthalpie de dilution de la solution de Cd^{2+} dans le milieu cellulaire. Ensuite, la thermogénèse décroît sous l'effet toxique de Cd^{2+} jusqu'à un nouvel état métabolique. Une fois le nouveau palier atteint (B), une solution de dodécylsulfate de sodium (SDS) est injectée afin de détruire la cellule (ce qui se traduit par un troisième pic, correspondant à la dilution du SDS et l'explosion des fibroblastes), ceci permettant de définir la ligne de base correspondant au plateau C qui est celle du système en l'absence de tout métabolisme.

Ainsi, la différence de débit thermique entre A et B correspond à l'effet du métal sur la thermogénèse cellulaire tandis que la différence entre les plateaux initial et final A et C correspond à la thermogénèse physiologique des cellules de peau, qui dégage une puissance thermique de 15 ± 5 pW par cellule. Les mesures réalisées à plusieurs concentrations en Cd^{2+} ont montré que l'inhibition de la thermogénèse est proportionnelle à la dose d'exposition. Le cadmium a donc un effet direct sur le catabolisme du glucose et altère la voie métabolique qui fournit l'énergie nécessaire au bon fonctionnement cellulaire.

Stabilité des principes actifs pharmaceutiques

Pour enregistrer un médicament en France, une autorisation de mise sur le marché (AMM) doit être délivrée par les autorités de la santé. Les exigences françaises sont celles de l'Europe qui reprennent intégralement les règles internationales de l'ICH (International conference on harmonisation, ou Conseil international d'harmonisation des exigences techniques pour l'enregistrement des médicaments à usage humain). La stabilité d'un médicament ou d'un principe actif est son aptitude à conserver ses propriétés physiques, chimiques, microbiologiques et biologiques pendant toute sa période de validité. Le principe actif est le constituant du médicament qui définit son activité et sa toxicité intrinsèques. Ses propriétés physico-chimiques sont affinées pendant la phase de développement en vue du médicament final. Le vieillissement pourra affecter considérablement ces propriétés : apparition de produits de dégradation toxiques, diminution d'activité. Plus de 90 % des médicaments sont administrés par voie orale, le plus souvent sous une forme solide à partir de laquelle le principe actif doit passer dans la circulation sanguine. L'état solide choisi doit donc être conservé tout au long de son utilisation. L'étude de stabilité du principe actif est le fondement de la stabilité du médicament [8].

Pourquoi la calorimétrie ?

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) et la microcalorimétrie isotherme sont présentes dans la pharmacopée européenne qui décrit les techniques et exigences d'analyse des médicaments. La DSC, qui permet des mesures rapides, est particulièrement bien adaptée à l'industrie, grâce aussi à sa polyvalence, son automatisation et son couplage possible à des mesures par IR, rayons X, thermogravimétrie et spectrométrie de masse [8-14]. Les phénomènes observés en DSC sont reliés à la thermodynamique et à la règle des phases de Gibbs. Toute forme solide peut être affectée par des variations de température, de pression ou d'humidité avec des changements de phase obéissant aux règles thermodynamiques. Ces changements sont accompagnés d'effets endothermiques ou exothermiques mesurables par DSC. C'est la raison pour laquelle la DSC est unique pour l'étude des transitions polymorphiques qu'on souhaite éviter au cours du stockage, du transport et de la manutention du principe actif et du médicament. Les formes polymorphes d'un principe actif ayant des solubilités différentes, il peut s'ensuivre des problèmes au niveau de la dissolution du médicament.

Un exemple qui a profondément marqué l'industrie pharmaceutique est celui du ritonavir, un médicament antirétroviral utilisé pour le traitement de l'infection par le VIH. En effet, en 1998, Abbott, qui le commercialisait depuis dix-huit mois sous le nom de Norvir®, a dû arrêter sa production après qu'on ait découvert sa transformation inattendue en un polymorphe peu soluble. Une année entière – pendant laquelle on peut estimer à 250 millions de dollars le montant des ventes perdues – a été nécessaire pour la refonte des procédés de fabrication et de conservation de ce médicament et pour en obtenir à nouveau l'autorisation de mise sur le marché aux États-Unis.

Le polymorphisme peut avoir un impact extrêmement important sur l'activité biologique et la toxicité et les autorités de contrôle internationales, qui veillent à l'efficacité et à l'innocuité des médicaments, sont préoccupées par le contrôle de leurs transitions polymorphiques et donc de leur stabilité.

Pour cette raison, elles y ont consacré plusieurs chapitres (recouvrant vrai polymorphisme, solvates, hydrates, état amorphe) dans le dossier AMM, dont l'arbre de décision de la directive ICH Q6 pour les spécifications de qualité. L'étude de la transition vitreuse des formes amorphes, qui est très facilement suivie par DSC, est particulièrement importante pour les formes solides inhalées, dont on doit éviter la forme amorphe. En effet, la taille des particules doit rester assez faible pour permettre la pénétration dans les poumons ; or en général, les formes amorphes se transforment en forme cristalline sous l'effet de l'humidité, avec augmentation de la taille des particules et donc diminution d'activité. La microcalorimétrie isotherme est récemment utilisée en routine grâce aux mesures de très faibles énergies des recristallisations de la phase amorphe en forme cristalline. Par ailleurs, c'est encore l'application de la thermodynamique qui permet de calculer la somme des impuretés formant un eutectique avec le principe actif, et donc de déterminer la pureté de ce dernier.

Variété des objectifs et des paramètres des études de stabilité

Les objectifs des études de stabilité sont multiples :

- connaître très tôt les facteurs influençant les caractéristiques de qualité du principe actif en vue du médicament désiré ;
- identifier les produits de dégradation et leurs mécanismes de formation ;
- identifier les paramètres physico-chimiques de l'état solide, particulièrement le polymorphisme ;
- développer les méthodes analytiques permettant de séparer et de détecter les impuretés de la synthèse et les produits de dégradation ;
- fixer les périodes de contrôle ;
- choisir l'emballage et les conditions de stockage ;
- définir les conditions de transport et de manutention ;
- fixer les conditions de stockage et de manipulation de la substance de référence utilisée pour déterminer la teneur du principe actif et du médicament.

De même, les paramètres susceptibles d'agir sur la stabilité sont nombreux :

- la nature du sel choisi pour principe actif ;
- la forme de l'état solide, métastable ou stable, amorphe ou cristallin, hydraté ou non ;
- la taille des particules ;
- les impuretés résiduelles de la synthèse, notamment métalliques, la nature du solvant ;
- les conditions de l'environnement : température, lumière, atmosphère oxydante, humidité ;
- la nature de l'emballage.

Les essais de « stress », sur les conditions de la décomposition forcée en fonction du pH, de la température, de l'humidité, de la présence d'oxygène etc. sont menés dès le début du développement et font partie du dossier d'enregistrement. Ils orientent le choix du sel et des méthodes analytiques permettant de suivre la dégradation. Le dossier de stabilité selon la directive ICH Q1 doit obéir au protocole fixé par les autorités pour les lots de phases cliniques, les lots de transposition à l'échelle industrielle, les lots de mise sur le marché, puis enfin les lots de suivi de production. Les températures, le degré d'humidité, les durées de stockage et la dégradation sous l'action de la lumière sont fixés. Un modèle d'évaluation des résultats est donné. Un changement de synthèse ou même seulement de site de production engendre une nouvelle étude de stabilité.

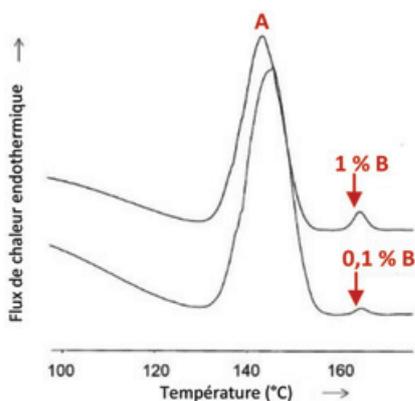


Figure 6 - Sensibilité de la DSC pour détecter la transformation en forme cristalline B d'une forme A thermodynamiquement instable pendant son stockage (courbes réalisées avec des appareils DSC-2 ou DSC-7 de Perkin Elmer).

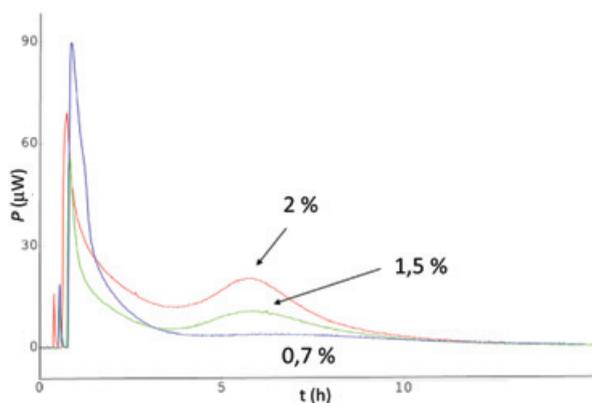


Figure 7 - Détermination de la teneur en produit amorphe par microcalorimétrie sous atmosphère de diméthylformamide (obtenu avec l'instrument Thermal Activity Monitor de Thermometrics).

Effets du polymorphisme sur la stabilité

Bien qu'il soit difficile de quantifier le polymorphisme par DSC en raison des facteurs de cinétique inhérents à cette technique, sa sensibilité pour détecter des traces de forme stable dans une forme métastable peut être mise à profit. C'est le cas dans l'exemple de la *figure 6* : lors d'un changement d'échelle dans la production, une forme B non détectée auparavant est apparue dans la forme A choisie. Les traces de forme B accélèrent la transformation lors du stockage, de sorte que les lots ne pouvaient être stockés raisonnablement si des traces de forme B étaient présentes [13]. On voit sur la figure qu'une

concentration de 0,1 % est encore facilement détectée. C'est donc cette méthode qui a permis de suivre la fabrication et les conditions de stockage de ce principe actif au réfrigérateur. En parallèle, une nouvelle formule du médicament solubilisant cette nouvelle forme a été développée.

La microcalorimétrie isotherme permet de son côté de mesurer précisément les énergies de recristallisation des formes amorphes sous l'effet de vapeurs d'eau ou de solvant. L'exemple donné dans la *figure 7* concerne un médicament administrable par inhalation en développement. Il faut éviter la forme amorphe pouvant recristalliser avec augmentation de la taille des particules qui risquent alors de ne pas atteindre correctement les poumons. Cette figure montre la facilité avec laquelle cette technique permet de ne détecter que 1,5 % d'amorphe, ce qui n'est d'ailleurs pas une limite [14]. Là aussi, la technique est utilisable en routine.

Détermination de pureté par DSC

La DSC permet de mesurer, aux faibles concentrations molaires (< 2 %), la concentration totale des impuretés formant un eutectique avec le principe actif, par application de la loi de van't Hoff, sans nécessité de disposer d'une référence pure du principe actif [12, 15], à condition qu'il n'y ait pas de dégradation au point de fusion de la molécule. La présence d'impuretés eutectiques se manifeste sur le liquidus du diagramme de phase par l'élargissement du pic de fusion final et l'abaissement de la température de fusion. La *figure 8a* montre bien cet effet qualitativement et la *figure 8b* présente le résultat du calcul de pureté correspondant pour moins de 2 % molaires d'impuretés. Il est dit généralement que c'est une méthode de mesure absolue de la pureté. Toutefois, la nature des différentes impuretés doit être déterminée car leur structure et leur qualification permettent de les introduire dans les spécifications analytiques du principe actif. C'est donc au début du développement que la DSC est une aide fort utile, quand la méthode chromatographique ne sépare pas les impuretés ou que la détection choisie est inappropriée. Elle est également précieuse lorsque des changements de synthèse ou même de site de production font apparaître d'autres produits de dégradation, soit par suite de l'autocatalyse d'une impureté, ou d'un changement polymorphique, ou d'une modification de taille des particules ou de la présence de traces de solvants résiduels. Cette même détermination de pureté permet enfin de valider la bonne stabilité des principes actifs en fin de durée de stockage [8].

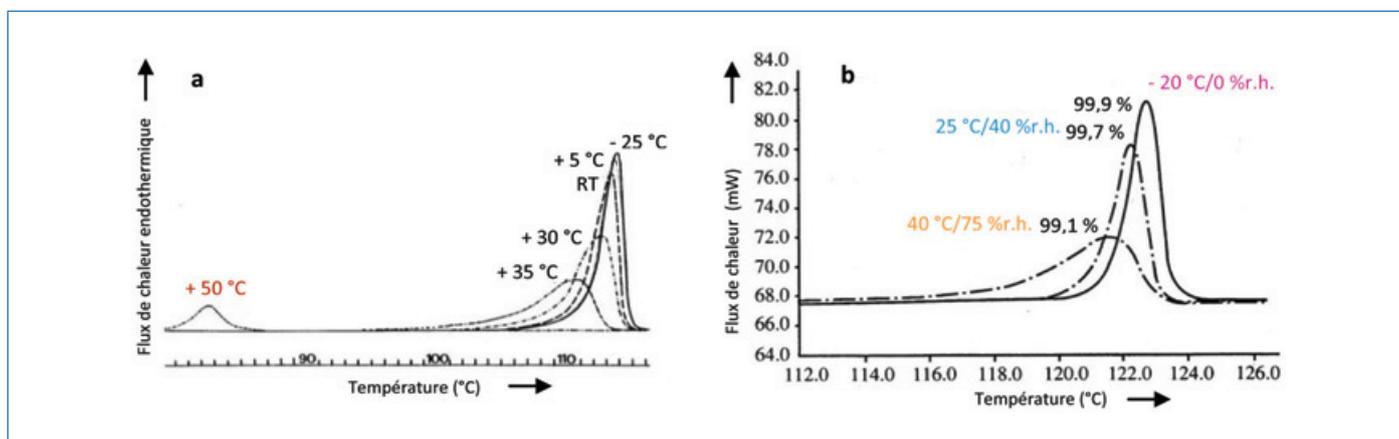


Figure 8 - a) Courbes de DSC d'échantillons de stéroïde stockés trois mois aux températures indiquées, selon le protocole d'étude de la stabilité ; b) analyses de pureté par DSC d'échantillons d'un principe actif « stressés » pendant quatre semaines aux températures et aux taux d'humidité indiqués (courbes réalisées avec des appareils DSC-2 ou DSC-7 de Perkin Elmer).

La *figure 8a* concerne le premier exemple que nous avons rencontré qui nous démontrait l'intérêt d'utiliser la DSC. Ce stéroïde en phase de recherche, abandonné par la suite, était stocké à température ambiante puisqu'aucune dégradation n'avait été mise en évidence par chromatographie. Pourtant, les mesures de DSC des échantillons stockés à différentes températures montrent que cette substance devient extrêmement instable, même à température modérée [15].

La *figure 8b* donne les résultats d'analyse de pureté par DSC d'un principe actif en phase de recherche, stocké dans différentes conditions de température et d'humidité, montrant une dégradation que ne révélait pas la chromatographie [8]. Dans ces deux cas de substances non commercialisées, les méthodes d'analyse de pureté par chromatographie ont dû être révisées, les produits de dégradation isolés et les conditions d'emballage et de stockage modifiées.

Les programmes de stabilité à long terme concernent la qualité définitive des lots de principe actif. Le résultat de DSC de la *figure 9*, obtenu après l'essai de photo-stabilité du principe actif soumis à une illumination de 1 200 klux h⁻¹ selon la directive ICH Q1, montre aussi une dégradation que la chromatographie ne permettait pas de détecter. Un emballage protégeant le principe actif de la lumière permet d'éviter cette dégradation.

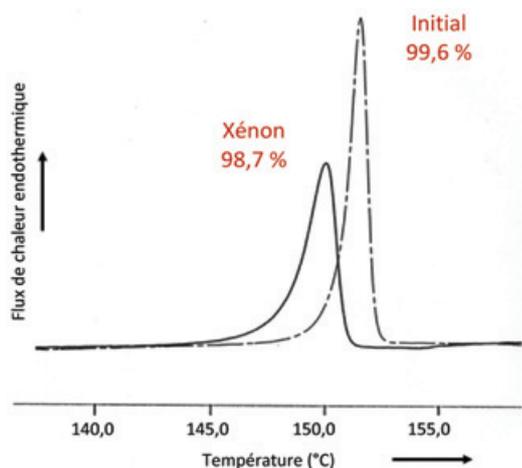


Figure 9 - Courbes de DSC pour un principe actif avant et après « stress » sous l'effet d'une insolation avec une lampe au xénon, selon la directive ICH Q1 (courbes réalisées avec des appareils DSC-2 ou DSC-7 de Perkin Elmer).

Dépollution et décontamination par adsorption

Diversité des polluants et des matériaux adsorbants

Les procédés développés pour traiter en phase liquide la pollution des eaux, des sols ou des sédiments utilisent très souvent des matériaux adsorbants. Ces polluants peuvent être organiques (colorants, résidus médicamenteux, pesticides...), mais aussi minéraux ou métalliques (nitrate, plomb, arsenic, cadmium, chrome, mercure, zinc, cyanure...). De manière générale, un matériau dédié à la dépollution doit donc être fortement adsorbant en termes de quantité et d'affinité, en lien avec une aire spécifique élevée. Ces adsorbants peuvent être d'origine synthétique, élaborés « à façon » pour adapter leurs propriétés (cristallochimiques, surfaciques) aux performances recherchées. À l'opposé, ils peuvent être d'origine naturelle (argiles, zéolithes...), bénéficiant d'un coût modéré et d'importantes quantités disponibles, mais souffrant de la variabilité de ces mêmes ressources naturelles (impuretés, hétérogénéités...). Qu'il s'agisse de matériaux minéraux,

organiques ou hybrides, de matériaux à charge ionique variable ou permanente, il existe de très nombreuses déclinaisons de leurs caractéristiques texturales, structurales et physico-chimiques permettant d'accéder à des solutions performantes pour capter des polluants d'un large spectre. Compte tenu de la diversité des couples adsorbat/adsorbant, les forces motrices responsables de l'adsorption, de l'échange, de la complexation, sont très variables. Pour mieux les étudier, des études thermodynamiques complètes doivent être effectuées. Cela peut être réalisé à partir d'isothermes d'adsorption déterminés à différentes températures. Cependant, bien que cette approche indirecte soit possible, la mesure directe des enthalpies d'adsorption par calorimétrie est considérée comme plus fiable et doit être préférée.

Complémentarité des deux techniques calorimétriques couramment utilisées

Plusieurs méthodes sont disponibles, parmi lesquelles la calorimétrie à flux de liquide et la titration calorimétrique isotherme, ou ITC, sont les plus courantes. La calorimétrie à flux de liquide est une mesure en mode dynamique durant laquelle une solution percole à travers le solide adsorbant. Lorsque le solvant est remplacé par une solution de soluté (dans le solvant), la chaleur de déplacement du solvant par le soluté adsorbé est mesurée et rapportée à la quantité adsorbée. Cette procédure en mode dynamique et continu offre l'avantage de faire circuler des solutions à concentration, pH, force ionique... fixes et imposés. Il est possible de réaliser des cycles d'adsorption/désorption, et ainsi d'évaluer la réversibilité du phénomène. Cependant, cette même circulation peut aussi générer la lixiviation du matériau, voire des chemins préférentiels de circulation, ne donnant pas accès à la totalité de la surface réactive. La quantité d'adsorbant est très faible (10-50 mg) compte tenu du volume de la cellule de mesure (50 µL) et l'acquisition point par point en fait une procédure assez longue. Il existe peu d'appareils permettant ces mesures, ce qui en fait une méthode peu commune. En revanche, les systèmes dits de titration calorimétrique sont plus courants. Les mesures en ITC sont répandues en phase homogène (complexation métal/ligand par exemple), mais elles le sont beaucoup moins à l'interface solide/liquide sur des suspensions de particules. Dans cette configuration, la suspension contenant le matériau est titrée par addition de la solution contenant l'espèce à adsorber. Le flux de chaleur correspondant est alors enregistré, intégré, puis rapporté à la quantité adsorbée pour chacune des injections. Il s'agit aussi d'une méthode point par point, mais les injections successives en font une mesure moins fastidieuse qu'en mode dynamique. On mesure alors ce que l'on appelle les enthalpies molaires différentielles, c'est-à-dire des grandeurs enthalpiques molaires partielles. Ces appareils sont plus récents, plus sensibles et plus économes en soluté adsorbable que les calorimètres à flux de liquide, et permettent de travailler à plus faible concentration. Le maintien d'une agitation régulière assure un bon mélange entre le solide et l'espèce à adsorber, mais cette agitation peut en retour générer une dérive de ligne de base en particulier si la viscosité varie (exemple de la floculation des particules). Cette procédure de titrage présente l'inconvénient de laisser le pH et la force ionique libres, et la procédure de soustraction des contributions thermiques dues à la dilution est assez délicate. Les outils calorimétriques utilisés dans le domaine de la dépollution permettent de mieux comprendre l'adsorption des différents polluants en mettant en évidence des effets ténus

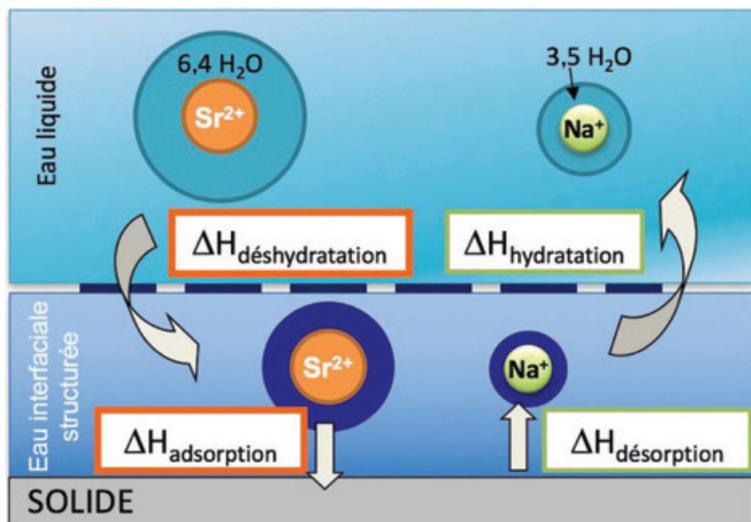


Figure 10 - Différentes contributions à l'enthalpie de déplacement lors de l'échange strontium/sodium : adsorption des ions Sr^{2+} , relargage des ions Na^+ , déshydratation partielle du Sr^{2+} adsorbé et réhydratation du Na^+ libéré.

par exemple à la spécificité des ions, au confinement dans les matériaux poreux, ou à la physico-chimie de surface du matériau adsorbant.

Adsorption de métaux lourds

Nous devons préciser pour commencer que ce que l'on appelle couramment une enthalpie d'adsorption en solution est toujours, en réalité, une enthalpie de déplacement puisque l'espèce à adsorber doit déplacer soit le solvant, soit une autre espèce précédemment adsorbée. Ce que l'on mesure par calorimétrie englobe donc au minimum une enthalpie d'adsorption et une enthalpie de désorption. À cela s'ajoutent souvent les enthalpies correspondant à d'autres phénomènes. Ainsi, dans le cas des matériaux échangeurs lamellaires, comme les argiles de type smectites ou les hydroxydes doubles lamellaires, respectivement échangeurs de cations et d'anions, il peut s'agir de l'adsorption des autres espèces présentes (hydroxyles ou carbonates très souvent présents naturellement), de l'intercalation de ces espèces, de la co-adsorption possible des contre-ions, du démouillage des surfaces, et enfin de la réhydratation des espèces désorbées et de la déshydratation des espèces adsorbées.

La figure 10 montre les quatre composantes de l'enthalpie de déplacement dans le cas de l'adsorption du strontium sur une surface déjà chargée de sodium. Elles correspondent respectivement à l'adsorption du strontium, au relargage du sodium, à la déshydratation partielle du Sr^{2+} au niveau de la couche d'eau interfaciale structurée, et enfin à la réhydratation du Na^+ au moment de sa libération dans l'eau liquide. Expérimentalement, c'est la contribution totale qui est mesurée, mais le challenge est de remonter à chacune des contributions individuelles, ou *a minima* au couple adsorption/désorption et au couple déshydratation/hydratation. Si les propriétés d'hydratation des ions en solution sont référencées dans la littérature, plusieurs inconnues subsistent dans le schéma de la figure 10. En effet, au niveau de l'interface où l'eau interfaciale est plus structurée et plus dense qu'en phase liquide, le nombre de molécules d'eau dans la coquille d'hydratation des ions n'est pas connu. Le rapport entre adsorption et désorption est aussi une inconnue importante que l'on cherche à déterminer. C'est grâce aux mesures calorimétriques qu'il a été possible de mettre en évidence, dans les systèmes silices/métaux lourds,

que l'enthalpie de déplacement est majoritairement corrélée à l'enthalpie d'hydratation des ions [16], ce qui en fait la force motrice majeure de la sorption des ions, en lien avec la spécificité des ions.

Adsorption de colorants ou de radionucléides dans les matériaux lamellaires

De nombreux travaux ont été menés par calorimétrie sur l'adsorption de cations, en particulier des radionucléides, sur des argiles [17]. Les travaux sur l'adsorption d'anions sur des matériaux lamellaires sont beaucoup moins répandus. Sur des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) qui sont considérés comme des argiles anioniques, la diffraction des rayons X permet de mettre en évidence les évolutions structurales provoquées par l'adsorption. Mais c'est grâce à la calorimétrie, et plus spécifiquement à l'ITC, qu'il est possible de discriminer les forces d'interactions entre les polluants ciblés (ici des colorants) et le solide. Sur des HDL à base de magnésium et d'aluminium, des séries de colorants (MO pour « Methyl Orange », OII pour « Orange II », et OG pour « Orange G ») et d'oxo-anions (HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}) ont été adsorbées. Ces anions plus ou moins toxiques présentent des capacités d'adsorption similaires, mais diffèrent par leurs enthalpies intégrales molaires de déplacement (qui sont calculées à partir d'expériences calorimétriques où l'adsorption a été conduite jusqu'à l'obtention d'un plateau de saturation sur l'isotherme d'adsorption ; l'enthalpie intégrale de déplacement alors mesurée est rapportée à la mole d'adsorbable). On voit sur la figure 11 que le déplacement des ions nitrate par des anions chromate ou sulfate est pratiquement athermique, alors que par du « Methyl Orange », il est fortement exothermique. De telles informations permettent de classer les fortes ou faibles interactions entre les matériaux adsorbants et tel ou tel polluant comme ces colorants azoïques (tels les anioniques de cette figure) ou les chromates.

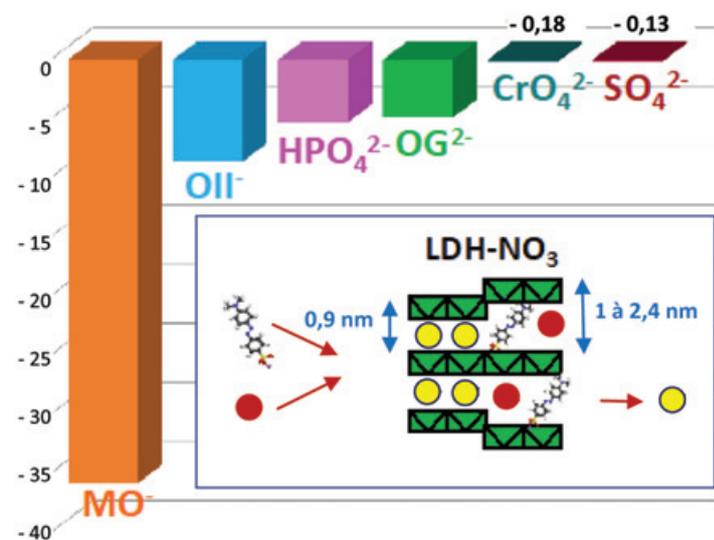


Figure 11 - Enthalpie de déplacement d'ions nitrate NO_3^- par des colorants anioniques (MO : « Methyl Orange » ; OII : « Orange II », OG : « Orange G ») ou des oxo-anions (HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}) sur des hydroxydes doubles lamellaires à base de magnésium et d'aluminium. Dans l'encadré, les disques jaunes représentent les ions nitrate déplacés par l'adsorption du colorant ou de l'oxo-anion, lui-même capable d'élargir l'espace inter-feuillets [18].

Grâce à cette évaluation des enthalpies de déplacement, il est possible d'établir des échelles d'interactions entre des matériaux et des radionucléides (strontium, césium...) en présence d'autres ions compétiteurs (calcium, sodium...). Dans le cas

du traitement d'effluents contaminés ou d'eaux de refroidissement lors d'incidents nucléaires comme celui de Fukushima, les matériaux doivent être en mesure d'adsorber sélectivement les radionucléides et non les ions compétiteurs qui sont aussi présents dans l'effluent à traiter, dans l'eau de mer ou celle du fleuve contaminé. Les approches calorimétriques peuvent alors aider les industriels sur le choix du meilleur matériau adsorbant à utiliser (ce sont souvent des échangeurs de type zéolithe, résine échangeuse, matériau lamellaire...), en sélectionnant celui qui est en mesure de retenir une plus grande quantité de radionucléides, et surtout avec une enthalpie de déplacement supérieure à celle des ions compétiteurs [18-19].

Améliorer l'adsorption de métaux lourds ou de polluants organiques

Les enthalpies d'adsorption sont fortement conditionnées par les propriétés intrinsèques des matériaux adsorbants. C'est pourquoi, pour piéger des radionucléides, des métaux lourds ou des polluants organiques, on doit adapter soit la porosité, soit la physico-chimie des surfaces. C'est ainsi qu'on peut voir sur la *figure 12* que l'enthalpie de déplacement correspondant à l'adsorption de cadmium est quatre fois plus élevée sur une silice non poreuse que sur une silice poreuse d'une largeur de pore moyenne de 4 à 6 nm. Cette illustration montre que, outre les effets d'hydratation décrits précédemment, le confinement dans les matériaux poreux et la répartition des sites de surfaces modifient notablement les forces d'adsorption [20].

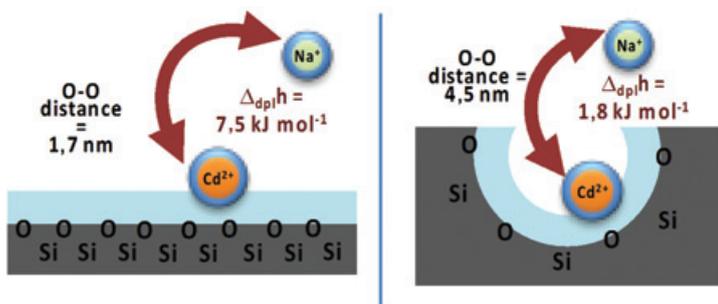


Figure 12 - Lors de l'adsorption/échange de Cd^{2+} , l'enthalpie de déplacement mesurée est quatre fois plus élevée sur une silice non poreuse (à gauche) que sur une silice poreuse.

Dans le cas de la rétention de polluants organiques, les caractéristiques hydrophiles ou hydrophobes des surfaces sont déterminantes dans les processus d'adsorption. Les charbons actifs de différentes sources sont très couramment utilisés pour l'adsorption de molécules organiques [21]. Leur physico-chimie de surface a une incidence directe sur les affinités d'adsorption et sur les enthalpies d'adsorption mesurées. La sorption de molécules hydrophobes est aussi possible sur des silices nanostructurées modifiées. Ces solides, appelés ici mésophases ou mésostructures, sont des matériaux mésoporeux dans lesquels le tensioactif utilisé pour obtenir la nanostructuration est toujours présent, le matériau n'ayant pas subi la calcination destinée habituellement à extraire cet agent structurant. Des molécules non polaires comme le chlorophénol peuvent ainsi être plus facilement retenues dans la porosité du matériau, et plus particulièrement dans le cœur hydrophobe créé par les tensioactifs [22]. Puisque les mesures calorimétriques sont sensibles à tout changement d'état des molécules adsorbées, on observe sur de tels systèmes différentes enthalpies et des effets entropiques plus ou moins

marqués. Ceci témoigne d'une évolution de l'ordre local et démontre que le chlorophénol présente différents environnements locaux et différents niveaux de confinement, en fonction de la taille de la molécule tensioactive présente dans la porosité. Par ailleurs, les énergies d'interaction entre ces mésostructures et des solutés comme le phénol, le 3-chlorophénol, le 3,5-dichlorophénol, ou la p-toluidine ont aussi été déterminées par microcalorimétrie, montrant ainsi qu'elles varient avec le caractère hydrophobe de ces molécules [23].

Adsorption de Cr(VI) sur des matériaux ionosiliciques hybrides

Ces dernières années, des matériaux innovants de type ionosilice [24], constitués de sous-structures ioniques, ont été identifiés comme d'excellents adsorbants [25-26], présentant des capacités bien supérieures aux produits commerciaux tels que les résines échangeuses. C'est par calorimétrie qu'il a été possible de montrer l'incidence des propriétés de surface des matériaux sur les forces d'interaction des ions chromate au cœur du matériau. La *figure 13* montre l'adsorption de chromate sur des solides hybrides poreux préparés à partir de précurseurs ammonium oligosilylés. Les matériaux obtenus sont composés de sous-structures à base d'amine protonée (ionosilice 1 ou HTrisN sur la *figure 13*), d'ammonium méthylé (ionosilice 2 ou MeTrisN), ou encore tétrasilylé (ionosilice 3 ou TetraN). Près de 90 % des sites sont accessibles, et l'accessibilité des sites est similaire pour tous les matériaux. Par contre, l'enthalpie de déplacement intégrale évaluée par ITC (*figure 13* en bas) est la plus élevée pour le matériau ionosilicique HTrisN, et la plus faible pour le matériau ionosilicique TetraN qui présente une sous-structure cationique avec le plus fort encombrement stérique. Pour cette famille de matériaux capables

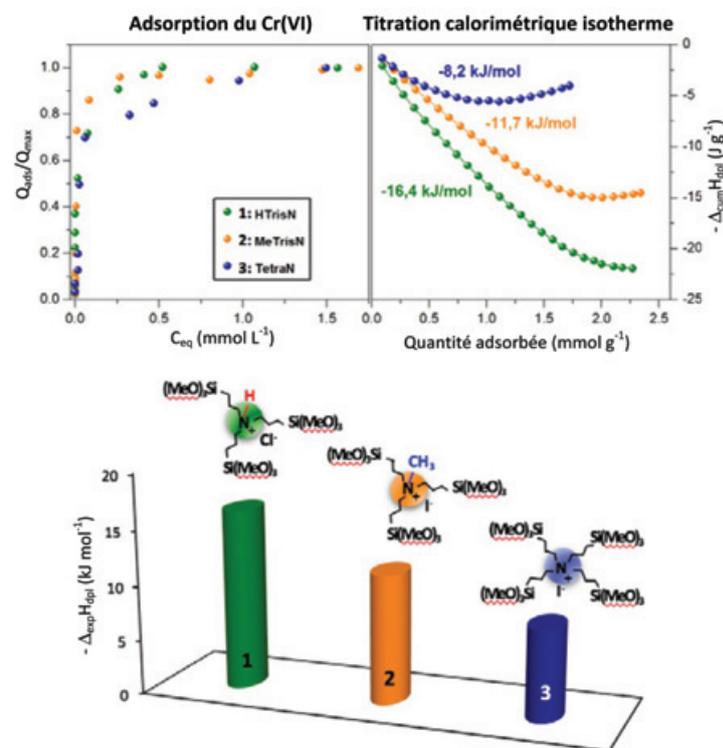


Figure 13 - Propriétés d'adsorption des ionosilices 1, 2 et 3 préparées à partir des structures ioniques (HTrisN pour la sous-structure amine protonée, MeTrisN pour l'ammonium méthylé et TetraN pour l'ammonium tétrasilylé). Isothermes d'adsorption de chrome Cr(VI) (en haut à gauche) et évolution des enthalpies différentielles de déplacement correspondantes (en haut à droite) en fonction de la quantité adsorbée. Sur la figure du bas, les hauteurs des trois colonnes représentent les enthalpies intégrales de déplacement [26].

de piéger la même quantité de chromate, seule l'ITC a montré que l'énergie d'interaction dépendait de l'encombrement stérique des sites d'adsorption et de leur caractère plus ou moins hydrophile. Sur des matériaux similaires, des effets d'empilement π entre les cycles aromatiques du matériau et de l'espèce adsorbée ont été observés lors de l'adsorption d'un médicament comme le p-aminosalicylate [25].

[1] Sari J.C., Gilli R., Peyrot V., Briand C., A microcalorimetric method using a minimal quantity of reactant to determine protein-ligand binding parameters, *Thermochim. Acta*, **1989**, 147, p. 119.

[2] Bruylants G., Bartik K., Utilisation de la calorimétrie à titrage isotherme pour l'étude des interactions entre (bio)molécules, *Chimie Nouvelle*, **2005**, 88, p. 9.

[3] Ghuman J., Zunsain P.A., Petitpas I., Bhattacharya A.A., Structural basis of the drug-binding specificity of human serum albumin, *J. Mol. Biol.*, **2005**, 353, p. 38.

[4] McGhee J., von Hippel P., Theoretical aspects of DNA-protein interactions: co-operative and non-co-operative binding of large ligands to a one-dimensional homogeneous lattice, *J. Mol. Biol.*, **1974**, 86, p. 469.

[5] Lounis F.M., Chamieh J., Leclercq L., Gonzalez P., Geneste A., Prelot B., Cottet H., Interactions between oppositely charged polyelectrolytes by ITC: effect of ionic strength and charge density, *J. Phys. Chem. B*, **2017**, 121, p. 2684.

[6] Privalov P.L., Dragan A.I., Crane-Robinson C., Interpreting protein/DNA interactions: distinguishing specific from non-specific and electrostatic from non-electrostatic components, *Nucleic. Acids. Res.*, **2011**, 39, p. 2483.

[7] Belliaro C., Gallice P., Chaspoul F., Corréard F., Bergé-Lefranc D., Effect of Ni(II), Cd(II) and Al(III) on human fibroblast bioenergetics, a preliminary comparative study, *J. Therm. Calorim.*, **2016**, 123, p. 2543.

[8] Giron D., Le principe actif, fondement de la stabilité du médicament, *STP Pharma Pratiques*, **2005**, 15, p. 1.

[9] Giron D., Le polymorphisme, *Labo-Pharma*, **1981**, 307, p. 151.

[10] Bauer M., Le polymorphisme, son origine, ses caractéristiques, ses conséquences, dans le domaine pharmaceutique, *STP Pharma Pratiques*, **1999**, 9, p. 354.

[11] Giron D., Thermal analysis and calorimetric methods in the characterization of polymorphs and solvates, *Thermochim. Acta*, **1995**, 248, p. 1.

[12] Masse J., Bauer M., Billot P., Broquaire M., Chauvet A., Doveze J., Garinot O., Giron D., Popoff C., Analyse calorimétrique différentielle, Rapport d'une commission SFSTP, *STP Pharma Pratiques*, **1997**, 7, p. 253.

[13] Giron D., Mutz M., Garnier S., Solid state of pharmaceutical compounds: impact of the ICHQ6 guideline on industrial development, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2004**, 77, p. 709.

[14] Giron D., Monnier S., Mutz M., Piéchon P., Buser T., Stowasser F., Schulze K., Bellus M., Comparison of quantitative methods for analysis of polyphasic pharmaceuticals, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**, 89, p. 729.

[15] Giron D., Place of DSC purity analysis in pharmaceutical development, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1995**, 44, p. 217.

[16] Prelot B., Lantenois S., Charbonnel M.-C., Marchandeu F., Douillard J.M., Zajac J., What are the main contributions to the total enthalpy of displacement accompanying divalent metal adsorption at the silica-electrolyte interface?, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 396, p. 205.

[17] Rotenberg B., Morel J.P., Marry V., Turq P., Morel-Desrosiers N., On the driving force of cation exchange in clays: insights from combined microcalorimetry experiments and molecular simulation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2009**, 73, p. 4034.

[18] Darmograi G., Prelot B., Geneste A., Martin-Gassin G., Salles F., Zajac J., How does competition between anionic pollutants affect adsorption on Mg-Al layered double hydroxide? Three competition schemes, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, p. 10410.

[19] Alby D., Salles F., Geneste A., Prelot B., Zajac J., Charnay C., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of manganate nanoflowers for selective retention of strontium, *J. Haz. Mat.*, **2019**, 368, p. 661.

[20] Prelot B., Lantenois S., Chorro C., Charbonnel M.-C., Zajac J., Douillard J.M., Effect of nanoscale pore space confinement on cadmium adsorption from aqueous solution onto ordered mesoporous silica: a combined adsorption and flow calorimetry study, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, p. 19686.

[21] Morlay C., Laidin I., Chesneau M., Joly J.-P., Charbons actifs et traitement des eaux, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 95.

[22] Denoyel R., Rey E.S., Solubilization in confined surfactant mesophases, *Langmuir*, **1998**, 14, p. 7321.

[23] Hanna K., Beurroies I., Denoyel R., Desplandier-Giscard D., Galarneau A., Renzo F.D., Sorption of hydrophobic molecules by organic/inorganic mesostructures, *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 252, p. 276.

[24] Prelot B., Hesemann P., Les matériaux poreux ionsiliciques appliqués à la dépollution, *L'Act. Chim.*, **2018**, 430-431, p. 55.

[25] Thach U.D., Prelot B., Hesemann P., Design of ionosilicas: tailoring ionosilicas for the efficient adsorption of p-aminosalicylate, *Sep. Purif. Technol.*, **2018**, 196, p. 217.

[26] Thach U.D., Prelot B., Pellet Rostaing S., Zajac J., Hesemann P., Surface properties and chemical constitution as crucial parameters for the sorption properties of ionosilicas: the case of chromate adsorption, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1, p. 2076.

David BERGÉ-LEFRANC,

maître de conférences à la Faculté de pharmacie, Université d'Aix-Marseille.

Courriel : david.berge-lefranc@univ-amu.fr

Danièle GIRON,

retraitée de Novartis, Bâle.

Courriel : danièle.giron2@orange.fr

Bénédicte PRELOT,

chargée de recherche au CNRS, Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM (UMR 5253), équipe AIME.

Courriel : benedicte.prelot@umontpellier.fr



La calorimétrie et les matériaux

Résumé Cet article montre par une série d'exemples comment la calorimétrie permet de guider et de suivre de façon continue les transformations subies au cours de leur synthèse par des matériaux très divers (polymères thermodurcissables ou thermoplastiques, liants hydrauliques, alliages métalliques) et comment cette technique est un outil de caractérisation du matériau fini et de son vieillissement. Sont en particulier abordées les méthodes calorimétriques d'étude de la nanoporosité (thermoporométrie, calorimétrie de désorption) et de détermination de l'aire spécifique (calorimétrie d'immersion et méthode absolue de Harkins et Jura, calorimétrie d'adsorption à détection infrarouge).

Mots-clés **Caractérisation des polymères, prise des ciments, diagrammes de phases, thermoporométrie, aire spécifique, calorimétrie.**

Abstract **Calorimetry and materials: study of polymers, hydraulic binders, metal alloys and nanoporous adsorbents** This paper shows through a set of examples how calorimetry is able to guide and continuously monitor the transformations undergone during their synthesis by a variety of materials (polymers, hydraulic binders, metal alloys). It also illustrates how calorimetry is a tool for characterizing the finished material and its aging. Particular attention is given to the calorimetric methods for the characterization of nanoporosity (thermoporometry, desorption calorimetry) and specific surface area (immersion calorimetry and Harkins and Jura absolute method, adsorption calorimetry with infrared detection).

Keywords **Polymer characterization, cements hardening, phase diagrams, thermoporometry, specific surface area, calorimetry.**

Parce qu'elle offre un moyen non destructif de suivre toutes sortes de transformations physiques ou chimiques et qu'elle s'accommode de toutes formes d'échantillons, y compris opaques, la calorimétrie est devenue d'usage courant en science des matériaux. Elle est en effet utilisée à la fois pour mettre sur pied, suivre et contrôler le processus de préparation du matériau, caractériser le matériau fini et enfin suivre son vieillissement. C'est ce qui est illustré ci-après par des exemples pris dans les domaines des polymères, des liants hydrauliques, des alliages métalliques et des adsorbants nanoporeux.

L'étude des polymères

La mise en œuvre d'un polymère (par moulage, extrusion, expansion...) et son utilisation dépendent directement de son état physique (liquide, pâteux, vitreux, cristallisé...) et chimique (plus ou moins polymérisé ou réticulé...) qui est lui-même la conséquence du chemin thermique suivi. On comprend alors facilement le rôle central joué par une technique capable de suivre les changements d'état à travers toutes sortes de programmes de températures : la calorimétrie différentielle à balayage de température (aussi appelée analyse calorimétrique différentielle ou encore DSC) [1], d'autant plus qu'elle donne accès à la fois aux températures, aux vitesses et aux enthalpies de transformation. En effet, on peut souvent considérer que le flux thermique enregistré est proportionnel à la vitesse de transformation, tandis que l'intégration partielle ou totale en fonction de la température ou du temps du signal calorimétrique permet de déterminer l'enthalpie de réaction (figure 1).

C'est ce qui est illustré ci-après pour les deux familles de « matières plastiques » que sont les thermoplastiques et les thermodurcissables.

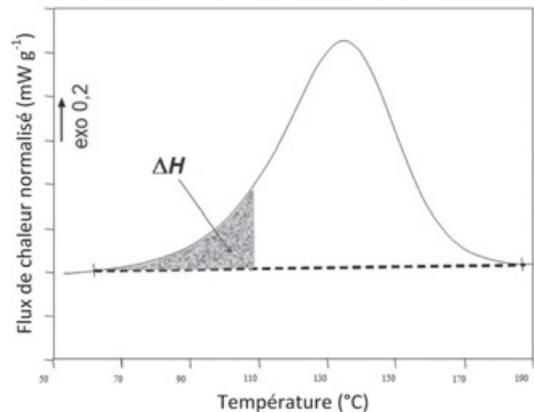


Figure 1 - L'enthalpie est calculée par intégration de la courbe de flux thermique.

Les polymères thermodurcissables

Pour ces polymères, un premier intérêt de la DSC est de permettre de préciser la température de mise en œuvre (correspondant à une fluidité suffisante), mais comme on va le voir, un intérêt encore plus grand est de permettre de suivre tout le processus de durcissement. On sait en effet que la caractéristique de ces polymères est leur aptitude à la réticulation, c'est-à-dire à la formation de liaisons entre les chaînes de la résine de précurseurs initialement liquides, en poudre ou encore massifs pré-impregnés, conduisant à un réseau tridimensionnel (figure 2). Ce matériau, qui devient insoluble et infusible après mise en œuvre, ne peut être ni modifié ni recyclé. La polymérisation peut être engendrée par la température, l'humidité, l'action d'un catalyseur ou encore celle d'une irradiation (UV, électronique). C'est ce processus réactionnel exothermique, couramment nommé cuisson, que la calorimétrie permet d'étudier, soit pour en apprécier la qualité, soit pour en suivre la cinétique, comme l'illustrent les deux exemples qui suivent.



Figure 2 - Polymère thermodurcissable ; les nœuds de réticulation sont symbolisés par des points noirs.

La qualité de la cuisson signifie ici la qualité de la réticulation, que la DSC met facilement en évidence. En effet, sur un échantillon dont la réticulation a été incomplète, une expérience de DSC permet d'atteindre une température à laquelle on va pouvoir la terminer. L'enthalpie de réaction correspondante est une mesure de ce qui manquait à la réticulation de l'échantillon initial (pour un matériau réticulé à 100 %, cette enthalpie serait nulle). C'est ce que montre l'exemple d'une résine époxy illustré dans la figure 3. La courbe (2) a été obtenue sur un échantillon dont on considère qu'il a été recuit de façon optimale : la mesure d'enthalpie de réaction permet, par comparaison avec l'enthalpie de réticulation totale également connue, de chiffrer à 75,2 % le taux de réticulation de cet échantillon. La courbe (1), obtenue sur un échantillon insuffisamment recuit, permet de calculer un taux de réticulation de seulement 54,6 %. Ces deux courbes montrent aussi qu'une augmentation du taux de réticulation s'accompagne d'une augmentation (ici de 7,3 K) de la température de transition vitreuse T_g .

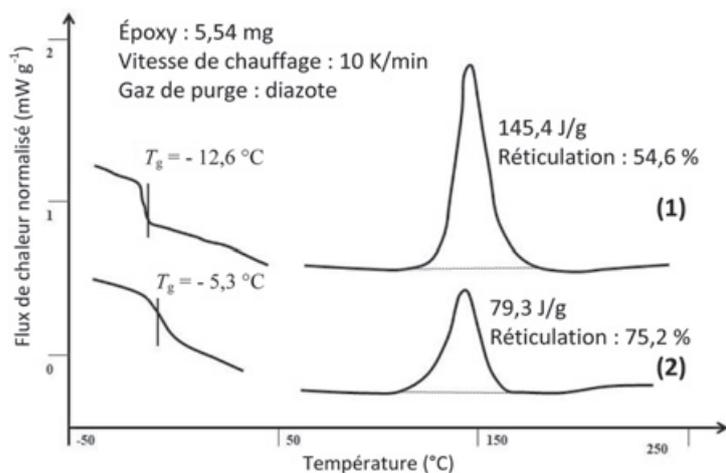


Figure 3 - Courbes DSC de deux échantillons de résine époxy incomplètement réticulés. Pendant cette expérience, la réticulation reprend et se poursuit jusqu'à l'achèvement en produisant un signal exothermique ; celui-ci est d'autant plus important que la réticulation initiale était faible.

La cinétique de la réticulation peut par ailleurs être directement suivie par calorimétrie. En effet, en considérant que l'énergie thermique mesurée est proportionnelle au taux de réticulation (ou de conversion), on obtient des courbes comme celles de la figure 4a, qui concernent la conversion d'une résine urée/formaldéhyde en fonction du temps à différentes températures. L'intérêt de cette résine

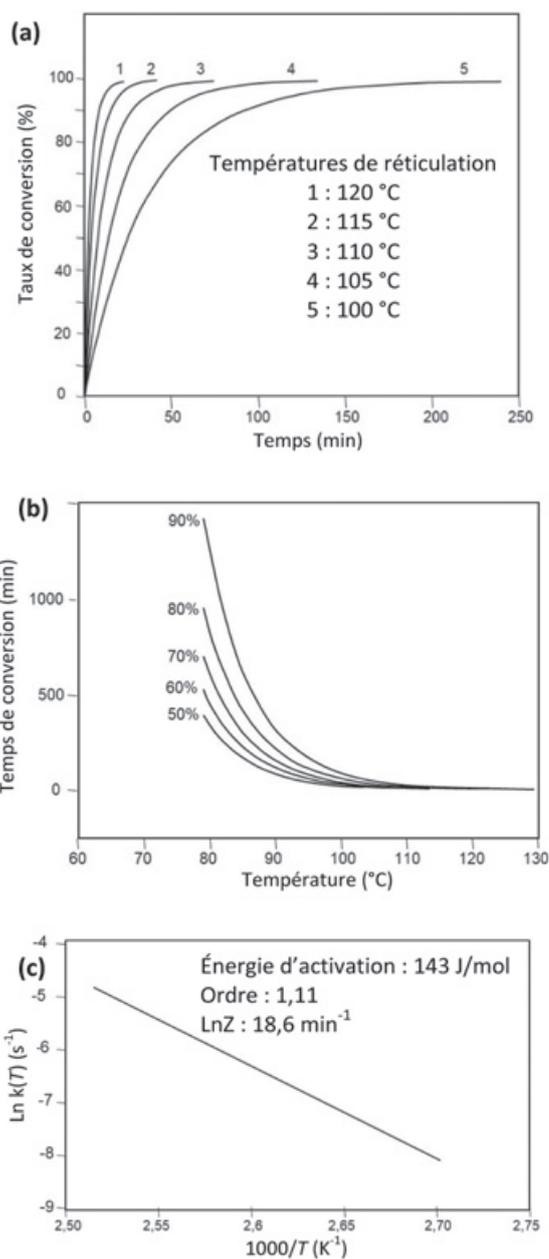


Figure 4 - Urée/formaldéhyde : (a) taux de conversion isotherme (en fonction du temps) ; (b) courbes isoconversionnelles en fonction de la température ; (c) détermination de l'énergie d'activation selon Borchardt et Daniels ($k(T)$ est la constante de vitesse spécifique à la température T) (source TA Instruments).

urée/formol UF est d'être, au même titre que la résine mélamine/formol MF, un précurseur des aminoplastes qui sont eux-mêmes les polymères thermodurcissables les plus répandus, employés dans l'industrie du bois et de ses dérivés, pour des colles, des moulages stratifiés comme le Formica® ou des vernis. Ces courbes sont obtenues par intégration partielle de la courbe du flux de chaleur $\Phi(t)$ en régime isotherme.

D'un jeu de courbes isothermes comme celles de la figure 4a, il est possible de tirer le jeu de courbes « isoconversionnelles de la figure 4b, chacune étant le lieu des couples « température-durée d'expérience » ayant abouti à un même taux de conversion.

Pour donner accès aux cinétiques de transformation, les courbes, aussi bien isothermes qu'en balayage de température, peuvent être exploitées par de nombreux modèles cinétiques intégrés dans les logiciels des appareils commerciaux (Ozawa, ASTM E698, Isoconversionnel) et/ou dans la littérature (voir par exemple [2]). La figure 4c montre

l'exploitation des résultats selon Borchardt et Daniels qui supposent que $d\alpha/dt = k(T)(1-\alpha)^n$ et une expression arrhénienne pour $k(T)$: $k = Z \exp(-E_a/RT)$; on trace $\log(k)$ en fonction de $1/T$ pour obtenir l'ordre de la réaction ainsi que l'énergie d'activation. Le fait d'obtenir une ligne droite montre que les hypothèses de Borchardt et Daniels sont assez bien vérifiées dans ce cas. Ces calculs supposent bien sûr que la conversion est totale à la sortie du pic (ce qui peut être vérifié en pratiquant un balayage en température jusqu'à la température de dégradation de la résine).

L'analyse calorimétrique différentielle permet ainsi d'optimiser les paramètres de mise en œuvre (température et durée de réticulation) des résines thermodurcissables. La faible masse, de l'ordre de la dizaine de mg, des échantillons placés dans les coupelles du calorimètre (par découpe ou mélange) est aussi très intéressante, l'échantillon étudié ainsi que le contenant devant être jetés après étude.

Les polymères thermoplastiques

Les polymères thermoplastiques se prêtent idéalement à un suivi de leur état physique par DSC. En effet, ces matériaux dont la cohésion est assurée par les enchevêtrements des longues chaînes polymères (figure 5) ont une structure et une viscosité qui peuvent être modifiées par chauffage et refroidissement successifs, de façon réversible (à la différence des polymères thermodurcissables). À l'état solide, ils peuvent être amorphes ou partiellement cristallisés. À l'état fondu, ils peuvent être facilement mis en œuvre par injection, extrusion ou encore moulage. Comme chaque transformation donne lieu à un échange de chaleur mesurable par calorimétrie, celle-ci peut fournir un grand nombre de données : températures de transition vitreuse, de cristallisation (au refroidissement), de cristallisation froide – si elle se produit (au chauffage) – et de fusion, ainsi que les enthalpies de transformation correspondantes. Toutes ces données sont très utiles pour la caractérisation, la mise en œuvre, l'utilisation et le recyclage de ces polymères. Nous avons sélectionné deux exemples particuliers d'application : la compatibilité des mélanges de polymères et leur vieillissement.

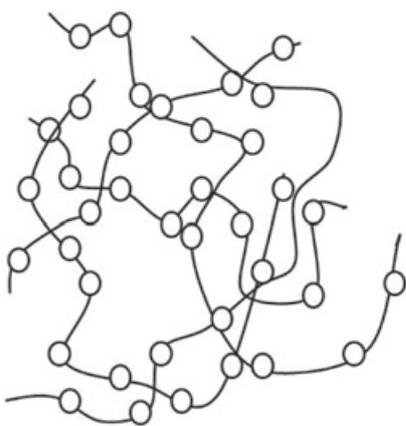


Figure 5 - Schéma montrant les enchevêtrements dans un polymère thermoplastique.

• Compatibilité de mélange de deux polymères

Le mélange de deux polymères est un moyen d'améliorer les propriétés de l'un d'entre eux. C'est ainsi que pour améliorer l'étanchéité au gaz (principalement au CO_2) des bouteilles en poly(téréphtalate d'éthylène) (PET), il a été proposé de mélanger le PET au poly(m-xylène adipamide) (ou MXD6). Or il est nécessaire que les états physiques des deux constituants

ne soient pas trop différents aux températures de mise en œuvre. C'est ce qui a pu être vérifié très simplement en déterminant les courbes DSC pour chacun de ces polymères (figure 6). On remarque en effet que les températures de transition vitreuse T_g , de cristallisation froide T_c et de fusion T_f ne sont pas très différentes d'un polymère à l'autre. Ceci va permettre, dans le domaine de température correspondant à la large bande verte où les deux polymères sont dans un état liquide, d'injecter leur mélange dans un moule pour fabriquer dans une première étape une « préforme » ou « paraison » de bouteille. Par ailleurs, l'existence d'une zone de température commune (bande verte étroite) où les deux polymères ont déjà subi leur transition vitreuse mais pas encore leur cristallisation et où ils sont tous les deux malléables va permettre la deuxième étape de la fabrication, c'est-à-dire le soufflage de la bouteille dans un moule, dans sa forme finale, tout en évitant la cristallisation (selon la technologie dite du « cycle froid » ou « discontinu » dans l'industrie de l'emballage) [3].

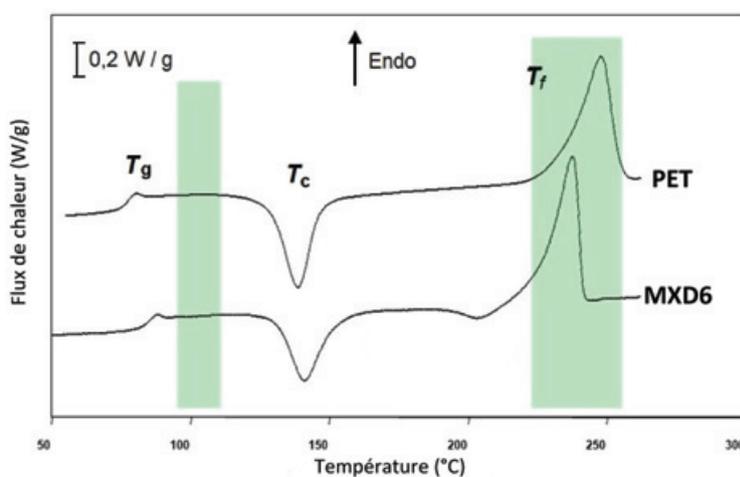


Figure 6 - La comparaison des courbes DSC du PET et du MXD6 montre que leur mélange peut être mis en œuvre soit dans la zone de température de la bande verte large, où tous les deux sont fondus, soit dans celle de la zone verte étroite, où tous les deux sont vitreux et malléables (au-dessus de T_g) et pas encore cristallisés (au-dessous de T_c).

• Vieillessement des polymères

Lors d'un vieillissement à une température inférieure à la température de transition vitreuse T_g , un verre qui, par nature, est en déséquilibre thermodynamique voit son enthalpie diminuer pour tendre, après un vieillissement d'une durée infinie, vers son enthalpie d'équilibre (celle qu'on obtiendrait par refroidissement depuis l'état liquide si la vitrification était évitée). Cette perte enthalpique très lente pourrait être observée directement par microcalorimétrie isotherme, mais elle se mesure beaucoup plus rapidement et facilement, après coup, en soumettant l'échantillon vieilli à une analyse DSC jusqu'à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. Pendant cette opération, l'échantillon retrouve en effet l'enthalpie qu'il avait lentement perdue pendant le vieillissement ; on parle alors de recouvrance enthalpique. Si l'on s'intéresse à l'aspect « structure » du matériau, on parle alors de relaxation structurale et de vieillissement physique [4].

Un tel exemple est illustré par la figure 7 qui concerne le vieillissement isotherme sous-vitreux du poly(naphtalate d'éthylène) (PEN), un polymère utilisé pour des films à haute performance, des supports magnétiques, du gainage électrique... Après vieillissement à 105 °C pendant une durée

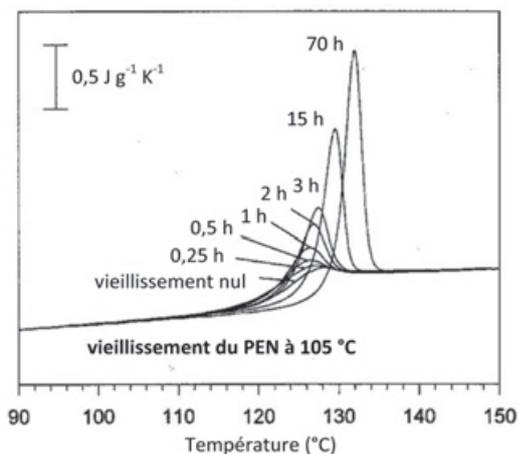


Figure 7 - Vieillessement isotherme du PEN à 105 °C. Une fois vieillis, les échantillons sont analysés par DSC entre 90 et 150 °C. Ils récupèrent alors en quelques minutes l'enthalpie perdue au cours du vieillissement et qu'on mesure par la surface des pics endothermiques.

Nota : le signal représenté verticalement à la dimensions d'une capacité thermique massique : flux de chaleur normalisé à la masse des échantillons et à la vitesse de chauffage. Cette normalisation est nécessaire pour tenir compte de l'influence de la masse et de la vitesse sur l'amplitude du signal.

comprise entre 0,25 et 70 h, les échantillons ont été soumis à une analyse DSC entre 90 et 150 °C, à 10 K/min. Les pics (qui, sur cette figure qui adopte la même « convention des thermodynamiciens » que la figure 6, sont endothermiques) correspondent à la « recouvrance enthalpique » mentionnée plus haut : l'échantillon le plus vieilli (70 h) a bien le signal le plus grand. On observe aussi le décalage des pics avec le vieillissement : T_g augmente avec la durée de vieillissement, c'est-à-dire quand la structure de l'échantillon gagne en stabilité. Notons que plus T_g est élevée et éloignée de la température ambiante, plus le vieillissement du verre à cette température est lent. C'est pourquoi, si on recherche un polymère vitreux aux propriétés thermomécaniques ou diélectriques stables à la température ambiante, on privilégiera l'échantillon donnant en DSC un signal de recouvrance enthalpique élevé, ce qui correspond aussi à une T_g élevée.

Les modélisations qui s'ensuivent permettent d'étudier l'influence de l'architecture macromoléculaire sur les mouvements relaxationnels de la phase amorphe, ainsi que les corrélations entre organisation macromoléculaire et propriétés physiques.

• La DSC à modulation de température

Il s'agit d'un type particulier de DSC tout particulièrement adapté à l'étude des polymères développé par M. Reading dans les années 1980 [5], où une modulation de la température est superposée à la rampe de chauffage ou de refroidissement. Cette technique a pour but essentiel de séparer la contribution dépendant de la température et du temps $f(t, T)$ de celle dépendant de la vitesse de changement de la température $C_p = dT/dt$ dans la réponse de l'échantillon :

$$dQ/dt = C_p dT/dt + f(t, T)$$

Sont ainsi séparés les phénomènes cinétiques, tels que la réticulation ou la cristallisation, des phénomènes structuraux tels que la transition vitreuse ou la fusion. Le mode « chauffage seul », peu différent d'un chauffage en DSC classique, a pour intérêt principal d'augmenter la résolution et la sensibilité. Le mode « chauffage-palier isotherme », dans lequel un palier quasi isotherme succède à une phase de chauffage, est bien adapté aux études de cristallisation, fusion, réticulation et en fait à l'étude de toute réaction absorbant ou dégageant de

la chaleur. Enfin, le mode « chauffage-refroidissement » pour lequel la phase de chauffage est effectuée à une vitesse beaucoup plus élevée que celle de refroidissement est bien adapté aux mesures de C_p [5-6]. Les constructeurs proposent également cette technologie sous différents noms. Elle a depuis été étendue à d'autres techniques d'analyse comme par exemple la thermogravimétrie à modulation de température.

• La DSC ultra-rapide

Il s'agit du dernier développement d'un type de DSC également très adapté à l'étude des polymères. Dans cette technique proposée par C. Schick [7], des échantillons de taille nanométrique sont déposés directement sur des capteurs de type puces électroniques permettant une calorimétrie différentielle à très haute vitesse de chauffage ou de refroidissement (« fast scanning calorimetry », FSC). La très faible masse des échantillons et leur dépôt direct sur le capteur donnent accès à des vitesses de l'ordre de 10^6 K/s permettant de reproduire les vitesses de chauffage ou/et de refroidissement industrielles atteintes au moment de l'extrusion ou du moulage. Ceci permet, bien avant de passer à l'échelle industrielle et de disposer de grandes quantités d'un nouveau polymère, de prévoir l'état, parfois très éloigné de l'équilibre, dans lequel il va se trouver dans la pièce finale. Cette rapidité permet aussi de « sauter des étapes » de transformation (par exemple, séparer l'une de l'autre la zone de nucléation et la zone de croissance cristalline) ou encore d'effectuer des vitrifications plus rapides. Cette calorimétrie à balayage rapide est souvent nommée « Flash DSC », en référence à l'appareillage commercialisé dans cette décennie par Mettler Toledo qui permet de travailler à des vitesses approchant 1 000 K/s en refroidissement et 10 000 K/s en chauffage [8]. Cette calorimétrie, qui nécessite des échantillons de taille et de masse nanométriques, est également intéressante pour des matériaux difficiles à obtenir en grande quantité (recherche pharmaceutique par exemple) ou encore pour des matériaux très coûteux. La figure 8 montre le capteur de mesure, le capteur de référence

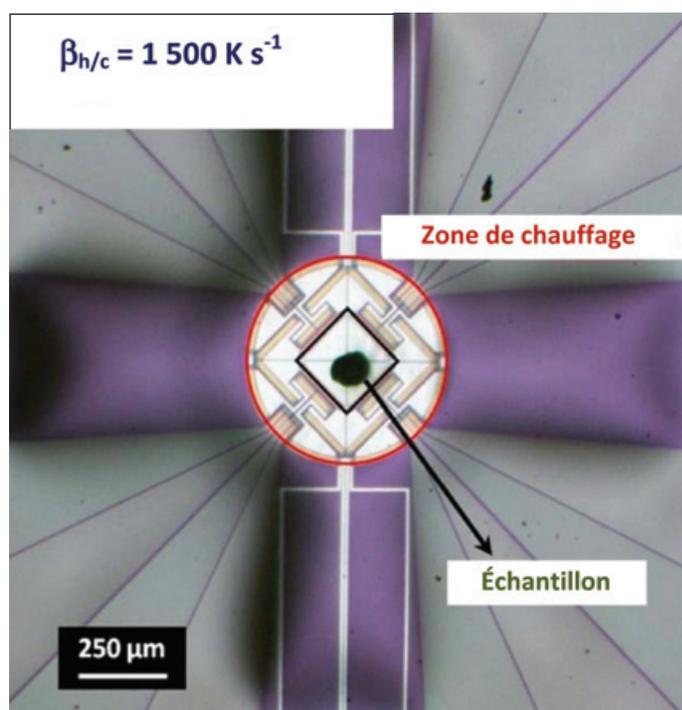


Figure 8 - Capteur recouvert d'un échantillon de polylactide. La plaque carrée porte-échantillon fait moins de 250 μm de côté. Elle est fixée sur le microcircuit de chauffage et de détection dont on voit le détail.

(identique) étant situé hors de la figure. La Flash DSC est donc particulièrement intéressante dans l'étude du polymorphisme et celle de l'état vitreux (voir [7], parties 2, 3 et 4 traitant de nombreuses applications).

La figure 9 présente des résultats obtenus pour un échantillon de polylactide (ou acide polylactique, PLA), polymère biodégradable de plus en plus présent aujourd'hui dans l'emballage alimentaire en remplacement du polyéthylène, mais aussi utilisé comme principal matériau d'impression pour les imprimantes 3D (fils) et en chirurgie pour fabriquer des fils de suture résorbables. Dans cette expérience, la variété cristalline α' a été partiellement transformée en variété α par recuit de différentes durées (5 à 600 min) à 89 °C. Soumis à une expérience de DSC conventionnelle, ces échantillons se convertissent intégralement en variété α avant une fusion unique autour de 160 °C. Par contre, en chauffant à 1 500 K/s (conditions correspondant à la figure 9), il est possible de passer outre la réorganisation de la variété cristalline α' du PLA vers la variété α plus stable, ce qui se traduit cette fois par deux pics endothermiques, un pour la fusion de la variété α' (invisible en DSC classique) et l'autre pour la fusion de la variété α . Le fait de pouvoir « sauter » des transformations et des phases cristallines grâce à la très grande vitesse de chauffage est particulièrement intéressant en pharmacie où le polymorphisme cristallin est très fréquent et où, généralement, seule une des variétés a des propriétés thérapeutiques intéressantes.

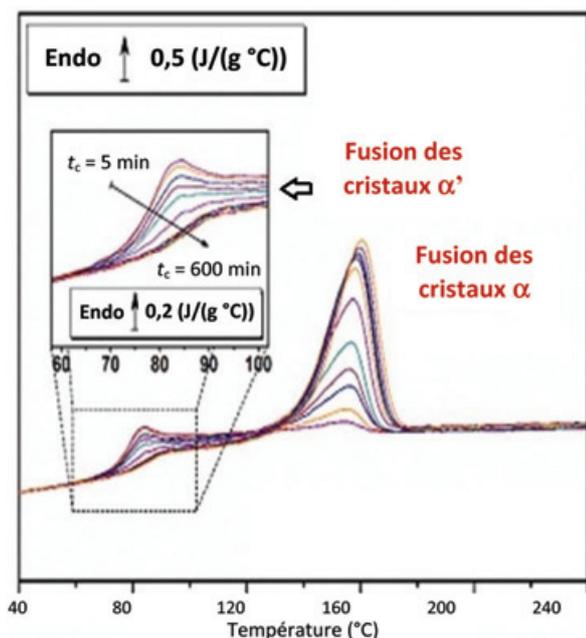


Figure 9 - Expériences en Flash DSC à 1 500 K/s permettant de voir fondre successivement la variété α' du PLA (pics endothermiques autour de 80-90 °C, agrandis dans l'encadré), puis la variété α . Dans une expérience de DSC classique, la variété α' se transformerait en variété α avant d'avoir pu fondre et on n'observerait que les pics de droite (fusion de la variété α). Chaque courbe correspond à une proportion différente de variétés α' et α , obtenue par un recuit préliminaire à 89 °C pendant des durées de 5 à 600 min.

Les liants hydrauliques : mécanisme et contrôle de l'hydratation et de la prise des ciments

Les liants hydrauliques sont des mélanges d'oxydes mixtes composés principalement de silicates, sulfates, aluminates et aluminoferrites de calcium. Ils sont obtenus par cuisson à plus ou moins haute température (900 à 1 500 °C) et sont constitués de phases plus ou moins cristallisées (clinker, laitier de haut fourneau...). Lorsque les ciments sont mélangés



Figure 10 - Dispositif calorimétrique développé par J. Cléret de Langavant dès 1938 [10]. Un cylindre de mortier normalisé est coulé dans le conteneur représenté à droite, avec en son centre un capteur de température, puis placé dans le vase Dewar de 16 cm de diamètre et de 40 cm de haut.

à de l'eau et du granulat (sables et graviers) pour fabriquer les mortiers et bétons, les oxydes s'hydrolysent et se dissolvent, produisant des solutions sursaturées à partir desquelles des hydrates moins solubles précipitent et assurent la cohésion du matériau final. Ces transformations s'accompagnent toutes d'échanges de chaleur. Par exemple, l'hydroxylation superficielle qui précède la dissolution est un processus très exothermique : l'enthalpie de la réaction $O_2^-_{surface} + H_2O = 2 OH^-_{surface}$ est de $\Delta H = -69 \text{ kJ/mol}$ [9]. La calorimétrie est pour cela une technique particulièrement appropriée et largement utilisée, non seulement en recherche pour étudier les processus et leurs mécanismes, mais aussi en contrôle de production et également pour orienter le choix d'un liant pour un ouvrage donné. On dénombre par exemple 1 884 articles publiés entre 2007 (73) et 2017 (242) à partir des mots-clés calorimétrie et ciment, rassemblant 18 592 citations (source Web of Science).

Prévision de l'échauffement pendant la prise

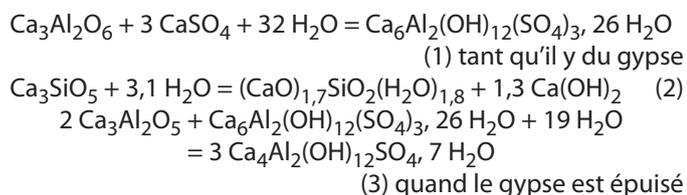
L'application de la calorimétrie la plus répandue a longtemps été la mesure de la chaleur d'hydratation des ciments à l'aide du calorimètre quasi adiabatique de Langavant [10] (figure 10). La méthode a fait l'objet d'une normalisation (EN 196-9).

L'élévation de température qui peut être très importante lors de l'hydratation du ciment peut provoquer de graves fissurations si la température au cœur de l'ouvrage dépasse 70 °C. Des dispositifs quasi adiabatiques sont également développés pour mesurer l'échauffement au cœur du béton en fonction de l'épaisseur de l'ouvrage pour orienter le choix du liant à utiliser [11]. Par exemple, un ciment de type CEM I (95 % de clinker) conduit à une prise rapide et des résistances mécaniques élevées mais à une forte chaleur d'hydratation, ce qui peut engendrer des températures trop élevées. On peut alors être amené à utiliser ce qu'on appelle des ciments mélangés dans lesquels une partie du clinker est remplacée par un composant qui ne réagit pas comme du calcaire broyé (CEM II-L, 5 à 35 %)

ou à faible chaleur d'hydratation comme du laitier de haut fourneau (CEM II-S, 5 à 35 % ; CEM III, 35-95 %). L'élévation de température est dans ce cas réduite du fait, d'une part, de la diminution de la chaleur de réaction, et d'autre part, de la diminution de la vitesse d'hydratation ; la contrepartie est une vitesse d'augmentation des résistances mécaniques plus faible. Les premiers seront utilisés pour des bétons de haute performance, les seconds seront préconisés dans la formulation du béton pour les ouvrages les plus massifs.

Optimisation de la proportion de sulfate de calcium

Bien qu'en faible quantité (de l'ordre de 5 %), le sulfate de calcium est un constituant essentiel du ciment Portland. La proportion ajoutée doit être optimisée en fonction de la composition du clinker car elle a une grande influence sur les propriétés mécaniques du béton. S'il est en quantité insuffisante (« sous-sulfatage »), on obtient un raidissement prématuré du béton qui ne peut pas être mis en place, alors que s'il est en quantité excessive (« sur-sulfatage »), les résistances mécaniques du béton diminuent. L'optimum de sulfatage est traditionnellement déterminé à partir d'essais mécaniques sur des éprouvettes de mortier normalisées. Or le développement des calorimètres isothermes à fluxmètres thermiques à bas coût, mais comportant jusqu'à huit couples de cellules de mesures en montage différentiel (soit huit expériences réalisables simultanément), a conduit à utiliser de plus en plus cette technique pour l'optimisation de la quantité de sulfate de calcium à ajouter dans le ciment Portland, en remplacement des mesures de résistances mécaniques longues et coûteuses en main d'œuvre. En effet, lorsque le ciment (que l'on prendra pour simplifier comme un mélange de silicate tricalcique, d'aluminate tricalcique et de gypse) est mis en contact avec l'eau avec un rapport massique eau/ciment de 0,5, plusieurs réactions, dont les vitesses maximales correspondent à des pics de flux thermique, interviennent avec les équations bilan suivantes :



Si la quantité de gypse est insuffisante, on obtient des enregistrements calorimétriques comme ceux de la *figure 11a*, où le pic associé à la réaction (3) apparaît avant le pic associé à la réaction (2), celui-ci étant alors retardé et moins intense. On est en présence de ce qu'on appelle un sous-sulfatage.

Si au contraire la quantité de gypse est trop importante, on obtient les enregistrements calorimétriques très différents reportés sur la *figure 11b*. Le deuxième pic correspond cette fois à la formation massive de produit selon la réaction (3) dans une matrice déjà durcie (7 %), ce qui va perturber la microstructure et diminuer les performances mécaniques. On parle alors de sur-sulfatage. Dans le cas de ce ciment, un bon sulfatage, c'est-à-dire conduisant aux meilleures performances mécaniques, est obtenu avec un pourcentage d'équivalent SO_3 de gypse de 4 à 4,5 %.

Compréhension des mécanismes d'hydratation des ciments

Il s'agit dans ce cas essentiellement de calorimétrie isotherme à fluxmètre thermique, comme pour l'exemple de la *figure 11*. On tire parti du fait que le flux de chaleur mesuré est le produit de la vitesse de la réaction par son enthalpie pour étudier la cinétique de l'hydratation. Le problème est qu'un ciment est constitué de plusieurs phases dont l'hydratation fait intervenir différentes réactions de dissolution et précipitation qui n'ont pas toujours la même vitesse. De ce fait, deux types d'études sont menés. Dans le premier, le plus courant, il s'agit d'une estimation de l'effet d'adjuvants retardateurs ou accélérateurs. On mesure alors en fonction de la quantité ajoutée au ciment, l'évolution du temps à partir duquel la réaction s'accélère (la chaleur libérée augmente) et le flux de chaleur est maximum. Dans le second type d'étude, on prend des systèmes modèles constitués d'une seule des phases du ciment. Le couplage de la calorimétrie avec d'autres techniques *in situ* ou *ex situ* permet alors de mieux comprendre les mécanismes de l'hydratation. Un exemple est présenté sur la *figure 12* dans le cas de l'hydratation du constituant principal du ciment Portland, le silicate tricalcique (réaction (2) ci-avant). En mesurant simultanément, pour une suspension diluée agitée, la conductivité électrique de la solution et le flux de chaleur produit, on observe sur la *figure 12a* que la chute de conductivité (juste après le maximum, courbe du haut), due à la précipitation spontanée d'hydroxyde de calcium dès que la sursaturation est suffisante, correspond à un petit pic endothermique (orienté vers le bas) dans la courbe de flux thermique mesuré par calorimétrie isotherme. Or on voit sur la *figure 12b*, où sont portés des enregistrements calorimétriques pour différents rapports liquide/solide, que ce petit pic se déplace par rapport au signal exothermique principal correspondant à l'hydratation et que la précipitation endothermique de l'hydroxyde de calcium intervient d'autant plus tard et est d'autant plus importante que la suspension est diluée. On en conclut que la précipitation de l'hydroxyde n'est pas

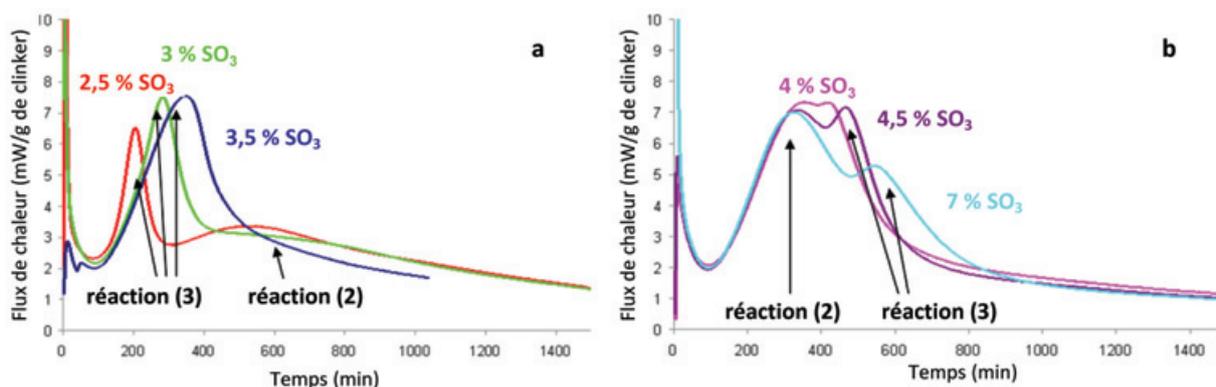


Figure 11 - Enregistrements calorimétriques pendant l'hydratation d'un ciment Portland en présence de différents pourcentages d'équivalent SO_3 de gypse. D'après [12].

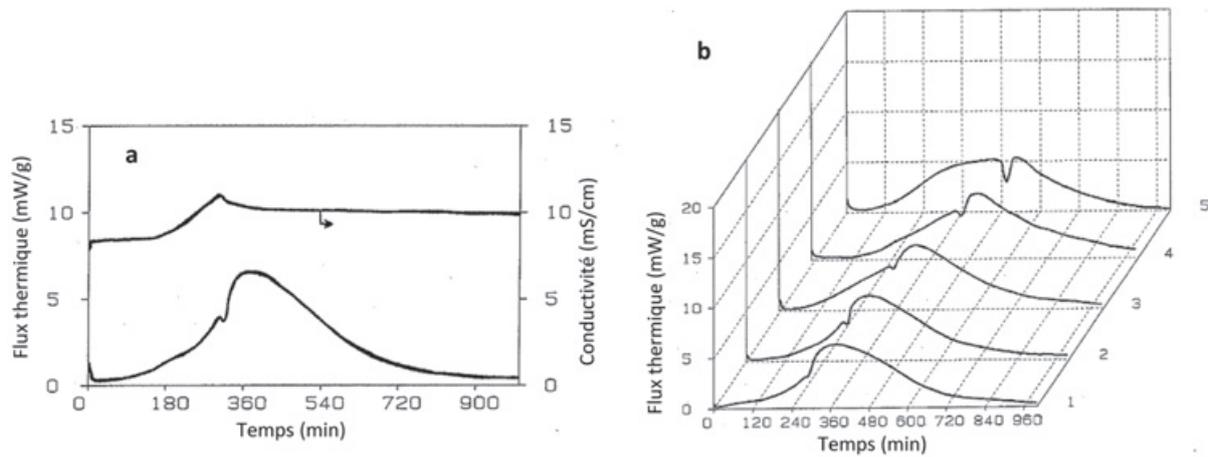


Figure 12 - a) Évolution simultanée de la conductivité électrique de la solution (courbe supérieure) et du flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'une suspension agitée de silicate tricalcique dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium (liquide/solide = 15). b) Évolution du flux de chaleur libéré lors de l'hydratation de suspensions de silicate tricalcique de rapport liquide/solide croissant de 10 (1) à 50 (5). D'après [13].

à l'origine de l'accélération de l'hydratation, contrairement à ce qui était souvent postulé jusqu'alors [13].

Prévention d'accidents dus à une baisse de résistance mécanique

En Grande-Bretagne, en 1974, les toits de deux écoles s'effondraient. Ils étaient soutenus par des poutrelles de béton fabriquées avec un ciment riche en alumine. On se rendit compte que ce béton, à la différence du béton de ciment Portland, continuait à évoluer sur plusieurs années en précipitant des phases thermodynamiquement plus stables, mais qui, du fait d'une contraction volumique, en diminuaient la résistance mécanique. Comme ces poutrelles avaient été très largement utilisées pour la construction d'écoles et de bâtiments publics, un programme d'analyse de plusieurs dizaines de milliers d'éprouvettes tirées des poutrelles suspectes fut lancé par le gouvernement pour déterminer si leur taux de conversion atteignait une valeur correspondant à une résistance mécanique insuffisante [14]. Ce taux de conversion ayant été considéré proportionnel au rapport $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 10 \text{H}_2\text{O})$, il s'agissait donc de déterminer les quantités présentes de $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 10 \text{H}_2\text{O}$. Or l'analyse thermique différentielle et, pour des résultats plus quantitatifs, l'analyse calorimétrique différentielle, se prêtaient toutes deux à une détermination rapide, facile et peu coûteuse. En effet, les molécules d'eau de $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 10 \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ s'éliminaient successivement autour de 120°C et 300°C en donnant lieu à un fort signal endothermique. Il a été possible, de cette manière, d'éviter la répétition de ce type d'accident dans le pays.

On peut souligner que les apports de la calorimétrie à l'industrie des ciments sont multiples, que ce soit dans leur mise en œuvre (prévision des échauffements pendant la prise au cœur des grands ouvrages, en particulier les ponts), dans leur fabrication (sélection rapide, par calorimétrie, du degré de sulfatation fournissant la meilleure résistance mécanique), dans la compréhension du mécanisme d'hydratation de leurs constituants, ou encore dans l'évaluation de leur taux de conversion, comme dans le dernier exemple donné ci-dessus.

Alliages métalliques et diagrammes de phases

Les diagrammes d'équilibre entre phases sont au métallurgiste ce que la carte marine est au navigateur ; ils constituent

un outil indispensable pour l'élaboration des matériaux métalliques et la connaissance de leurs comportements en fonction des grandeurs intensives (T, P) et de la composition (x_i, x_j, \dots). Pour concevoir un alliage métallique, il est indispensable de maîtriser parfaitement le traitement thermique qui permet d'aboutir au produit final et de le contrôler, ce qui implique la connaissance du diagramme d'équilibre entre phases. Nous prendrons l'exemple de Cu-Mg qui est l'un des binaires constitutifs du quaternaire Zn Al Mg Cu, dont les alliages appelés « Zamak » (des noms allemands Zink, Aluminium, Magnesium, Kupfer) sont appréciés pour leur coulabilité sous pression, ce qui permet d'élaborer des pièces métalliques complexes résistant bien à la corrosion et se recyclant facilement (figure 13). Un autre exemple est celui des alliages Fe Al qui sont utilisés pour la fabrication de pièces mécaniques (carters de thermocompresseurs), ces alliages ayant l'avantage d'être à la fois plus légers que les aciers ordinaires, de résister à la corrosion et de supporter des températures élevées. Pour élaborer un tel diagramme, deux types de techniques au minimum sont nécessaires : d'une part des techniques statiques pour identifier les phases solides, la radiocristallographie



Figure 13 - Objets moulés en Zamak : petites voitures, porte-clés, cadenas à chiffres, chevilles métalliques auto-perforantes, coupe-tube...

et la métallographie étant les plus utilisées, et d'autre part des techniques dynamiques qui sont des techniques calorimétriques ou apparentées (DSC, ATD...) pour connaître aussi bien les températures de passage d'un domaine monophasé ou diphasé à un autre domaine que la composition des invariants (eutectiques, péritectiques...), ou encore les températures et les enthalpies de fusion congruente (pour lesquelles le solide et le liquide ont la même composition). Le résultat de ces analyses permet d'obtenir une représentation graphique. La figure 14 présente le diagramme binaire Cu-Mg à $P = 1$ bar, qui est un cas d'école. On constate qu'il existe deux composés définis $\langle \text{Cu}_2\text{Mg} \rangle$ ($x_{\text{Mg}} = 0,33$) et CuMg_2 ($x_{\text{Mg}} = 0,66$), une solution solide de magnésium dans le cuivre, trois réactions invariantes (eutectiques), et enfin le domaine d'existence du liquide.

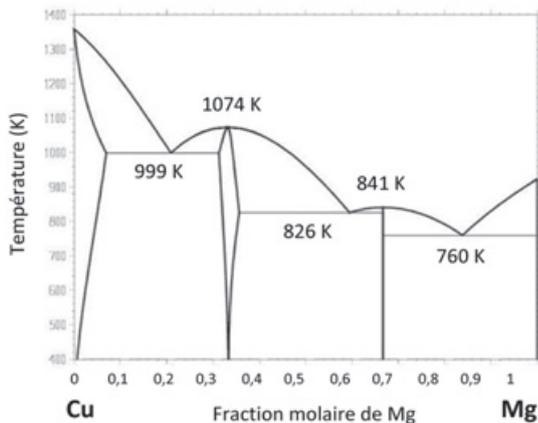


Figure 14 - Diagramme binaire du système Cu-Mg sous 1 bar.

Dans le cas d'un diagramme binaire, les études peuvent s'arrêter à ce stade. Cependant, dans les matériaux solides cristallisés, il y a la plupart du temps un grand nombre d'éléments. Il est alors possible d'élaborer des diagrammes ternaires (à pression P constante), mais au-delà de trois éléments, l'élaboration d'un diagramme avec les techniques citées ci-dessus nécessiterait un temps extrêmement long ; or on trouve par exemple dans les aciers les éléments suivants : Fe, C, Ni, Cr, P, N, Si... Il est donc nécessaire de recourir à d'autres méthodes pour résoudre ces diagrammes dits de « haut rang ». L'une de ces méthodes, dénommée « Calphad » (contraction de « calculation of phase diagram »), repose sur le fait qu'un diagramme est en réalité la résultante d'équilibres thermodynamiques. Pour appliquer cette méthode, il faut procéder de la façon suivante : pour chaque système binaire, il faut identifier toutes les phases et connaître leur domaine d'existence en fonction de T , P et x_i . Il faut ensuite déterminer leur fonction d'enthalpie libre $G = f(T, x_i, \dots)_P$; cette fonction ne peut pas se mesurer directement. On peut parfois mesurer les grandeurs molaires partielles (g_i) en réalisant des piles, ou faire des mesures de pression de vapeur, et en appliquant la relation de Gibbs-Duhem, cela permet d'avoir accès à la grandeur intégrale ; ce sont des méthodes très complexes et délicates à mettre en œuvre. Par contre, on sait très bien mesurer par calorimétrie des variations d'enthalpie entre deux températures, ainsi que des enthalpies de fusion et de transition entre phases solides. La méthode « Calphad » consiste à utiliser toutes les données thermodynamiques disponibles et à l'aide de programmes informatiques, à calculer les fonctions G de toutes les phases à toutes les températures, ce qui permet de reconstituer le diagramme d'équilibre en utilisant les règles de la thermodynamique.

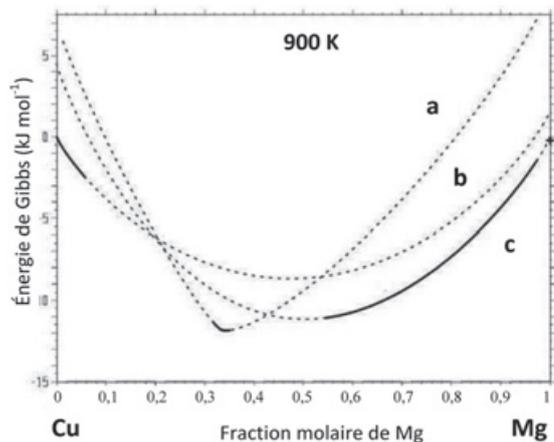


Figure 15 - Enthalpie libre de plusieurs phases du système Cu-Mg à 900 K, sous 1 bar, en fonction de la teneur en Mg : phase Cu_2Mg (a), solution solide de Mg dans Cu (b) et solution liquide (c).

La figure 15 présente à la température de 900 K les courbes $G = f(x_{\text{Mg}})_{p,T}$ des phases $\langle \text{Cu} \rangle$, Cu_2Mg et liquide, les domaines monophasés à cette température étant ceux pour lesquels la fonction $G = f(x_{\text{Mg}})_{p,T}$ est minimum (en gras), les domaines biphasés étant déterminés par les tangentes communes aux courbes $G = f(x_{\text{Mg}})_{p,T}$, ce qui permet pour chaque température de déterminer les limites des domaines et de reconstituer le diagramme par le calcul. Ce travail peut être étendu à des systèmes ternaires. Les résultats de ces calculs sont ensuite stockés dans des bases de données qui peuvent être utilisées pour des résolutions de diagrammes d'ordre élevé (plus de trois éléments). Il est alors nécessaire d'affiner les calculs avec les données d'un nombre restreint d'expériences.

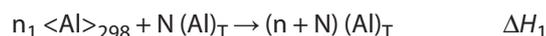
Méthodes calorimétriques utilisées pour déterminer les variations d'enthalpie

Nous présentons ici quelques méthodes de calorimétrie qui apportent des informations fondamentales pour déterminer les enthalpies libres des différentes phases.

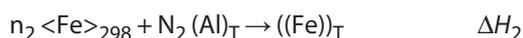
• Mesure de l'enthalpie de dissolution

Le but de cette méthode est de déterminer l'enthalpie de formation d'un composé solide (cristallisé) à 25 °C. Ceci se fait à l'aide d'un solvant (qui peut être l'un des éléments constitutifs de l'alliage à l'état liquide) dans lequel on mesure l'enthalpie de dissolution à dilution infinie de chacun des éléments constitutifs de l'alliage et du composé. Prenons l'exemple de la détermination de l'enthalpie de formation $\Delta_f H_{298}$ de l'alliage $\text{Al}_{0,28}\text{Fe}_{0,72}$ à 25 °C (298 K), utilisé notamment dans la fabrication de carters de thermocompresseurs pour sa légèreté.

Pour mener à bien cette opération, on peut utiliser un calorimètre de type Tian-Calvet, choisir l'aluminium liquide comme solvant et le placer dans un creuset en alumine à une température supérieure à 660 °C (température de fusion de Al) [15]. La première mesure consiste à faire chuter de l'aluminium (~ 20 mg) depuis un introducteur thermostaté à 25 °C dans le bain d'aluminium liquide (~ 3 g) afin de mesurer la variation d'enthalpie et d'étalonner en puissance le calorimètre à l'aide de chutes de saphir (Al_2O_3), cette première opération ayant pour but de vérifier la validité des mesures en comparant la valeur obtenue avec celle des tables de thermodynamique ; un minimum de cinq chutes d'aluminium et de cinq chutes de saphir sont nécessaires pour avoir un résultat crédible :



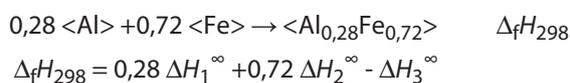
La deuxième opération consiste à faire chuter alternativement du fer (~ 20 mg) et du saphir dans le bain d'aluminium liquide, ce qui permet par extrapolation de déterminer l'enthalpie de dissolution du fer dans l'aluminium liquide à dilution infinie :



La même opération est réalisée avec le composé $\text{Al}_{0,28}\text{Fe}_{0,72}$:



Le calcul de l'enthalpie de formation à 298 K du composé $\text{Al}_{0,28}\text{Fe}_{0,72}$ est donné par l'équation suivante :



Cette technique peut aussi être appliquée à la détermination des enthalpies de formation de composés ternaires.

• Mesure de la capacité calorifique

Cette technique permet de mesurer avec une grande précision la variation d'enthalpie d'un composé en fonction de la température $\Delta H = f(T)$, sa dérivée étant la capacité calorifique

de ce composé : $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ [16]. Elle consiste à faire chuter

un échantillon du composé (~ 20 mg) à partir d'un introducteur thermostaté à la température de référence (en général 25 °C, soit 298,15 K) vers un creuset situé dans la cellule de mesure du calorimètre à une température T_m . On enregistre le flux thermique (J s^{-1}) entre les instants t_1 (arrivée de l'échantillon dans le creuset) et t_2 (retour à la ligne de base) et on effectue un minimum de cinq mesures (étalonnées par cinq chutes de saphir) par température. Chaque mesure prend une journée au minimum et pour obtenir des résultats de qualité, il est recommandé de réaliser des mesures tous les 5 K. Cette méthode est très précise, bien que relativement longue, et permet en outre de mesurer les variations d'enthalpie correspondant à des transitions de phases solide/solide du premier ordre au sens d'Ehrensfeft, ainsi que les enthalpies de fusion, qui sont alors à comparer avec celles qu'on obtient par DSC. La figure 16 montre les résultats obtenus pour le composé $\text{Sb}_{0,405}\text{Te}_{0,595}$ [17] qui, associé avec du tellure de bismuth, est utilisé en optoélectronique.

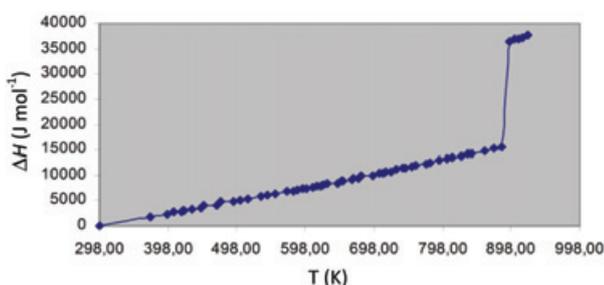


Figure 16 - Variation d'enthalpie du composé $\text{Sb}_{0,405}\text{Te}_{0,595}$ lorsqu'il passe de 298 K à la température du calorimètre indiquée en abscisse.

• Mesure de l'enthalpie de mélange

Le but de cette technique est de mesurer les enthalpies de formation d'une phase liquide en fonction de la composition à une température donnée. Elle consiste à faire chuter un composé solide dans un autre à l'état liquide et vice versa, les résultats permettant d'obtenir les enthalpies de formation de la phase liquide pour une température donnée en fonction de la composition. Il est nécessaire de réaliser ces mesures à des

températures différentes afin de connaître le comportement de la phase liquide en fonction de la température, cette méthode s'appliquant aussi à des diagrammes ternaires et quaternaires avec Bi et Se. La figure 17 présente les résultats des enthalpies de mélange du binaire Sb-Te à 911 K [18].

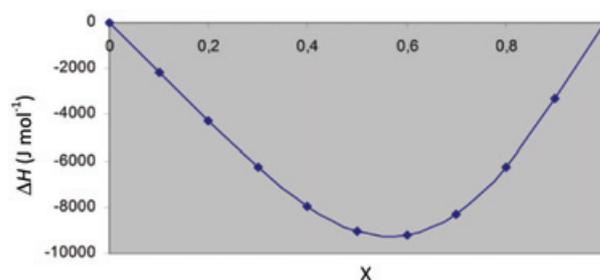


Figure 17 - Enthalpie de mélange du binaire Sb-Te à 911 K en fonction de la teneur en Te.

La porosité des matériaux

Un grand nombre d'applications utilisent des matériaux nanoporeux, c'est-à-dire de largeur de pore inférieure à 100 nm : purification des gaz (comme l'air des cabines d'avion), séparation des gaz par adsorption (comme dans la production d'oxygène médical pour les hôpitaux à partir de l'air ambiant), récupération de solvants dans l'atmosphère des tunnels de peinture, stockage du gaz naturel par adsorption sous pression modérée (pour le transport urbain), dessalement de l'eau de mer par membranes microporeuses, et bien sûr, catalyse hétérogène. L'efficacité de ces matériaux dépend directement de leur taille de pores, soit qu'on cherche à utiliser un effet de tamis moléculaire (accessibilité seulement à certaines molécules), soit qu'on souhaite faciliter la liquéfaction d'un gaz (en augmentant l'énergie d'adsorption physique par réduction de la largeur des pores), ou qu'on souhaite, comme en catalyse, favoriser une réaction tout en favorisant aussi la circulation des réactifs et des produits, ce qui nécessite de combiner plusieurs tailles de pores dans une structure poreuse dite hiérarchisée. Pour ces matériaux, une des principales clés de leurs applications est donc donnée par la caractérisation de leur taille de pores, où l'on distingue, par convention, les mésopores (de 2 à 50 nm de large), les micropores plus étroits et les macropores plus larges.

Cette caractérisation de la texture nanoporeuse se fait principalement soit par analyse de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K [19] (ce qui nécessite un appareil dédié de manométrie ou de gravimétrie d'adsorption et de l'azote liquide), soit par intrusion de mercure jusqu'à une pression de plusieurs centaines de MPa (avec ici encore un appareil dédié et les précautions exigées par la manipulation du mercure).

Or il existe deux méthodes calorimétriques, décrites ci-après, qui permettent aussi d'accéder à cette texture nanoporeuse : la thermoporométrie et la calorimétrie de désorption, toutes deux avec le double avantage de ne pas nécessiter un appareil dédié et de n'utiliser ni azote liquide ni mercure, mais simplement de l'eau le plus souvent.

La thermoporométrie

Développée par Brun *et coll.* dans les années 1970 [20], la thermoporométrie utilise un simple appareil d'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Cette méthode s'appuie sur la modification de diagramme de phase que subit un fluide quand il est confiné dans une structure poreuse solide. Ses températures de solidification et de fusion sont le plus souvent inférieures à celles du fluide libre. Par conséquent,

lorsqu'un matériau poreux saturé en fluide est soumis à un refroidissement, il est possible d'observer dans un premier temps la solidification du fluide extérieur à la porosité puis, à une température plus basse de ΔT , la solidification du fluide dans les pores.

Un appareil de DSC permet de mesurer le flux thermique en fonction de la température. L'enregistrement calorimétrique de la *figure 18* concerne une silice mésoporeuse Lichrospher Si60 de Merck utilisée comme support en chromatographie liquide d'exclusion où la séparation s'appuie sur la taille relative des pores et des molécules. Il est donc particulièrement important de déterminer correctement cette taille de pores. Cet enregistrement a été obtenu après un premier refroidissement rapide à $-60\text{ }^\circ\text{C}$ du système composé du matériau poreux solide saturé du fluide (ici de l'eau). Le système a ensuite été réchauffé (courbe inférieure) sans toutefois atteindre la température de fusion du fluide extérieur aux pores (ici $0\text{ }^\circ\text{C}$), puis refroidi (courbe supérieure). On voit que les pics de fusion et de solidification n'apparaissent pas à la même température.

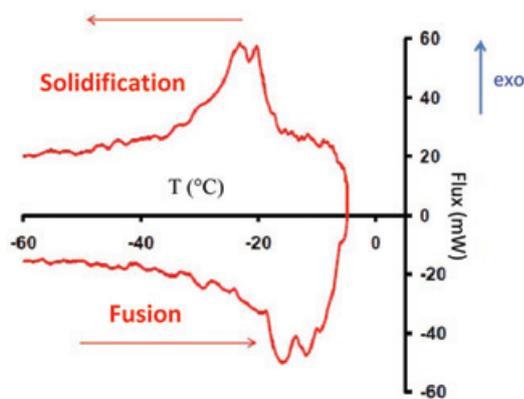


Figure 18 - Enregistrement calorimétrique obtenu pour la fusion puis la solidification de l'eau dans une silice mésoporeuse commerciale Lichrospher Si60.

Brun *et coll.* ont pu établir des relations simples entre le décalage en température noté ΔT et le rayon des pores R_p ($R_p \text{ (nm)} = (-64,67/\Delta T) + 0,57$), mais également entre l'enthalpie de solidification et le volume de fluide passant à l'état solide, notamment pour l'eau. Ceci permet d'obtenir le volume accessible au fluide (qui pourra être assimilé au volume poreux) en fonction de la température ou de R_p , comme cela est représenté dans la *figure 19* qui exploite l'enregistrement de la *figure 18*. On observe une distribution de taille de pores centrée sur la valeur de 3,5 nm, ce qui est effectivement celle annoncée par le fournisseur.

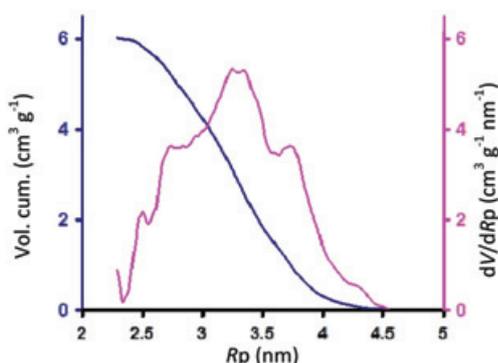


Figure 19 - Distribution de taille de pores (en violet) obtenue pour la silice Lichrospher Si60 par thermoporométrie et représentation du volume poreux cumulé (en bleu).

Le domaine d'application de la thermoporométrie est aussi large que celui de la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH), qui a été la plus utilisée pour exploiter les isothermes d'adsorption-désorption d'azote. Il couvre en effet tout le domaine de la « mésoporosité » (entre 2 et 50 nm de large), qui est celui qui règle la vitesse de diffusion des gaz ou des liquides aussi bien dans les catalyseurs que dans les adsorbants pour chromatographie.

Par rapport à la porosimétrie par adsorption-désorption d'azote, la thermoporométrie présente trois atouts qui méritent d'être considérés :

- Elle ne nécessite pas de dégazage, ce qui permet en principe l'étude de matériaux qu'une déshydratation ou un chauffage modifierait trop profondément, comme certaines argiles ou certains matériaux biologiques.
- Une expérience complète s'effectue en deux heures environ, à comparer à près de 24 heures pour un dégazage suivi d'une expérience complète d'adsorption-désorption d'azote à 77 K.
- Cette expérience s'effectue avec un appareil de DSC (il est vrai, équipé d'un système de refroidissement à $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ou plus bas), qui est plus courant dans les laboratoires de recherche ou de contrôle sur les matériaux qu'un appareil automatique d'adsorption-désorption gazeuse.

La calorimétrie de désorption

Cette technique a été proposée en 2006 par Denoyel *et coll.* pour répondre à la demande d'une méthode de caractérisation des macropores (donc de plus de 50 nm de large) capable d'éviter les inconvénients du mercure [21]. Ce problème a préoccupé l'IUPAC qui a constitué un groupe de travail pour rechercher des alternatives à la porosimétrie au mercure qui imposait des règles de sécurité jugées pesantes, notamment par les laboratoires de contrôle de l'industrie [22]. La calorimétrie de désorption repose, comme les techniques classiques de manométrie ou de gravimétrie d'adsorption d'azote, sur l'application de la méthode BJH, elle-même fondée sur l'équation de Kelvin qui relie le rayon des pores à la pression en dessous de laquelle ils peuvent se vider. Par contre, elle ne se limite pas aux pores de taille inférieure à 50 nm. En effet, cette limite vient du manque de précision de l'isotherme d'adsorption-désorption pour les pressions supérieures à 98 % de la pression de vapeur saturante. Pour contourner cette limite, l'expérience repose sur deux idées :

- découpler la précision de la mesure de pression en remplaçant la mesure absolue par une mesure différentielle où la référence est précisément la vapeur saturante ;
- mesurer avec une grande sensibilité la quantité de vapeur progressivement désorbée des pores en faisant appel à ce que Calvet appelait la « pesée microcalorimétrique », c'est-à-dire en mesurant la chaleur absorbée par la vaporisation au fur et à mesure de la désorption.

Dans cette méthode, on établit l'isotherme de désorption du fluide (en général l'eau) à partir d'une surface initialement totalement immergée, l'eau s'évacuant d'abord des espaces interparticulaires avant de s'évacuer des pores intraparticulaires comme cela est représenté dans la *figure 20*.

L'application de la méthode BJH permet ici d'obtenir une distribution de taille de pores ou d'espaces intergranulaires jusqu'à une taille dépassant 1000 nm, alors que les isothermes d'adsorption-désorption d'azote ne permettent pas de déterminer une taille de pores de plus de 50 nm.

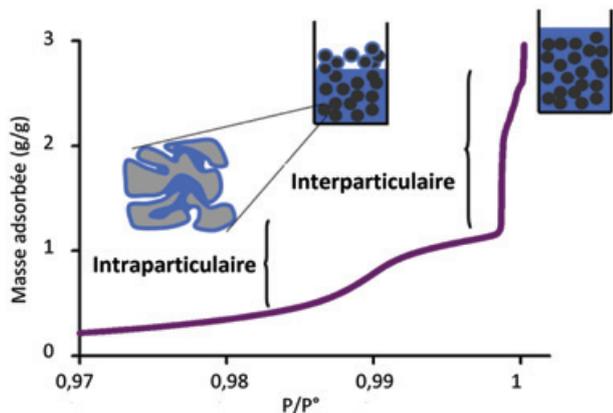


Figure 20 - Partie supérieure d'une isotherme de désorption d'un fluide (masse adsorbée en fonction de la pression relative).

L'exemple de la figure 21 concerne la silice Lichrospher Si60 que nous avons examinée plus haut par thermoporométrie et qui est utilisée comme support en chromatographie. On y voit que la calorimétrie de désorption permet d'avoir accès à la fois au rayon poreux intraparticulaire auquel nous avons accès par thermoporométrie (avec une distribution de taille centrée autour de 3 nm), et à la distance moyenne interparticulaire (ici de plus de 1 000 nm), ce qui illustre le très large domaine d'application de cette méthode.

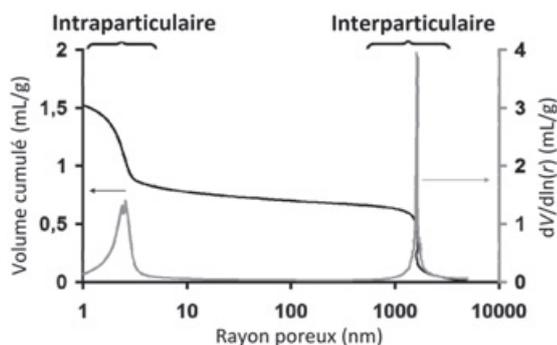


Figure 21 - Distribution poreuse obtenue par désorption d'eau de la silice Lichrospher Si60.

Un intérêt commun à la thermoporométrie et à la porosimétrie par calorimétrie-désorption d'eau est de permettre l'étude de la porosité en présence d'eau, sans nécessiter un séchage préalable susceptible de modifier cette porosité (et conduisant à des résultats qui ne correspondent pas aux conditions d'utilisation de l'adsorbant). C'est ce qui se passe pour le biopolymère commercial Fractoprep, utilisé pour la séparation spécifique de protéines et qui possède la particularité d'avoir une structure réticulée qui gonfle en présence d'eau.

Les distributions poreuses obtenues par porosimétrie au mercure (courbe bleue) et par porosimétrie de désorption d'eau (courbe rouge) sont comparées dans la figure 22. Alors que la première technique ne fait apparaître qu'un maximum autour de 7 nm, la deuxième, qui prend en compte le gonflement, en fait apparaître deux, autour de 10 et 100 nm. Ce sont ces dernières tailles qui interviennent dans l'utilisation de ce support en chromatographie liquide.

Un intérêt majeur de ces deux méthodes est qu'elles ne demandent pas d'équipement spécifique. En effet, les caractérisations de porosité aussi bien par adsorption-désorption de diazote à 77 K que par intrusion de mercure nécessitent des appareils bien particuliers et coûteux. Pour un laboratoire qui ne les possède pas mais dispose d'un appareil de DSC d'usage

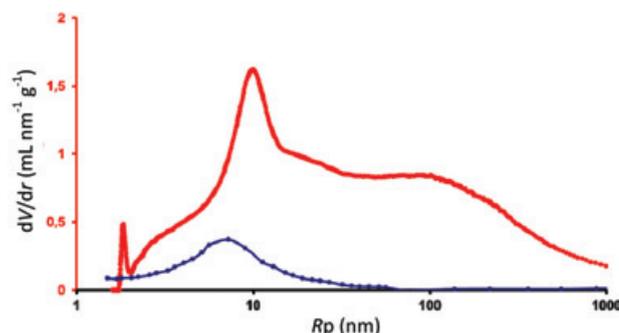


Figure 22 - Distribution de taille de pores du biopolymère gonflant Fractoprep en présence d'eau. En bleu : après séchage, par porosimétrie au mercure ; en rouge, sans séchage, par calorimétrie de désorption d'eau.

général ou d'un microcalorimètre Tian-Calvet également très polyvalent, les méthodes indiquées sont une bonne alternative. De plus, elles n'exigent pas une désorption sous vide préliminaire. Par ailleurs, la thermoporométrie est d'un emploi particulièrement facile et rapide et elle devrait intéresser les laboratoires des sciences de la vie qui manipulent des matériaux ne pouvant subir la dessiccation (nécessaire aux autres techniques) sans subir une forte modification de leur système poreux. Quant à la calorimétrie de désorption, elle présente aussi l'intérêt, en utilisant de l'eau, d'éviter les problèmes posés par le mercure.

Mesure de l'aire spécifique des adsorbants

Connue depuis longtemps, l'importance de l'aire spécifique dans la caractérisation des adsorbants est devenue encore plus cruciale ces dernières années pour au moins deux raisons. L'une est le gros effort de recherche porté aujourd'hui au stockage de l'hydrogène, le combustible « propre » dont on espère pouvoir généraliser l'usage, notamment pour la traction automobile où, en alimentant une pile à combustible, il devrait pouvoir fournir une autonomie beaucoup plus grande que les batteries. Le poids également serait bien moindre mais l'encombrement reste un problème qui, pour être résolu, nécessite d'emmagasiner l'hydrogène dans un état plus dense que l'état gazeux, comme on peut espérer le faire par adsorption physique. Or il semble qu'à la température ambiante, l'hydrogène ne puisse pas s'adsorber en volume dans les pores mais uniquement en surface, sous forme de couche monomoléculaire, donc en quantité directement proportionnelle à l'aire spécifique.

Une autre raison de l'intérêt actuel des aires spécifiques vient du développement très important, au début de ce XXI^e siècle, des adsorbants organométalliques du type « MOF » (« metal organic framework ») qui ont conduit à une véritable course aux aires spécifiques, au point qu'on trouve dans la littérature des valeurs estimées ou mesurées (par la méthode d'adsorption d'azote conventionnelle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)) aussi élevées que 8 000 m² g⁻¹, même si le sens physique n'en est pas très clair car on arrive ici à une aire spécifique proche de celle d'un atome isolé.

Ceci montre l'intérêt d'utiliser des méthodes croisées de mesure de l'aire spécifique. C'est précisément ce que permet la calorimétrie isotherme, dont trois modes d'accès aux aires spécifiques sont décrits ci-après : une estimation par calorimétrie d'adsorption gazeuse, une mesure comparative par calorimétrie d'immersion, et une mesure « absolue », également par calorimétrie d'immersion mais après un conditionnement particulier de la surface.

Estimation par calorimétrie d'adsorption gazeuse

Basé sur le principe de comparaison, on peut citer le dispositif Infrisorb mis au point en 2012 par le groupe de S. Kaskel [23] et aujourd'hui commercialisé. On y mesure la chaleur dégagée par l'adsorption d'un gaz (par exemple du butane ou du dioxyde de carbone) à une pression et à une température initiale données (la température ambiante) pour un ensemble d'échantillons placés dans un jeu de cellules analysées simultanément. La détection de chaleur se fait par une mesure infrarouge de l'élévation de température des échantillons adsorbants. Cette mesure est rapide et permet ainsi le criblage d'un grand nombre d'échantillons. Elle est notamment utilisée pour la sélection d'adsorbants destinés à la séparation ou au stockage de gaz, et au stockage électrochimique de l'énergie. Dans le cas particulier des MOF, la production de nombreuses nouvelles structures et compositions nécessite des tests rapides des performances d'adsorption. Il s'agit plus d'un détecteur d'échauffement que d'un vrai calorimètre, mais un accord à mieux de 20 % est souvent trouvé avec les aires BET pour une catégorie donnée d'échantillons (par exemple les carbones). La sensibilité de cette méthode est toutefois limitée, puisque l'aire spécifique mesurée doit être supérieure à $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Mesure comparative par calorimétrie d'immersion

C'est aussi une méthode comparative, mais plus précise (et moins rapide), qui a été proposée à partir de la mesure des enthalpies d'immersion d'un solide dans un liquide [24]. Le solide initialement sous vide, après dégazage, est mis en contact avec un liquide au sein de la cellule calorimétrique, en général par une méthode de bris d'ampoule. L'intérêt de cette méthode ne tient pas seulement à la possibilité d'une évaluation de l'aire spécifique, mais à la possibilité de remonter aussi à une distribution de taille de pores. En effet, si l'on fait l'hypothèse que, pour une surface homogène, l'enthalpie d'immersion est simplement proportionnelle à la surface mouillée (ce que confirment des calculs simples de simulation), il suffit d'effectuer des mesures dans des liquides aux molécules de tailles différentes pour obtenir une distribution en surface en fonction de la taille de la sonde. On en tire une distribution en volume si une hypothèse est faite sur la forme des pores (ce qui est toujours nécessaire, quelle que soit la méthode expérimentale utilisée). L'hypothèse initiale de proportionnalité entre enthalpie et surface mouillée est vérifiée avec une bonne approximation, y compris dans les micropores, dans le cas de forces intermoléculaires additives telles que les forces de dispersion de London, que l'on peut considérer prédominantes dans le cas de liquides organiques non polaires. On obtient alors des courbes de distribution de taille de micropores comme celles de la *figure 23*, déterminées pour quatre charbons différemment activés, avec le jeu de liquides d'immersion suivants : dichlorométhane (0,33 nm), benzène (0,37 nm), cyclohexane (0,48 nm), 2,2-diméthylbutane (0,56 nm) et α -pinène (0,70 nm) [24]. Cette méthode est bien sûr plus lourde expérimentalement que la détermination d'isothermes d'adsorption gazeuse exploitées par l'application de modèles du type DFT, mais elle présente l'intérêt de quantifier l'accessibilité réelle d'une molécule de taille donnée. Pour cette raison, elle est utilisée systématiquement dans certains laboratoires pour sélectionner des carbons actifs destinés à être des supports de catalyseurs [25].

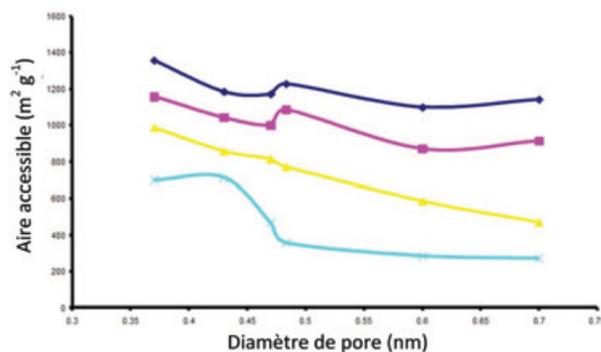


Figure 23 - Porosimétrie de quatre charbons de plus en plus activés (de bas en haut), par calorimétrie d'immersion dans cinq liquides de tailles moléculaires différentes. L'aire accessible à chaque molécule (en ordonnée) est proportionnelle à l'enthalpie d'immersion [24].

Méthode « absolue » de Harkins et Jura

Une troisième méthode calorimétrique de détermination de l'aire spécifique est la méthode dite « absolue » de Harkins et Jura. Ce n'est plus ici une méthode comparative car il n'y a besoin ni d'ajustement ni de solide de référence, à la différence des autres méthodes de mesure des aires spécifiques. Son principe est présenté dans la *figure 24*. Après dégazage sous vide, le solide (1) est mis en présence de la vapeur du liquide d'immersion, le plus souvent l'eau. Ceci permet l'adsorption physique d'un film mince de liquide qui a deux fonctions : d'une part masquer les fonctions superficielles les plus énergétiques, pour que le résultat ne dépende pas de la nature chimique de la surface, et d'autre part emmagasiner à sa surface une énergie interfaciale liquide/vapeur proportionnelle à l'étendue de cette interface. Le solide pré-recouvert se trouve alors dans l'état (2). L'immersion (3) provoque la disparition de l'interface liquide/vapeur et la libération de l'énergie interfaciale directement mesurée par le calorimètre. La relation donnée dans la *figure 24* relie directement cette énergie à l'étendue de l'interface par l'intermédiaire de la tension superficielle γ qui est connue par ailleurs [25]. Sous sa forme originelle, cette méthode impliquait la formation initiale d'une multicouche d'épaisseur indéterminée en présence de la vapeur saturante du liquide, ce qui provoquait une condensation capillaire intergranulaire qui cachait une partie de la surface. Or on a pu montrer qu'une à deux couches moléculaires peuvent constituer un écran suffisant et permettre de retrouver l'aire BET des solides analysés [26]. Ce recouvrement préliminaire s'obtient avec une pression de vapeur deux fois plus faible que la pression de vapeur saturante. L'expérience complète demandant environ 24 h, elle est plus longue à mettre en œuvre que la manométrie d'adsorption de diazote

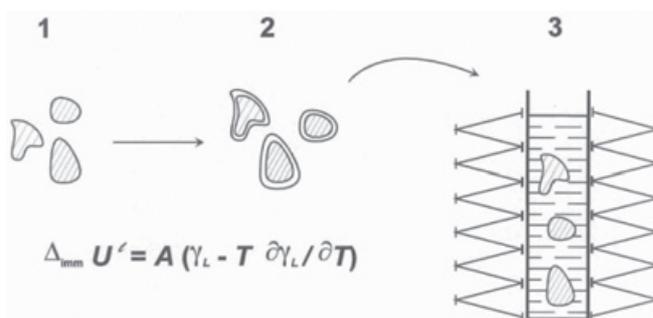


Figure 24 - Principe de la méthode de Harkins et Jura : les particules sèches (1) sont recouvertes d'un film d'eau (2) puis immergées dans l'eau d'un calorimètre (3) où est récupérée toute l'énergie superficielle du film d'eau (d'après [26]).

ou d'argon à 77 K. Les micropores étant remplis pendant le pré-recouvrement, cette méthode permet d'avoir accès à l'aire externe des solides microporeux. Appliquée (sous sa forme initiale pourtant imparfaite) à un échantillon d'anatase TiO_2 , elle a fourni à Brunauer ce qu'il a considéré comme une preuve de la validité de la méthode BET. Cette validité a effectivement été confirmée pour une série d'adsorbants non poreux [26] et s'est avérée d'autant plus intéressante que la méthode BET repose sur des hypothèses simplificatrices mais qui, comme le montrent ces mesures calorimétriques, se compensent assez raisonnablement pour un adsorbant non poreux.

Cette méthode est aujourd'hui appliquée de façon intéressante dans le cas de solides, comme les argiles, dont l'état de division dépend de l'état d'hydratation, afin de déterminer l'aire externe pour un état d'hydratation donné. Son intérêt majeur reste toutefois de ne nécessiter aucun étalonnage et d'être capable de fournir une référence pour les méthodes courantes de mesure des aires spécifiques.

Les auteurs remercient la société TA Instruments pour les figures 3 et 4 et les doctorants de l'équipe EIRCAP du GPM-UMR 6634 pour les figures 6 à 9.

- [1] Grenet J., Legendre B., Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), *Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, art. P1205.
- [2] AKTS Advanced Thermal Analysis Software - DSC DTA TG TG-MS TG, www.akts.com
- [3] Denis G., Extrusion soufflage et injection soufflage avec ou sans biétirage, *Techniques de l'Ingénieur*, **1989**, art. A3700V1.
- [4] Struik L.C.E., *Physical aging in amorphous polymers and other materials*, Elsevier, **1978**.
- [5] Reading M., Hourston D.J., *Modulated temperature differential scanning calorimetry*, Springer, **2006**.
- [6] Grenet J., Legendre B., Analyse calorimétrique à balayage à température modulée (DSC-TM), *Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, P1206.
- [7] Schick C., Mathot V., *Fast Scanning Calorimetry*, Springer, **2016** (parties 1, 3 et 4).
- [8] www.mt.com/fr/fr/home/library/product-brochures/lab-analytical-instruments/flash-dsc2.html
- [9] Nicoleau L., Nonat A., Perrey D., The di- and tricalcium silicate dissolutions, *Cem. Conc. Res.*, **2013**, *47*, p. 14.
- [10] Cléret de Langavant J., La mesure précise de la réaction thermique du ciment par la méthode de la bouteille Thermos, *Revue des matériaux de construction et de travaux publics*, **1938**, p. 348.
- [11] Acker P., Chauvin J., *Essais calorimétriques sur béton : banque de données*, Paris : LCPC, Bordeaux : CETE du Sud-Ouest, rapport interne, **1990**.
- [12] Aydin Gunay S., Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celles des phases silicates. Conséquences sur l'optimum de sulfatage des ciments, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, **2012**.
- [13] Damidot D., Nonat A., C₃S hydration in diluted and stirred suspension. I. Evidence of two C-S-H precipitation steps, *Adv. Cem. Res.*, **1994**, *6*, p. 27.
- [14] Charsley E.L., Haines P.J., Wilburn F.W., TMG history, In *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2nd ed., S. Gaisford, V. Kette, P. Haines (eds), Royal Society of Chemistry, **2016**, p. 12.
- [15] Feutelais Y., Legendre B., Guymont M., Ochin P., Standard enthalpy of formation of $\text{Al}_{0,28}\text{Fe}_{0,72}$ at 298 K, *J. Alloys Compd.*, **2001**, *322*, p. 184.

- [16] Legendre B., Détermination des capacités thermiques spécifiques en fonction de la température, *Techniques de l'Ingénieur*, **2011**, R 2 970v2-1.
- [17] Legendre B., Feutelais Y., Didry J.R., Capacité calorifique molaire du composé $\text{Sb}_{405}\text{Te}_{595}$ dans les états solides et liquides entre 298 K et 922 K, *J. Therm. Anal.*, **1988**, *34*, p. 345.
- [18] Feutelais Y., Legendre B., Morgant G., Enthalpie de mélange du système antimoine-tellure à 909,30 K, 911,85 K et 917,95 K, *J. Therm. Anal.*, **1988**, p. 1093.
- [19] Rouquerol F., Rouquerol J., Beurroies I., Llewellyn P., Denoyel R., Texture des matériaux divisés – Taille de pores des matériaux nanoporeux par adsorption d'azote, In *Analyse et Caractérisation, Techniques de l'Ingénieur*, **2017**, art. P1051.
- [20] Brun M., Lallemand A., Quinson J.F., Eyraud C., A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry, *Thermochimica Acta*, **1977**, *21*, p. 59.
- [21] Denoyel R., Barrande M., Beurroies I., Characterisation of porous solids from nanometer to micrometer range by capillary condensation, *Characterization of porous solids, VII. Proceedings*, Book Series: Studies in Surface Science and Catalysis, **2006**, *160*, p. 33.
- [22] Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P., Levitz P., Neimark A.V., Rigby S., Skudas R., Sing K.S.W., Thommes M., Unger K., Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **2012**, *84*, p. 107.
- [23] Wollmann P., Leistner M., Grählert W., Throl O., Dreisbach F., Kaskel S., Infrarorb: optical detection of the heat of adsorption for high throughput adsorption screening of porous solids, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2012**, *149*, p. 86.
- [24] Denoyel R., Fernandez-Colinas J., Grillet Y., Rouquerol J., Assessment of the surface area and microporosity of activated charcoals from immersion calorimetry and nitrogen adsorption data, *Langmuir*, **1993**, *9*, p. 515.
- [25] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Maurin G., Llewellyn P., *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*, 2nd ed., Academic Press, **2014**, p. 112-124 et 314-317.
- [26] Partyka S., Rouquerol F., Rouquerol J., Calorimetric determination of surface areas: possibilities of a modified Harkins and Jura method, *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**, *68*, p. 21.

Isabelle BEURROIES,

maître de conférences à l'Université d'Aix-Marseille, Laboratoire MADIREL, UMR 7246 Aix-Marseille Université/CNRS.

Courriel : isabelle.beurroies@univ-amu.fr

Renaud DENOYEL,

directeur de recherche, Laboratoire MADIREL, Aix-Marseille Université.

Courriel : renaud.denoyel@univ-amu.fr

Jean GRENET,

professeur émérite, Laboratoire LECAP, Université de Rouen.

Courriel : jean.grenet@univ-rouen.fr

Bernard LEGENDRE,

professeur émérite, Faculté de Pharmacie, Université Paris-Sud Saclay.

Courriel : bernard.legendre@u-psud.fr

André NONAT,

directeur de recherche émérite au CNRS, Université de Bourgogne.

Courriel : andre.nonat@u-bourgogne.fr



Deux travaux pratiques réalisables avec un appareil d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) sont proposés ci-après. Cet appareil courant, à poser sur une paillasse, n'est, à la différence des microcalorimètres à fluxmètre thermique, exigeant ni pour l'environnement thermique ni pour la durée de stabilisation ; il se prête donc à des expériences rapides rentrant bien dans le cadre d'un TP. Le premier se situe dans le domaine des sciences alimentaires, l'autre dans celui de la sécurité thermique des procédés.

Vous trouverez les solutions en *annexe** sur le site Internet et les auteurs répondront volontiers aux questions.

Étude des transitions thermiques des produits alimentaires : exemple du beurre

Objectif

Sensibiliser l'étudiant au fait que :

- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une technique très sensible, utilisable avec seulement quelques milligrammes d'échantillon ;
- Les résultats sont toutefois très dépendants des conditions expérimentales (masse d'échantillon, vitesse de chauffe ou de refroidissement), qui doivent donc toujours être précisées ;
- La DSC est applicable à des problèmes très pratiques (caractérisation d'un beurre) ;
- Plusieurs essais et de la réflexion sont nécessaires pour établir les conditions expérimentales conduisant à la courbe d'analyse thermique la mieux résolue et la plus significative.

Matériel

- 50 g de matière grasse anhydre du lait (MGLA) ou beurre ;
- Un microcalorimètre DSC utilisable entre 5 et 80 °C ;
- Des creusets en aluminium avec couvercle à sertir ;
- Un agitateur avec plaque chauffante muni d'un thermostat.

Protocole opératoire préliminaire

- Vérifier la linéarité de la ligne de base du calorimètre ;
- Étalonner le calorimètre pour une vitesse de chauffage à 5 °C min⁻¹ ;
- On pourra utiliser un creuset vide comme « référence » ;
- Faire fondre le beurre à 60 °C en bain-marie sous agitation douce (barreau aimanté) ;
- À l'aide d'une micropipette, prélever quelques gouttes qu'on déposera dans une série de six creusets ; noter la masse de beurre déposée dans chaque creuset (entre 5 à 8 mg) ;
- Couvrir les creusets et sertir ;
- Pour chaque programme thermique, utiliser deux creusets différents.

Étude et questions

1. Paramètres de cristallisation et de fusion du beurre à 5 °C min⁻¹

a. Appliquer l'histoire thermique suivante : palier à 60 °C (pendant 5 min), refroidissement à 5 °C min⁻¹ (maintien à 5 °C

pendant 15 min), puis chauffage jusqu'à 60 °C à 5 °C min⁻¹ et retour à la température de début d'expérience.

b. Relever les températures de seuil (T_s), pics (T_p) et fin de cristallisation et de fusion (T_f) ainsi que la variation d'enthalpie ($\Delta_c H$) et ($\Delta_f H$) correspondante.

c. Relever la valeur de sur-refroidissement T_f (fusion) - T_c (cristallisation).

d. En utilisant les *tableaux I et II* (donnés en *annexe**), justifier la forme des signaux de cristallisation et fusion du beurre.

2. Influence de la vitesse de refroidissement sur les paramètres de fusion

a. Appliquer les mêmes cycles qu'en 1.a mais en modifiant la vitesse de refroidissement (10 °C min⁻¹ puis 1 °C min⁻¹).

b. Après chaque expérience, répéter les mêmes opérations qu'en 1.b à 1.d.

3. Application au fractionnement des triglycérides à bas (fraction oléine) et haut (fraction stéarine) point de fusion du beurre

a. En utilisant les résultats observés en 1 et 2, situer la valeur de la température à laquelle il est possible de séparer les deux groupes de triglycérides à bas et haut point de fusion (fractions oléine et stéarine, respectivement).

b. Proposer un programme thermique permettant de tester que les triglycérides à haut point de fusion peuvent être correctement séparés par DSC de ceux à bas point de fusion.

c. Réaliser ce test sur un échantillon de 10 g. Présenter les signaux de fusion de la fraction oléine et de la fraction stéarine. Discussion.

* *Annexes en téléchargement librement (format pdf) sur le site www.lactualitechimique.org, à la page liée à cet article.*

Perla RELKIN,
précédemment professeur de biophysique de matériaux alimentaires à AgroParisTech.

* perlarelkin@gmail.com

Étude de la stabilité thermique du 3-méthyl-4-nitrophénol

Principe

L'étape initiale de toute étude de stabilité thermique est de déterminer le potentiel énergétique de la substance, puis en une deuxième étape, si l'échantillon présente un potentiel thermique significatif, d'évaluer la probabilité de déclencher un emballement thermique sur la base du temps à l'explosion.

Sécurité

Le 3-méthyl-4-nitro-phénol se stocke sans problème à la température ambiante.

Ne pas mettre au contact de la peau, ne pas avaler, ne pas inhaler : porter des gants et des lunettes de sécurité.

L'expérience de DSC est à effectuer avec un échantillon ne pesant pas plus de 15 mg, en creuset étanche et résistant à la pression, ce qui ne présente pas de danger.

Étape 1

Déterminer dans un premier temps l'énergie de décomposition de l'échantillon par DSC en mode balayage de température en creuset étanche à la pression (figure 1). Cette courbe sera enregistrée lors du travail pratique avec un balayage de 4 °C/min de 30 à 350 °C et une masse d'échantillon de 5 mg. On utilisera impérativement un creuset étanche à la pression, et si possible doré.

On envisage d'utiliser cette substance à l'état fondu à 150 °C.

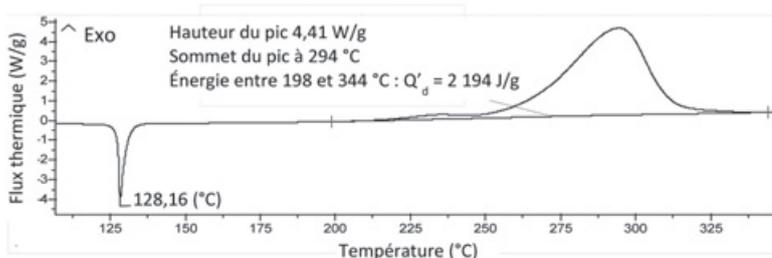


Figure 1 - Courbe de DSC enregistrée à 4 K/min avec un creuset plaqué or étanche à la pression.

Questions

1. Que représente le pic endothermique ?
2. Déterminer l'énergie massique de la décomposition.
3. Quelle est l'élévation adiabatique de température correspondante ? On donne la capacité calorifique massique $c_p = 3,1 \text{ kJ}/(\text{kg K})$.

Étape 2

Cette étape pourra être réalisée durant l'enregistrement du thermogramme de l'étape 1.

On fournit une série de thermogrammes DSC enregistrés en mode isotherme. La figure 2 présente une superposition de ces thermogrammes à 190, 200, 210 et 220 °C.

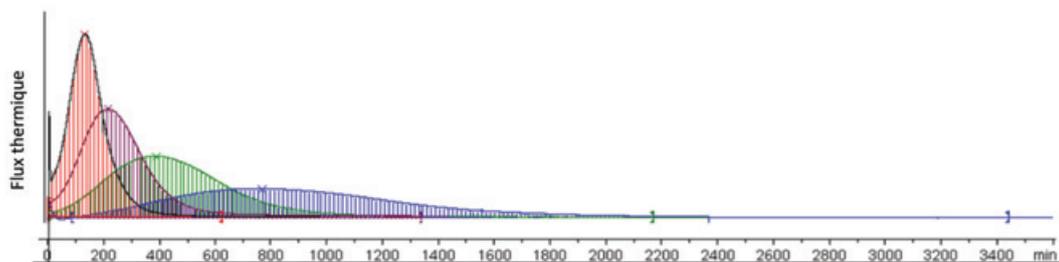


Figure 2 - Enregistrements calorimétriques isothermes effectués à 190 (courbe violette), 200, 210 et 220 °C en creuset plaqué or étanche à la pression.

On remarquera que le maximum de puissance n'est atteint qu'après un certain temps appelé temps d'induction. Les puissances thermiques maximum obtenues sur les quatre mesures sont les suivantes :

T (°C)	190	200	210	220
Pmax (W/kg)	33	70	130	210

Pour la suite du travail, on se servira de la puissance maximum en fonction de la température dans le cadre d'une évaluation à l'ordre zéro.

Questions

1. Que révèle le maximum de puissance décalé dans le temps à propos de la nature de la cinétique de décomposition ?
2. Préparer un diagramme d'Arrhenius, c'est-à-dire un diagramme ayant pour abscisses l'inverse des températures en Kelvin et pour ordonnées le logarithme népérien de la puissance : $\ln(q) = f(1/T)$. Dans ces coordonnées, la pente de la droite vaut $(-E/R)$. Déterminer l'énergie d'activation (on se servira d'un tableur ou du graphique).

3. Calculer la puissance thermique extrapolée à 150 °C en utilisant la loi d'Arrhenius à l'ordre zéro :

$$q_{(T)} = q_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

4. Déterminer le temps à l'explosion :

$$t_{mr_{ad}} = \frac{c_p R T_0^2}{q_{(T_0)} E}$$

5. Commenter le risque thermique correspondant.

Francis STOESEL,

ancien consultant pour TÜV SÜD Process Safety à Bâle et professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Suisse).

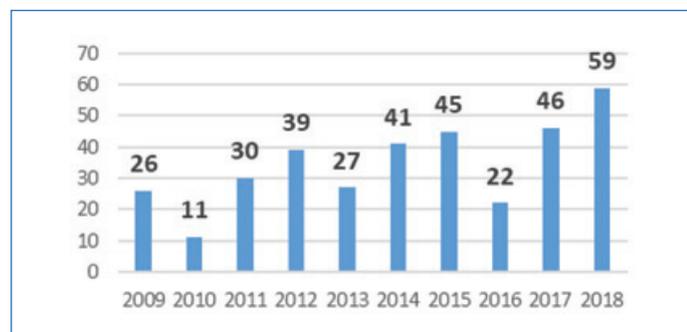
* francis.stoessel.ps@gmail.com

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

Bilan des approbations FDA de l'année 2018

L'année 2018 a été marquée par un nombre record d'approbations par la FDA (voir *figure*), confirmant la progression des approbations au cours de ces dernières années. Sur les 59 principes actifs approuvés, 39 sont de petites molécules et 20 sont d'origine biologique.

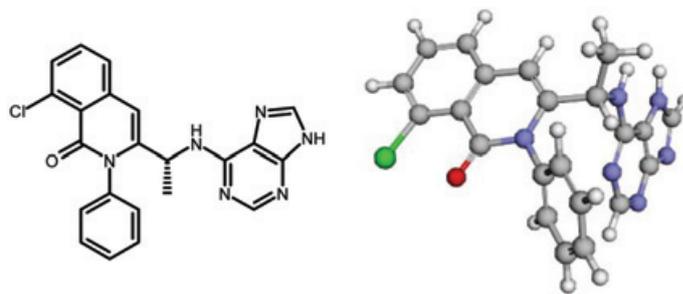
Ces nouvelles approbations sont non seulement marquantes par leur nombre, mais aussi par leur qualité. La FDA a établi des « distinctions » dans les demandes d'approbation, notamment dans le but d'accélérer le processus quand une molécule permet de répondre à un besoin médical non satisfait ou qu'elle



Approbations de nouvelles molécules pour la période 2009-2018.

apporte une solution alternative nouvelle aux traitements existants. Le *tableau* ci-dessous démontre clairement la qualité des approbations 2018 : au total 73 % des demandes ont profité de ces « distinctions ».

Un principe actif peut répondre à plusieurs critères et être donc distingué plusieurs fois ; c'est le cas par exemple du **duvelisib*** (« *Fast track, Priority review, Accelerated approval, Rare disease* »), un traitement de la leucémie lymphoïde chronique :



Structure du duvelisib (représentation 3D issue du site Drugbank, www.drugbank.ca/structures/small_molecule_drugs/DB11952).

*N° CAS : 1201438-56-3 ; nom IUPAC : 8-chloro-2-phenyl-3-[(1S)-1-(3H-purin-6-ylamino)ethyl]-1(2H)-isoquinolinone.

« Distinctions »	Critères	Approbations	
		Nombre	Pourcentage
<i>First in class</i>	Fort potentiel généralement lié à une activité par un nouveau mécanisme d'action	19	32 %
<i>Fast track</i>	Potentiel pour le traitement d'un besoin médical non satisfait	24	41 %
<i>Breakthrough</i>	Activité préliminaire démontrée sur des maladies sévères pour lesquelles il n'existe pas de traitement	14	24 %
<i>Priority review</i>	Potentiel pour une avancée médicale significative	43	73 %
<i>Accelerated approval</i>	Bénéfice par rapport aux traitements existants de maladies sévères	4	7 %
<i>Rare disease</i>	Maladies affectant une faible proportion de la population	34	58 %

Données FDA (www.fda.gov/drugs/new-drugs-fda-cders-new-molecular-entities-and-new-therapeutic-biological-products/novel-drug-approvals-2018).

Nouvelles substances actives phytopharmaceutiques

En France, l'autorisation de mise sur le marché (AMM) d'un produit formulé est délivrée par le ministère de l'Agriculture sur proposition de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES). Celle-ci se prononce sur la base d'une évaluation de la conformité du produit aux exigences d'efficacité et de risques sanitaires et environnementaux. La substance active du produit doit figurer au préalable sur la liste des substances

actives approuvées au niveau européen après évaluation par diverses instances coordonnées par l'Agence européenne de sécurité des aliments (EFSA).

Retraits

Le *Bulletin* mensuel des AMM de l'ANSES fait aussi état des retraits ; le numéro d'avril 2019 mentionne ceux de seize

produits, prononcés en février dernier, parmi lesquels : un antimousse, quatorze insecticides (deux contenaient aussi un fongicide) et un fongicide.

Dans douze cas, c'est l'acétamipride (néonicotinoïde) qui est en cause, dans deux autres, il s'agit du tau-fluvalinate : deux substances actives soupçonnées de provoquer la raréfaction des abeilles. Onze de ces produits étaient destinés aux amateurs et cinq aux professionnels.

Approbations récentes

Les AMM récentes concernent* :

- un produit fongicide à base de soufre pour professionnels, autorisé en viticulture (févr. 2019).

- trois bouillies bordelaises à base de CuSO_4 , fongicides, pour amateurs (déc. 2018).

- onze renouvellements et extension d'usages, pour professionnels (janv.-mars 2019) : un régulateur de croissance à base de chlorure de chlormequat ; un insecticide-acaricide à base de sels de potassium d'acides gras ; trois fongicides respectivement à base de cymoxanil et folpel, de fludioxonil, de prothioconazole et spiroxamine ; deux herbicides à base d'acide pélargonique (voir plus bas) ; quatre insecticides respectivement à base de deltaméthrine (1), de tau-fluvalinate (2) et d'huile de paraffine (1).

En outre, la revue *Phytoma* d'avril 2019 relève de nouvelles AMM, dérogations et extensions d'usage de spécialités pour neuf substances actives chimiques ou mélanges de substances actives inédites pour les usages considérés :

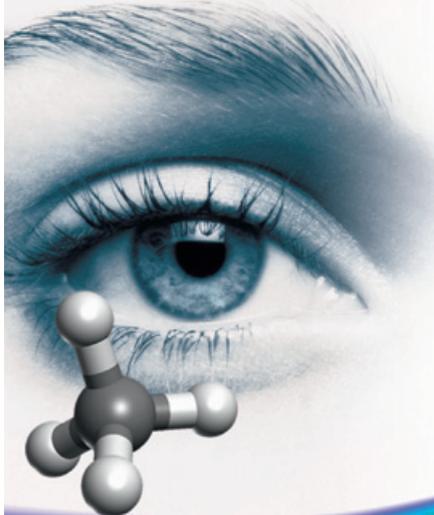
- deux à base d'acide pélargonique utilisables en désherbage total ;

- une à base de métamitron et quinmérac destinée au désherbage de betteraves ;

- trois insecticides respectivement à base de tau-fluvalinate, de deltaméthrine et de sels de potassium d'acides gras de sept à vingt carbones. Le premier est autorisé contre les pucerons de l'artichaut, les acariens et mouches du fraisier, les thrips et chenilles sur les haricots, pois frais et légumineuses potagères sèches. Celui à base de deltaméthrine est destiné à lutter contre les mouches du fraisier et autres fruits rouges, ainsi que sur vignes, pruniers, pêchers, abricotiers, figuiers. Les sels d'acides gras sont autorisés sous abri notamment contre les cicadèles, punaises, psylles et pucerons qui s'attaquent aux fines herbes, ainsi que sur cultures de cucurbitacées contre les thrips et sur cultures de tabac en plein champ.

- trois spécialités destinées à lutter contre les maladies des plantes : l'une à base de fludioxonil, autorisée pour la conservation des kiwis ; une à base de cymoxanil et folpel, destinée à lutter contre le mildiou sur certaines vignes ; et une à base de fosétyl-aluminium, autorisée contre les bactérioses sur divers arbres fruitiers.

Nous ne donnons ici que des indications sur les cultures ciblées et leurs ennemis. Les AMM sont très précises sur ces deux points ainsi que sur les doses, calendriers de traitements et délais imposés avant récolte.



● Latest research and industry news

● Free to view

● Commentaries, videos, interviews, event calendar, games, competitions, tutorials, webinars

● Scientific magazine

ChemViews
Magazine of Chemistry Europe

Spot your favorite content

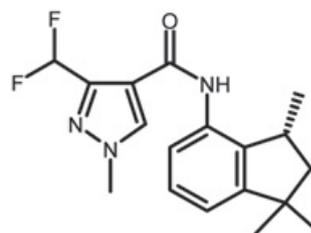
www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH

L'**acide pélargonique** est un désherbant foliaire présent dans de nouvelles spécialités. Son existence à l'état naturel, revendiquée dans les publicités, n'implique pas nécessairement son innocuité en toutes circonstances et doses. C'est l'acide gras saturé linéaire à neuf carbones.

Nous donnons ici la formule et l'identité de l'**inpyrfluxame**** (famille des pyrazole-carboxamide), substance active fongicide. Son inscription sur la liste européenne est examinée à la demande de la société Sumimoto Chemical. Elle inhibe la succinate déshydrogénase et serait efficace pour les cultures de céréales et de pommes de terre.



*Les produits à base de micro-organismes (bactéries, virus, champignons) sont exclus de cette rubrique.

**N° CAS : 1352994-67-2 ; nom IUPAC : 3-(difluorométhyl)-N-[(R)-2,3-dihydro-1,1,3-triméthyl-1H-inden-4-yl]-1-méthyl-1H-pyrazole-4-carboxamide.

Cette rubrique est coordonnée et alimentée par **Josette FOURNIER**, qui a présidé de 2007 à 2010 le comité d'orientation et de prospective scientifique de l'Observatoire des résidus de pesticides (ORP) (josette.fournier4@orange.fr), et **Jean-Marc PARIS**, ancien directeur de recherche pharmaceutique dans le groupe Rhône-Poulenc et ancien directeur scientifique de la chimie organique et biotechnologies de Rhodia (jeanmarc.paris@free.fr).

La chimie, une chance pour la France

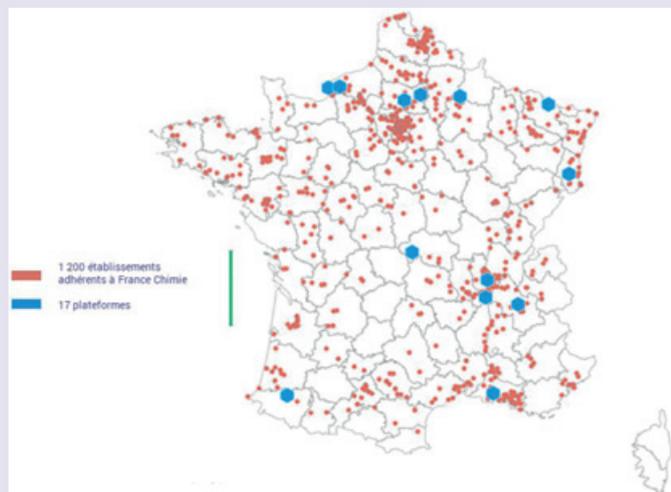
En avril dernier, France Chimie – l’organisation professionnelle qui représente les entreprises de la chimie en France – a présenté le bilan économique, social et environnemental de la chimie en France lors d’une conférence de presse tenue par Pascal Juéry, alors président.

2018 : une année de consolidation

Après une année exceptionnelle en 2017 (+ 5,7 %), et malgré le ralentissement du marché européen (baisse de 2 % des volumes), l’industrie chimique française a conservé son dynamisme (+ 2,1 % de croissance depuis 2010 ; industrie : + 0,6 %) et reste pour la deuxième année consécutive à la **première place des industries exportatrices** (avec près de 61 milliards d’euros) – devant les secteurs de l’aéronautique et de l’automobile – et entraînant une balance commerciale en hausse continue. La chimie a profité de la croissance mondiale et des marchés les plus attractifs que sont en particulier l’Asie (le deuxième client de la France) et les États-Unis, et bien sûr les pays de l’Union européenne qui restent les principaux acheteurs avec près de deux tiers des échanges. Les secteurs savons et parfums, spécialités chimiques et chimie fine pharmaceutique ont été les principaux moteurs du solde extérieur, contrairement à la chimie organique, pénalisée notamment par des arrêts pour maintenance dans le raffinage et la pétrochimie.

L’industrie chimique en France : quelques chiffres

- Au 2^e rang européen, au 7^e rang mondial
- 3 300 entreprises (dont 95 % de PME)
- 6 000 sites de production
- 17 plateformes
- 165 000 salariés (15 000 recrutements par an)
- Chiffre d’affaires 2018 : 75 milliards d’euros
- Investissements : 3 milliards d’euros (+ 7 % sur trois ans)
- Dépenses R & D : + 8 % sur trois ans



Les dépenses d’investissement (extension de lignes, nouvelles unités, nouveaux sites, rationalisation de l’outil, maîtrise des risques...) ont continué à augmenter (+ 4 %), une hausse qui devrait se poursuivre en 2019.

Dans un contexte mondial incertain, et bien que le portefeuille de produits soit en accord avec les marchés, les perspectives pour l’année en cours restent modestes (+ 1 % de croissance estimée).

Chimie et écologie : un bilan positif

Bien que la production soit en constante augmentation, l’empreinte environnementale de l’industrie chimique est de plus en plus faible. Déjà depuis 1990, prise de conscience et engagement volontaire ont permis à ce secteur industriel de réduire considérablement son impact avec en particulier - 61 % de gaz à effet de serre (voir *tableau*).

	Rejets	Depuis 1990	Depuis 2005
Dans l’air*	Gaz à effet de serre	- 61 %	
	Dioxyde de carbone	- 23 %	
	Dioxyde de soufre		- 53 %
	Oxydes d’azote		- 45 %
	COV (non méthaniques)		- 56 %
Dans l’eau**	Composés azotés		- 56 %
	Composés phosphorés		- 79 %

Ces chiffres reflètent l’engagement des entreprises vers une responsabilité sociétale et environnementale (RSE) – un tiers des membres de France Chimie sont signataires de la charte mondiale « Responsible Care »⁽¹⁾. Fin 2017, huit entreprises ont adhéré au « French Business Climate Pledge » pour une économie bas carbone.

* Source Citepa, 2016 ; ** source Irep, 2017.

L’industrie chimique, acteur important de l’économie circulaire avec le recyclage des déchets (en particulier des plastiques), joue un rôle important dans la transition énergétique (matériaux performants pour la fabrication des éoliennes, panneaux solaires photovoltaïques).

Restées longtemps à l’échelle de la recherche, la chimie verte et surtout la chimie biosourcée sont en plein développement et atteignent maintenant le niveau industriel après d’importants investissements. On pourrait citer Afyren, qui vient d’investir 50 millions d’euros dans une joint-venture industrielle, Afyren Neoxy, dédiée à la production, à partir de produits issus de l’industrie sucrière, d’acides organiques pour de nombreuses applications (cosmétique, arômes et parfums, nutrition humaine et animale, chimie fine), et METabolic EXplorer et ses 37 millions d’euros investis pour construire une unité de production de 1,3-propanediol (PDO) et d’acide butyrique (AB) sur la plateforme chimique de Carling Saint-Avold en Moselle.



Luc Benoit-Cattin, nouveau président de France Chimie

Lors de son Assemblée générale du 24 avril, France Chimie a élu à l'unanimité son nouveau président pour un mandat de trois ans. Il succède à Pascal Juéry dont le mandat arrivait à échéance.

Diplômé de l'École Polytechnique et de l'École des Mines de Paris, Luc Benoit-Cattin a démarré sa carrière en 1988 dans l'administration publique où il a occupé divers postes au sein du ministère en charge de l'Industrie et de l'Énergie. En 1995, il est nommé Conseiller technique auprès du ministre de l'Industrie. Il intègre en 1997 le groupe Pechiney comme directeur d'usine puis responsable de business unit dans le laminage de l'aluminium. En 2002, il rejoint la Compagnie Générale de Géophysique (CGG). En 2007, il rejoint le Comité exécutif du nouveau groupe CGG VERITAS avant d'être nommé directeur général des services géophysiques en 2009.

Il rejoint le groupe Arkema en 2011 en qualité de directeur général Industrie et supervise notamment les fonctions Sécurité, Environnement, Développement durable, Excellence opérationnelle et Supply chain.

• www.francechimie.fr

Des lignes directrices pour l'avenir

Dans un marché qui subit une forte concurrence internationale, l'industrie chimique française doit relever plusieurs défis pour la rendre encore plus compétitive :

• Faciliter la transition énergétique

L'industrie chimique, plus consommatrice de chaleur que d'énergie, doit poursuivre la transition très bas carbone pour accéder à une chaleur décarbonée et compétitive (un projet du contrat de filière Chimie et matériaux, avec des engagements réciproques de l'État et des entreprises).

• S'orienter vers la chimie verte et développer de nouvelles filières

Dans le domaine de la chimie biosourcée, de nombreuses spécialités démarrent mais le bas coût des matières fossiles reste probablement encore un frein à leur développement.

Des filières sont indispensables et doivent être développées tels le recyclage chimique des plastiques, celui très important des batteries, ou encore le remplacement des produits phytosanitaires décriés.

• Renforcer l'attractivité des plateformes industrielles

Les plateformes, qui hébergent des industries très différentes tant par leurs tailles que par leurs productions, sont le « fer de lance » de l'industrie chimique française pour attirer les investisseurs, favoriser de nouvelles implantations, développer les territoires ainsi que l'économie circulaire.

Le fabricant américain Hexcel (filature de fibres de carbone) et la société chinoise Quechen Silicon Chemical (nouvelles unités de production) ont choisi de s'implanter en France, respectivement sur les plateformes de Roussillon et Fos-sur-Mer.

• Faciliter la transition numérique

Même si elle est déjà bien automatisée, la chimie doit trouver des solutions pertinentes pour accroître l'efficacité des procédés. C'est pourquoi France Chimie s'est associée avec

Accenture pour accompagner ses adhérents – en particulier les PME (95 %).

• Accompagner le renouvellement des compétences

L'industrie chimique est un « vivier d'emplois de qualité » – 62 % des salariés ont un niveau bac + 2 à l'embauche ; 72 % des effectifs occupent des emplois de technicien, cadre et agent de maîtrise. La branche a recruté 15 000 personnes par an en moyenne ces cinq dernières années. Les emplois y sont stables et durables (84 % de contrats en CDI). Des formations sont nécessaires tout au long des carrières (74 % des salariés du secteur ont reçu au moins une formation dans l'année). C'est aussi un des secteurs le plus avancé dans l'égalité hommes/femmes (39 %, que l'on retrouve plus dans les laboratoires de recherche qu'en production). Mais la mutation des technologies, l'intelligence artificielle « changent les manières de travailler », et à moyen terme, la chimie sera confrontée au défi du renouvellement des compétences.

France Chimie, une image renouvelée

En 2018, l'Union des Industries Chimiques (UIC) est devenue France Chimie, une nouvelle identité tournée vers la modernité et la volonté d'un changement profond.

Si l'industrie chimique a un rôle clé dans les grands défis d'avenir – villes intelligentes, batteries électriques, économie circulaire... –, son image n'est pas « celle qu'elle devrait avoir », d'où une volonté d'ouverture plus marquée (journées portes ouvertes, bourse de l'emploi, connaissance des métiers, site « Perturbateurs endocriniens, parlons-en ! »⁽²⁾...).

(1) Les trophées « Responsible Care » sont un tremplin vers une meilleure valorisation des initiatives RSE. Voir « En bref », *L'Act. Chim.*, 2018, 432, p. 53 et 435, p. 52.

(2) www.perturbateursendocrinien.fr

Nourhène BEN HAMOUDA,

stagiaire à la Société Chimique de France dans le cadre de sa formation (Master 1 de chimie, Sorbonne Université).

Roselyne MESSAL*,

journaliste à *L'Actualité Chimique*.

* redaction@lactualitechimie.org

L'origine des concepts d'oxydation et de réduction

Résumé Les concepts d'oxydation et de réduction tels qu'on les conçoit aujourd'hui ne sont apparus qu'au début du XX^e siècle, après l'adoption par la communauté des chimistes de la dissociation électrolytique d'Arrhenius et la découverte de l'électron par J.J. Thomson. Cependant, avec des dénominations différentes, des réactions « d'oxydation » et « de réduction » ont été mises en œuvre depuis l'Antiquité, par exemple le grillage des sulfures métalliques ou la réduction des oxydes pour la préparation des métaux. Cet article montre comment les expérimentations, les observations et les interprétations réalisées aussi bien par les alchimistes que les chimistes ont fait évoluer les définitions de ces concepts.

Mots-clés Histoire, calcination, oxydation, réduction, classification des métaux.

Abstract The origin of the oxidation and reduction concepts

The concepts of oxidation and reduction as they are conceived today did not appear until the beginning of the 20th century, after the adoption by the chemists' community of the electrolytic dissociation of Arrhenius and the electron discovery by J.J. Thomson. However, with different denominations, "oxidation" and "reduction" reactions have been implemented since Antiquity, for example the calcination of sulphides or the reduction of oxides for the preparation of metals. This article shows how the experiments, observations and interpretations carried out by both the alchemists and the chemists have changed the definitions of these concepts.

Keywords History, calcination, oxidation, reduction, classification of metals.

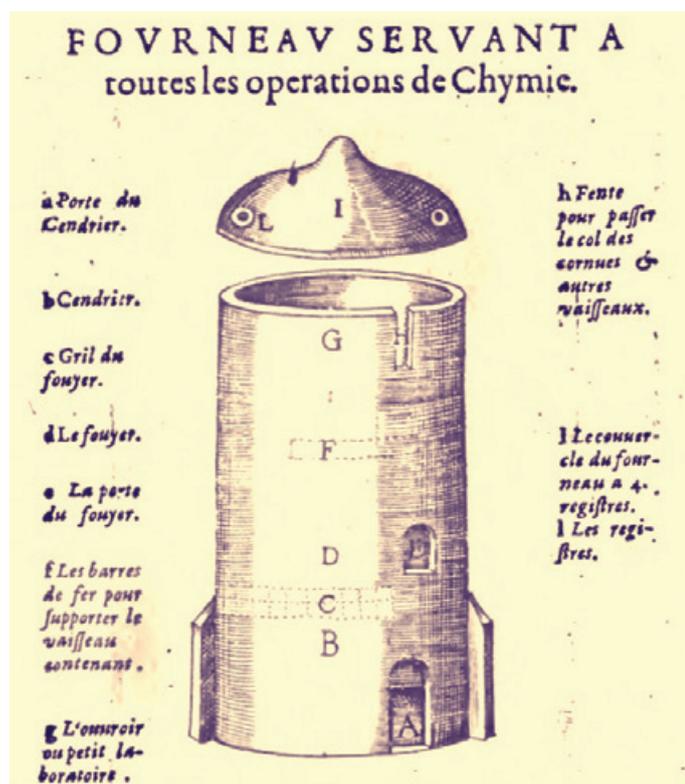


Figure 1 - Dessin du fourneau servant, entre autres, à la calcination par Béguin [1].

La purification des métaux par la calcination

La « calcination » est la première des sept opérations principales de la transformation alchimique. La définition qu'en donne Jean Béguin (1550-1620) en 1615, dans ce qui est généralement considéré comme le premier livre de chimie, est la suivante : « Calcination : vient du nom de chaux⁽¹⁾ d'autant que la chose calcinée est privée de son humidité superflue ou élémentaire et réduite en poudre très subtile telle la chaux » ([1], p. 39 de l'édition de 1656) (figure 1). D'après l'Encyclopédie de

Diderot et d'Alembert (1751) [2], cette définition correspond à une opération chimique consistant à « l'application d'un feu ouvert à des matières solides & fixes, disposées de manière qu'elles présentent au feu & à l'air le plus de surface qu'il est possible. » C'est donc une oxydation par voie sèche. Mais il existe également une calcination par voie humide (on dirait aujourd'hui en solution) : « [...] la division de toute substance métallique opérée par un menstree⁽²⁾, lorsque cette division est suivie d'un précipité, soit spontanée, soit produit par l'action d'un précipitant ; & tous les précipités sont appelés indistinctement chaux. » Dans son *Cours de chimie*, Nicolas Lefèvre (1610-1669) [3] cite les « eaux fortes⁽³⁾, simples ou composées » comme « menstrees » susceptibles de réaliser cette division. On a affaire ici à une « oxydation » par des solutions d'acides. La « dissolution » des cendres de la calcination ou des métaux est la deuxième opération principale de la transformation alchimique. Chimiquement, c'est une opération qui met également en jeu des réactions d'oxydoréduction faisant intervenir des solutions d'acides : « Dissoudre, est réduire les corps durs et compacts en forme liquide par le moyen de dissolvants, comme on voit en la dissolution de l'or par l'eau régale, celle de l'argent, mercure & autres par les eaux fortes » ([4], p. 18).

Alors que l'on trouve le terme de calcination dans tous les ouvrages et dictionnaires de cette époque (XVII^e-début XVIII^e siècle), celui de réduction est moins fréquent. Le sens général qui lui est donné par Lefèvre (1751) est le suivant : « Rétrogradation d'une chose parvenue à un certain degré de perfection, à un degré qui l'est moins, comme si avec du pain on faisait du grain de froment. » En ce qui concerne les métaux, c'est la calcination qui leur a fait atteindre ce degré de perfection car : « [...] par ce moyen on les purifie de leur terrestrité. Car l'expérience nous a fait connaître qu'en calcinant plusieurs fois les Métaux, et en les remettant par après en Corps, ils se purifient et se raffinent [...] » C'est ainsi que pour Christophe Glaser (1629-1672) [4], « Réduire, c'est redonner aux chaux des métaux la forme métallique, laquelle ils avaient auparavant, et ce par la

violence du feu et l'aide de quelques sels réductifs, comme nitre, tartre, borax, et autres.» Une définition plus générale de la réduction est donnée dans l'*Encyclopédie* de d'Alembert et Diderot : « RÉDUCTION, opération de chimie par le moyen de laquelle les corps métalliques, les demi-métalliques, & les autres mines réduites en cendres, en chaux, en crocus⁽⁴⁾, & même en verre, reprennent leur première composition, leur première forme, & leur première propriété. » Par exemple, pour réduire la chaux d'argent en argent, Nicolas Lémery (1645-1715) propose dans son *Cours de chymie* [5] d'utiliser comme matière réductrice le mélange suivant : « Prenez huit onces de nitre [notre KNO_3], deux onces de crystal) réduit en poudre, [...] autant de tartre [K_2CO_3], & demi-once de charbon, faire de tout cela une poudre [...] » Un autre terme est utilisé, plus particulièrement dans le cas du mercure, celui de revivification : « Revivifier : Rendre à un mixte⁽⁵⁾ déguisé son premier état qu'il avait reçu de la nature. On revivifie le mercure du cinabre et des autres préparations qu'on lui donne, en le faisant redevenir un mercure coulant. On revivifie les métaux, après les avoir réduits en chaux par la calcination, ou par les eaux fortes » (Méta Odos).

La calcination expliquée par le phlogistique

On doit à Georg Ernst Stahl (1660-1734) la première modélisation permettant d'interpréter les phénomènes chimiques mis en jeu dans les opérations de calcination, dissolution, réduction et revivification. C'est en réalisant une analyse critique des travaux de Johann Joachim Becher (1635-1682) et en se référant aux gestes techniques des artisans fondeurs qu'il propose d'associer pour la première fois la calcination des métaux et la combustion du bois et du charbon [6]. Poursuivant la tradition alchimiste, Becher considère encore tous les minéraux comme le résultat de la liaison des principes sel, soufre et mercure philosophiques. Pour Stahl, ce « principe sulfureux », qui est le sujet de son *Traité du soufre*, est « le feu corporel, la vraie matière du feu, le vrai principe de son mouvement dans toutes les combinaisons inflammables » [7]. Conformément au paradigme aristotélien, qui n'a pas totalement disparu, il va attribuer un support matériel à ce principe : « D'après toutes ces circonstances réunies, j'ai jugé que l'on ne pouvait donner à cette matière de nom plus convenable que celui de matière ou du principe inflammable. »

Il lui donnera le nom de phlogistique, du grec « phlogiston » (inflammable), terme utilisé pour la première fois par Aristote pour désigner une combustion accompagnée d'une flamme et repris par Becher. Ce phlogistique, Stahl le reconnaît dans le soufre mais aussi dans le charbon et d'autres corps combustibles. L'idée sur laquelle s'appuie la théorie du phlogistique est qu'un composé qui brûle perd quelque chose de léger et volatil matérialisé par la flamme. Par exemple, lorsque le métal « brûle », il perd du phlogistique et donne une terre ou chaux métallique. Par action du charbon, corps saturé en phlogistique, sur cette chaux, il est possible de restituer le phlogistique et de revenir à l'éclat métallique initial (figure 2).

Les définitions de la calcination et de la réduction vont alors prendre en considération ce principe :

- Pour la calcination, dans le *Dictionnaire de chymie* de Pierre-Joseph Macquer (1718-1784) [8] : « Calciner un corps, c'est, à proprement parler, l'exposer à l'action du feu, pour lui causer quelque altération ou changements [...] Il suit de-là qu'on calcine les corps, ou pour leur enlever quelque principe volatil, ou pour détruire leur principe inflammable » ;

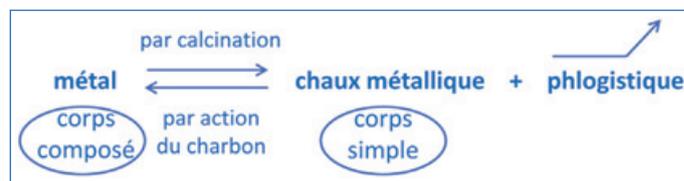


Figure 2.

- Pour la réduction, dans l'*Encyclopédie* de Diderot et d'Alembert (1751) : « Cette opération [la réduction] se fait de deux manières générales, c'est-à-dire en redonnant à un corps le principe sulphureux ou inflammable qu'on lui a enlevé, ou en lui ôtant les parties salines, & les autres particules étrangères qui lui sont adhérentes. »

Comme l'écrivait Wilhelm Ostwald en 1909 [9] : « [l'apport de cette théorie] c'est de reconnaître qu'il s'agit ici de phénomènes généraux et réciproques, combustion et régénération. »

L'oxygène remplace le phlogistique

Mais cette théorie va être confrontée à une contradiction. Jean Rey (1583-1645) en 1630, puis Robert Boyle (1627-1691) en 1651, et d'autres chimistes constatent que la calcination d'un métal en chaux s'accompagne d'une augmentation de poids. Par contre, suivant la théorie, elle aurait dû être plus légère par perte de phlogistique. Stahl propose, pour intégrer les résultats expérimentaux à sa théorie, que le phlogistique a une pesanteur différente de celle de la matière où il entre, et que bien que pesant, il allège le métal, un peu comme le bouchon du pêcheur allège le plomb de la ligne. Il ne nie pas les résultats expérimentaux, mais les encadre dans sa théorie. C'est une thèse identique que soutient Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), dans ses *Digressions académiques* publiées à Dijon en 1762 [10] : « Le phlogistique est essentiellement volatil, c'est-à-dire, spécifiquement moins pesant que le milieu le plus rare », et qu'il défendra en 1772 en réponse à une critique qui lui est faite concernant l'augmentation de poids des métaux lors de la calcination en écrivant : « C'est l'absence du phlogistique qui est la cause de l'augmentation de poids. » Cependant, les faits qui devaient conduire à la remise en compte du phlogistique vont s'accumuler. En 1774 et 1775, Pierre Bayen (1725-1798) fait paraître ses *Essais d'expériences chimiques faites sur différents précipités du mercure dans le but de découvrir leur nature*. Il y montre que les chaux de mercure peuvent être réduites sans addition de charbon, que le gaz qui se dégage pendant leur réduction est plus dense que l'air et que la calcination des métaux enlevait de l'air à l'atmosphère. Autant de résultats qui l'amènent à contester la théorie du phlogistique.

Toujours en 1774, Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) (figure 3) publie un *Mémoire sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés et sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquiert ce métal pendant cette opération*, dans lequel il montre que l'augmentation de poids est due à la combinaison d'une partie de l'air avec le métal pour former une chaux, et donc que l'air n'est pas un élément mais doit être un mélange. C'est un mélange constitué d'air vital ou déphlogistiqué, qui s'unit au métal, et d'un résidu ou « mofette » qui n'entretient ni la combustion, ni la respiration des animaux (qui sera dénommé plus tard azote). Lavoisier nomme cet air vital « principe oxygène » ou oxygène, car c'est lui qui conduit à la formation d'acides lors de la combustion du charbon, du soufre, du phosphore, etc. (Lavoisier, 1777). L'interprétation

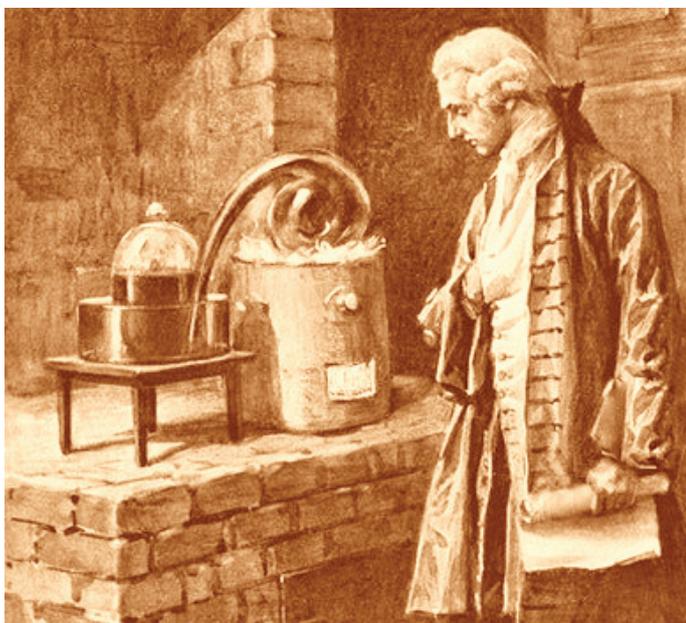


Figure 3 - Lavoisier dans son laboratoire.

de la calcination prend alors en compte la participation de l'oxygène : « Les substances métalliques pendant leur calcination augmentent de poids à proportion de l'oxygène qu'elles absorbent ; en même temps elles perdent leur éclat métallique et se réduisent en une poudre terreuse » ([11], p. 82). Si le terme d'oxydation est utilisé pour parler de la combinaison des métaux avec l'oxygène ([11], chapitre « Oxydation des métaux » p. 513), Lavoisier préfère parler de « l'oxygénation » des corps en général : « [...] Ainsi, pour oxygéner la plupart des corps et en général presque toutes les substances simples, il ne s'agit que de les exposer à l'action de l'air à l'atmosphère, et de les élever à une température convenable » ([11], p. 203). L'opération inverse de l'oxydation des métaux est la réduction métallique définie de la façon suivante ([11], p. 206) : « Toutes les réductions ou revivification métalliques ne sont même que des oxygénations du charbon par un oxyde métallique quelconque. » Apparaît ici l'idée que toute réaction d'oxydation est accompagnée d'une réaction de réduction. Guyton de Morveau, qui s'est rallié aux idées de Lavoisier en abandonnant le phlogistique, donnera dans son *Encyclopédie méthodique* de 1808 [12] une définition des réactions d'oxydation et de réduction par voie sèche faisant intervenir un gain ou une perte d'oxygène :

- Oxydation : « C'est le nom qu'on a donné à une opération de l'art ou à un phénomène de la nature, par lesquels un corps combustible quelconque brûle rapidement ou lentement, se combine à l'oxygène de manière à former un oxyde, soit qu'il doive rester à cet état d'oxyde, soit qu'il puisse, en allant au-delà par l'addition d'une nouvelle proportion d'oxygène, arriver à l'état d'acide. Dans le premier cas, c'est en quelque sorte un effet absolu, quoique l'oxydation puisse souvent elle-même être poussée plus loin, & présenter plusieurs degrés ou graduations ; dans le second cas, c'est une oxydation provisoire, une oxydation transitoire en la comparant à l'état définitif qui va jusqu'à l'acidification. »
- Réduction : « Opération chimique par laquelle on fait passer les oxydes métalliques à l'état de métaux, en leur enlevant l'oxygène qui les oxydait. On la nomme aussi revivification, parce qu'on les fait en quelque sorte revivre en leur rendant leur forme, leur éclat, leur ductilité & toutes leurs propriétés métalliques. »

Notons que dans la définition de l'oxydation apparaît la notion de degrés d'oxydation des « corps », degrés d'oxydation qui

ont conduit à une systématique dans la nouvelle nomenclature chimique ([11], p. 83) : oxyde pour le premier degré d'oxydation (oxyde de fer, oxyde d'azote) ; oxyde se terminant en eux pour le deuxième degré (oxyde ferreux, acide nitreux...) ; oxyde se terminant en ique pour le troisième degré (oxyde ferrique, acide nitrique...) ; ajout de l'épithète oxygéné pour un quatrième degré. Des définitions des réactions d'oxydation et de réduction (ou de désoxygénation) de ce type, c'est-à-dire se limitant à l'échange d'oxygène, se retrouveront dans les ouvrages, dictionnaires⁽⁶⁾ ou encyclopédies⁽⁷⁾ de chimie en français jusqu'à la fin du XIX^e siècle. La relation phlogisticienne est transformée en :

corps combustibles (simples) + oxygène
 <=====> oxydes ou acides (composés)

Le déplacement des métaux de leurs solutions

Les alchimistes avaient constaté que les métaux ont des comportements différents lorsqu'ils sont soumis à des transformations. Par exemple, Lefèvre ([3], p. 70) écrit : « On partage les métaux & les minéraux en deux sexes, & l'on se sert de divers menstrues pour leur dissolution ; ainsi il n'y a que les eaux régales qui puissent dissoudre l'or, le plomb & l'antimoine, qu'on prétend être les mâles, & les eaux fortes simples, sont capables de dissoudre tous les autres qu'on croit être les femelles. »

Pour les chimistes comme Étienne-François Geoffroy l'Aîné (1672-1731) en 1718 et comme Lavoisier en 1783, les métaux peuvent être classés en fonction de leur affinité pour le soufre ou le principe oxygène :

- en fonction de leur affinité décroissante avec le soufre (Geoffroy) : fer, cuivre, plomb, argent, antimoine, mercure, or ;
- en fonction de leur affinité décroissante pour l'oxygène (Lavoisier) : zinc, fer, manganèse, cobalt, nickel, plomb, étain, cuivre, bismuth, antimoine, mercure, argent, or.

Un autre phénomène avait attiré l'attention des chimistes : la précipitation des métaux les uns par les autres. Différentes interprétations en seront données en fonction des cadres théoriques en vigueur. Isaac Newton (1643-1727) en donne une interprétation conforme à sa théorie des attractions réciproques ([13], p. 460) : « De même lorsqu'une dissolution de fer dans de l'eau-forte, dissout la calamine, & laisse aller le fer ; ou qu'une dissolution de cuivre dissout le fer qu'on jette dedans et laisse aller le cuivre ; ou qu'une dissolution d'argent dissout le cuivre, & laisse aller l'argent ; ou qu'une dissolution de mercure dans de l'eau forte, étant versée sur le fer, le cuivre, l'étain ou le plomb et laisse aller le mercure : tout cela ne prouve-t-il pas que les particules acides de l'eau forte sont attirées plus fortement par la calamine que par le fer, plus fortement par le fer que par le cuivre [...] »

Pour Torbern Olof Bergman (1735-1784), la « dissolution » des métaux est identique à une calcination accompagnée d'une perte de phlogistique. La différence de comportement des métaux vis-à-vis des solutions salines est due au fait que tous les métaux ne contiennent pas la même quantité de phlogistique. Lavoisier considère en 1783 que chaque fois qu'un métal est précipité par un autre et réapparaît sous la forme métallique, c'est parce que le métal précipitant enlève l'oxygène au métal précipité. En conséquence, « ce n'est point en raison de leur plus ou moins grande affinité pour les acides que les métaux se précipitent les uns par les autres, mais principalement en raison de leur affinité pour le principe oxygène. »

Ce point de vue est adopté par les chimistes français de cette époque. C'est ainsi que dans ses *Éléments de chimie*,

Jean Antoine Chaptal (1756-1832) décrit la corrosion des métaux en faisant intervenir l'oxydation du métal par l'oxygène de l'eau : « *Le concours de l'air et de l'humidité favorise singulièrement l'altération des métaux. L'eau se décompose dans cette circonstance, et son hydrogène se dissipe, tandis que l'oxygène se combine avec le métal. Voilà sans doute la théorie des oxydations qui s'opèrent sous l'eau* » ([14], tome 2, p. 195), et que dans son *Cours de chimie générale* de 1828, André Laugier (1770-1832) donne une interprétation de la précipitation de l'argent par le cuivre (figure 4) en se référant à leur différence d'affinité pour l'oxygène [15] : « *L'argent est précipité par plusieurs substances métalliques. Si dans une dissolution d'argent, on plonge une lame de cuivre, celui-ci prend la place de l'argent, qui se dépose au fond du vase. Le cuivre ayant pour l'oxygène une affinité supérieure à celle de l'argent, le lui enlève et se dissout dans l'acide, tandis que celui-ci, privé d'oxygène, se précipite à l'état métallique.* »



Figure 4 - Arbre de Diane : le cuivre déplace l'argent.

Classification des métaux à partir des forces électromotrices

En 1791, un anatomiste italien de l'Université de Bologne, Luigi Galvani (1737-1798), expose ses travaux sur les phénomènes électriques dans les organismes vivants : lorsque l'on touche les nerfs et les muscles d'une grenouille morte avec un compas dont les deux extrémités sont faites de deux métaux différents, on observe la contraction des muscles de l'animal. L'explication de Galvani est que c'est l'électricité présente en permanence dans le corps de la grenouille qui, en se déchargeant, provoque cette contraction. À Pavie, bien qu'ayant accepté dans un premier temps l'idée de l'existence de l'électricité galvanique comme fluide électrique, le physicien Alessandro Volta (1745-1827) va s'attacher à réfuter cette « théorie de l'électricité animale ». En 1792, dans son second mémoire sur l'électricité animale, il stipule que c'est « *la diversité des métaux qui agit* » et émet l'hypothèse que l'électricité est générée par les deux métaux mis en contact avec un conducteur humide : « *Lorsque deux métaux différents sont en contact l'un avec l'autre, par suite de ce contact, par l'effet de cette hétérogénéité de la nature, il y a développement d'électricité.* » Volta avait mis au point en 1778 un instrument très sensible pour détecter les faibles tensions électriques : un

électromètre condensateur [16]. En 1797, il décrit de longues et délicates expériences avec cet électromètre qui, affirme-t-il, mettent en évidence les tensions provoquées par le simple contact entre deux métaux différents : « *En vérité obtenir une production d'électricité par le seul contact entre des métaux est une chose tout-à-fait surprenante et tous les savants auxquels j'ai montré ces expériences ont été frappés d'un grand étonnement.* »

La mesure de ces tensions ou, selon ses propres termes, « *forces électromotrices* », le conduit en 1799 à proposer une classification des métaux : « *Plusieurs autres métaux différent moins dans le pouvoir d'inciter le fluide électrique, produisent une tension d'autant moindre, qu'ils diffèrent moins sous ce rapport, et qu'ils sont moins éloignés dans la série ou l'échelle suivante : argent, cuivre, fer, étain, plomb, zinc. Echelle dans laquelle le premier chasse le fluide électrique dans le second, le second dans le troisième, etc.* »

La force électromotrice est donc maximum entre les métaux les plus éloignés « *aussi longtemps que ces deux métaux se touchent.* » Cependant, lors de la description de son « *appareil électromoteur* » obtenu par l'association de plusieurs couples de métaux zinc argent, auquel on a donné ensuite le nom de pile, il est clairement précisé la nécessité d'intercaler entre les deux métaux « *une couche humide* » sans que le rôle joué par ce « *conducteur humide* » soit correctement indiqué.

À cette même époque, une interprétation de l'origine de l'électricité galvanique autre que la théorie du contact est proposée par des chimistes. En 1792, le chimiste florentin Giovanni Fabbroni (1752-1822) présente à l'Académie de Florence un mémoire où apparaît une interprétation chimique du galvanisme. Fabbroni avait constaté que « *les métaux, même les plus oxydables, pris à l'état de pureté parfaite, ne se combinent que très difficilement avec l'oxygène de l'air ou de l'eau. Mais au contraire, lorsque deux métaux inégalement oxydables sont alliés entre eux, ou seulement placés en contact l'un avec l'autre, le métal le plus oxydable se combine rapidement avec l'oxygène de l'air ou de l'eau.* » Pour lui, la véritable source de l'électricité observée par Galvani est alors l'action chimique exercée par l'oxygène de l'air sur les métaux : « *Il me parut donc, écrit-il, qu'une action chimique avait lieu d'une manière évidente et qu'il ne fallait pas chercher ailleurs la nature du galvanisme. C'était manifestement une combustion, une oxydation du métal : le principe stimulant pouvait donc être, ou le calorique qui se dégage ou l'oxygène qui passe à des combinaisons nouvelles ou enfin le nouveau sel métallique.* »

En 1798, un physicien et chimiste allemand de l'Université d'Iéna, Johann Wilhelm Ritter (1776-1810), publie le résultat de ses recherches sur le galvanisme. En utilisant deux cuisses de grenouille et leurs nerfs comme « *électroscope* » (figure 5), il a mesuré le « *voltage* » d'une série de métaux, identique à Volta (or, argent, bismuth, cuivre fer, plomb et zinc).

Il trouve de plus une différence identique pour leur affinité pour l'oxygène et montre que dans cette série, les métaux se suivent dans l'ordre où ils se précipitent les uns les autres de leurs solutions. Zn, Cu, Ag, tel est l'ordre de la série de tension et le zinc précipite le cuivre de ses solutions, le zinc et le cuivre précipitent l'argent des siennes. Pour Ritter, ces différences de « *voltage* » s'expliquent par des réactions chimiques entre les métaux et les nerfs, muscles ou électrolyte [17] : « *Aussi longtemps qu'aucun phénomène chimique n'a lieu, la chaîne est sans action ; mais l'action se produit dès qu'il y a réaction entre les conducteurs des deux classes* » (les métaux et les conducteurs humides). Il y avait là déjà une indication du

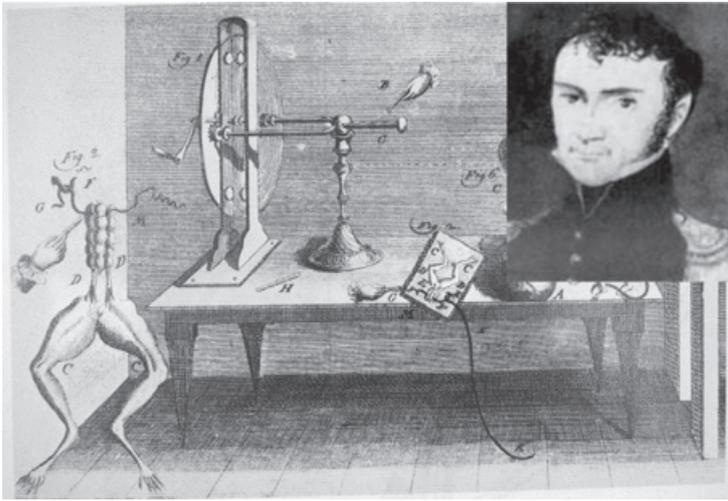


Figure 5 - Ritter et l'« électroscope » à cuisses de grenouille.

rapport existant entre les propriétés chimiques et galvaniques, et cette découverte fait dire à W. Ostwald que Ritter est le fondateur de la science électrochimique [18].

Le déplacement des métaux de leurs solutions interprété par la pile de Volta et l'électrolyse

Dès la découverte de la pile de Volta (1800-1801), des expériences sur la décomposition de l'eau par l'action du courant ont été réalisées. William Nicholson (1753-1815) et Anthony Carlisle (1768-1840) ont mis en évidence le dégagement d'un gaz au pôle supérieur de la pile (le zinc, soit au pôle +). Ritter confirma leurs résultats en observant la formation d'hydrogène et d'oxygène (il conçut même un appareil pour les recueillir, appelé plus tard voltamètre). Ces résultats de l'électrolyse de l'eau vont être exploités pour interpréter la précipitation des métaux les uns par les autres de leurs solutions.

On prendra comme exemple ce qu'écrivit Louis Jacques Thenard (1777-1857) dans l'édition de 1829 de son *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique* [19] : « [...] il se forme, par le contact des deux métaux, un élément de pile dans lequel le métal précipitant est toujours positif et le métal précipité toujours négatif. L'eau est décomposée par cet élément ; son hydrogène se rassemble au pôle négatif, c'est-à-dire à l'extrémité du métal précipité, et son oxygène au pôle positif, c'est-à-dire à l'extrémité du métal précipitant. Cet hydrogène s'empare de l'oxygène de l'oxyde du sel qui est attiré au pôle négatif et il le réduit ; tandis que l'acide attiré au pôle positif se combine avec l'oxygène de l'eau et une partie du métal précipitant. »

Cette interprétation est accompagnée d'un tableau présentant une série de sels réductibles ou non par certains métaux (figure 6).

Évolution des idées sur l'oxydoréduction

L'oxydoréduction définie par rapport à la différence d'électronégativité des éléments

Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) et Wilhelm Hisinger (1766-1852) publient en 1803 leurs résultats d'expériences concernant l'action de la pile électrochimique sur des solutions salines. Les sels dissous sont décomposés sous l'action du courant électrique en base (allant au pôle -) et en acide (allant au pôle +). De là va découler la théorie du dualisme de Berzelius : tout corps est composé d'un acide (oxyde

SELS dont les dissolutions sont irréductibles par les métaux.	SELS dont les dissolutions sont réductibles par certains métaux.	
Sels des deux premières sections.	Sels d'étain.	Réduits par le fer, le zinc, et peut-être le manganèse.
Sels de manganèse.	— d'arsenic.	
— de zinc.	— d'antimoine.	
— de fer.	— de bismuth.	
— de chrome.	— de plomb.	
— de cobalt.	— de cuivre ²	
— de cerium.	— de tellure.	
— d'urane.	Nitrates de mercure. } Réduits par le zinc, le fer, et tous ceux qui précèdent.	
— de titane.	Sels d'argent ³	
— de nickel.	— de palladium.	
	— de rhodium.	Réduits par le fer, le zinc, le manganèse, le cobalt, et tous ceux qui précèdent l'argent.
	— de platine.	
	— d'or.	
	— d'osmium.	
	— d'iridium.	

Figure 6 - Classification des sels selon leur caractère de réductibilité par les métaux [19].

électronégatif) et d'une base (oxyde électropositif) [20]. Ce type de polarité est étendu à tous les types d'éléments (au sens de Lavoisier : les corps simples). Berzelius propose alors, en précisant que c'est un ordre « à peu près », une classification des éléments en fonction de leur électronégativité décroissante, de l'oxygène considéré comme le plus électronégatif au potassium le plus électropositif, l'hydrogène occupant une place centrale (figure 7).

Oxygène. — Soufre. — Azote. — Fluor. — Chlore. — Brome. — Iode. — Sélénium. — Phosphore. — Arsenic. — Chrome. — Vanadium. — Molybdène. — Tungstène. — Bore. — Carbone. — Antimoine. — Tellure. — Colombium. — Titane. — Silicium. — Hydrogène. — Or. — Osmium. — Iridium. — Platine. — Rhodium. — Palladium. — Mercure. — Argent. — Cuivre. — Urane. — Bismuth. — Etain. — Plomb. — Cadmium. — Cobalt. — Nickel. — Fer. — Zinc. — Manganèse. — Cérium. — (Lauthane.) — Thorium. — Zirconium. — Aluminium. — Yttrium. — Glucium. — Magnésium. — Calcium. — Strontium. — Baryum. — Lithium. — Sodium. — Potassium.

Figure 7 - La classification par Berzelius des éléments en fonction de leurs propriétés électrochimiques (édition de 1835, p. 50). Tableau extrait de [21], p. 235.

Dans la théorie électrochimique de Berzelius, l'électricité est considérée comme la cause de l'affinité, ou plus encore comme l'affinité chimique. Alors, ainsi que l'écrivit Alexandre-Édouard Baudrimont (1806-1880) en 1844 [21] : « On est conduit à penser que l'électricité peut donner la valeur relative des affinités chimiques, et que le tableau précédent indique aussi ces affinités de telle manière qu'un corps mixte peut être décomposé par un élément chimique, si cet élément est plus électronégatif ou plus électropositif que l'un de ses principes constituants. Ainsi le chlore, plus électronégatif que le brome et l'iode, les chasse des combinaisons et s'y substitue ; et le zinc, plus électropositif que le plomb, l'étain, le cuivre, l'argent, le mercure, etc., peut aussi les déplacer et s'y substituer. Par la même raison, le potassium peut déplacer le zinc et même tous les métaux de leurs combinaisons. » Baudrimont en conclut que l'électricité

est la force qui détermine le choix des éléments qui doivent entrer en combinaison.

En 1888, Lothar Meyer (1830-1895) résume les données disponibles relatives à l'électronégativité d'un nombre plus important d'éléments au moyen d'un tableau périodique (figure 8) dans lequel des flèches indiquent la direction de l'augmentation du caractère électropositif [22].

Figure 8 - Table de Meyer illustrant la périodicité de l'électronégativité des éléments.

L'oxydoréduction n'implique pas nécessairement un échange d'oxygène

Les recherches sur les substances organiques menées par Justus Liebig (1803-1873) durant les années 1830 ont montré que l'action des « agents de combustion » (ou d'oxydation) conduisait à une perte d'hydrogène et, au contraire, que sous l'influence de certains « agents de réduction », on pouvait fixer de l'hydrogène sur des matières organiques. L'élève et traducteur de Liebig, Charles Gerhardt (1816-1856), donne dans son *Traité de chimie organique* [23] les définitions suivantes de l'oxydation et de la réduction des substances organiques :

- « *Oxyder les matières organiques, c'est donc ramener des molécules complexes à des formes de plus en plus simples* » (en leur enlevant des atomes de carbone et d'hydrogène à l'aide d'agents d'oxydation) ;

- « *La réduction consiste à compliquer des molécules simples, à enlever de l'oxygène à des molécules très oxygénées ou à fixer sur elles du carbone et de l'hydrogène.* »

Dans la chimie organique fondée sur la synthèse (1860), Marcelin Berthelot (1827-1907) traite des procédés d'oxydation et de réduction pour la synthèse de composés chimiques. Dans la section « oxydation » ([24], p. 464-490), l'oxydation est vue comme une perte d'hydrogène sous forme d'eau ou de carbone sous forme d'acide carbonique. Les agents d'oxydation pouvant être utilisés sont : l'oxygène libre, des substances oxydables capables d'emprunter de l'oxygène à l'air et de le céder aux matières organiques, l'acide nitrique, les composés oxygénés de l'azote, le chlore et les éléments halogènes agissant avec le concours de l'eau, les hydrates alcalins. Dans la section « réduction » (p. 505-516), les phénomènes de réduction peuvent consister, soit en une élimination de l'oxygène et fixation d'hydrogène à sa place, soit en une élimination du chlore, du brome, de l'iode fixé sur les composés organiques. La réduction d'un composé oxygéné peut s'opérer, soit par élimination de l'oxygène ou ajout d'hydrogène sans toucher au carbone, soit avec formation d'un composé qui renferme un nombre d'équivalents de carbone moins élevé que le nombre contenu dans son générateur. Les agents de réduction cités sont : l'hydrogène libre, les hydracides peu stables, les corps suroxydables. Quand la réduction s'accomplit, la fonction chimique des composés nouveaux tend en général à prendre un caractère électropositif de plus en plus prononcé.

De nouvelles définitions

Vers la fin du XIX^e siècle, une définition plus générale de la réduction faisant intervenir la différence d'électronégativité des éléments et prenant en compte les composés organiques figure dans le *Dictionnaire de chimie* (1870-1881) de H. Watts [25] (l'oxydation n'est pas définie) : « *Réduction : l'abstraction d'un élément électronégatif ou l'ajout d'un élément électropositif à tout composé : donc un oxyde désoxydé par l'action de l'hydrogène, charbon de bois, etc., est censé être réduit ; l'ajout d'hydrogène à un composé organique, par l'action de l'amalgame de sodium, etc., s'appelle également une opération de réduction.* »

La définition du terme oxydation est donnée en 1884 par Pattison Muir (1848-1931) dans une autre édition de ce dictionnaire [26] : « [...] jusqu'à présent, il est appliqué à tous les changements chimiques qui résultent en un ajout d'un radical négatif, simple ou composé, à des éléments ou des composés, ou à une diminution de la quantité relative de radical positif d'un composé, que ce soit ou non accompli par substitution de radicaux négatifs. »

Mais de telles définitions laissent de côté les changements chimiques qui se produisent dans les cellules à électrolyse, les piles et la chimie des solutions en général. L'évolution des idées sur ces différents domaines, associée à la découverte de l'électron et l'élucidation de la constitution des atomes, va permettre de compléter ces définitions.

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 exemple Gallica pour <http://gallica.bnf.fr/default.htm>).

⁽¹⁾ *Chaux* : solide poudreux formé par grillage d'un métal ou d'un minéral, le plus souvent un oxyde métallique.

⁽²⁾ *Menstrue* : liqueur propre à dissoudre les corps solides. En particulier, nom donné au sang menstruel auquel on attribuait cette propriété : « C'est à cause de la menstrue que les corps subissent une dissolution naturelle et que leur esprit passe de la potentialité à l'acte et selon cette définition, il est démontré que la dissolution des métaux ne doit se faire qu'à partir de leur principe. »

⁽³⁾ Solution d'acide nitrique.

⁽⁴⁾ *Crocus* : chaux poudreuse (oxyde) jaune ou rougeâtre.

⁽⁵⁾ *Mixte* : réunion de plusieurs corps homogènes ou hétérogènes. Plus tard, toute substance qui pourrait être résolue en parties constituantes uniquement par des moyens chimiques.

⁽⁶⁾ Dictionnaire Jéhan (1851) ; Dictionnaire Wurtz (1869-1908).

⁽⁷⁾ *La grande encyclopédie : inventaire raisonné des sciences, des lettres et des arts, tome 16* (désoxygénation), tome 25 (oxydation), tome 28 (réduction)/par une société de savants et de gens de lettres ; sous la dir. de MM. Berthelot [...] Hartwig Derenbourg, F.-Camille Dreyfus, A. Giry... [et al.], H. Lamirault, Paris, **1885-1902**.

[1] Béguin J., *Les elemens de chymie de Maistre Jean Beguin*, Chez Mathieu Le Maistre, Paris, **1615** (Archives.org) ou Facsimilé de la dernière édition, éditions du Cosmogone, Lyon, **1997**.

[2] Diderot D., d'Alembert J., *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, **1751**, tome 2, p. 542 (Gallica).

[3] Lefèvre N., *Cours de chymie pour servir d'introduction à cette science*, tome 1, 5^e éd., Jean-Noël Leloup, Paris, **1751** (Gallica).

[4] Glaser C., *Traité de la chimie*, Jean Dhoury, Paris, **1672** (Gallica).

[5] Lémery N., *Cours de chimie*, Laurent-Charles D'Houry, Paris, édition de **1756**, p. 70 (Gallica).

[6] Stahl G.E., *Fundamenta Chymiae dogmatica et experimentalis*, **1723**, Préambule daté de 1720 (Gallica et archives.org) (cité par Metzger [27] et Duhem [28]).

[7] Stahl G.E., *Traité du soufre, ou Remarques sur la dispute qui s'est élevée entre les chymistes au sujet du soufre*, **1716**, traduit de l'allemand par P.H.D. Holbach (baron d'), P.-F. Didot, le jeune, Paris, **1766**, p. 56 (Gallica).

[8] Macquer P.J., *Dictionnaire de chymie, contenant la théorie et la pratique de cette science et son application à la physique, à l'histoire naturelle, à la médecine et aux arts dépendants de la chymie*, tome 1, **1766** (Gallica).

[9] Ostwald W., *L'évolution d'une science. La chimie*, Flammarion, Paris, **1909**.
 [10] Guyton de Morveau L.B., *Digressions académiques ou Essais sur quelques sujets de physique et de chimie & d'histoire naturelle*, L.N. Frantin, Dijon, **1772** (Google Book).
 [11] Lavoisier A.L., *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet Libraire, Paris, **1789**; reproduction de l'édition originale, Culture et Civilisation, Bruxelles, **1965**, Paris, Librairie Blanchard (Gallica et œuvres complètes de Lavoisier sur www.lavoisier.cnrs.fr).
 [12] Guyton de Morveau L.B., *Encyclopédie Méthodique, tomes 5 et 6*, Panckoucke, Paris, **1808** (Gallica).
 [13] Newton I., *Traité d'optique, XXX^e Question*, **1710**; Reproduction en fac-similé de l'édition **1722**, A. Blanchard, Paris (Gallica et Google book).
 [14] Chaptal J.A., *Éléments de chimie*, 3 vol., J.F. Picot imprimeur, Paris, **1790**; Nouvelle éd., **1796-1803** (Gallica).
 [15] Laugier A., *Cours de chimie générale*, Librairie des sciences médicales de J. Rouvier et E. Le Bouvier, Paris, tome 2, p. 352, **1828** (Gallica).
 [16] Blondel C., Wolff B., *Ampère et l'histoire de l'électricité*, www.ampere.cnrs.fr
 [17] Ritter J.W., *Das elektrische System der Koerper*, Bey C.H. Reclam, Leipzig, **1805** (Archives.org).
 [18] Ostwald W., *Evolution de l'électrochimie*, Félix Alcan, Paris, **1912**, p. 215 (Gallica).
 [19] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire, théorique et pratique*, 7^e éd., Ed. Crochard et Cie, Paris, **1829**, vol. I, p. 377 (Gallica et Google Book).
 [20] Berzelius J.J., *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'électricité*, 1^{ère} éd. française, Méquignon-Marvis, Paris, **1819**; 2^e éd., Firmin Didot frères, Paris, **1835** (Gallica).

[21] Baudrimont A.E., *Traité de chimie générale et expérimentale*, J.B. Baillière, Paris, **1844** (Gallica).
 [22] Meyer L., *Modern Theories of Chemistry*, Longmans, Green & Co, Londres, **1888**, p. 514 (Archives.org).
 [23] Gerhardt C., *Traité de chimie organique*, Firmin-Didot, Paris, **1853-1856**, tome 4, p. 582 (Gallica et Archives.org).
 [24] Berthelot M., *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Mallet-Bachelier, Paris, **1860**, tome 2 (Gallica et Archives.org).
 [25] Watts H., *A dictionary of chemistry and the allied branches of other sciences*, Longmans Green, Londres, **1870-1881**, vol. 5 (Google Book).
 [26] *Watts' Dictionary of Chemistry*, Longmans, Green & Son, Londres, H. Forster Morley, M. Pattison Muir (eds), **1888**, vol. 3, p. 657 (Archives.org).
 [27] Metzger H., *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, **1930**, Blanchard, Paris; nouveau tirage **1974**.
 [28] Duhem P., *Le mixte et la combinaison chimique*, Fayard, Paris, **1902** (Archives.org).

Alain DUMON,
 professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

* alain.dumon@neuf.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

La délégation française prête pour la finale des 51^e Olympiades internationales de chimie



De gauche à droite : Valentine Fournier, Marceau Jeanjean, Dorian Bischoff et Alexis Dougha après l'annonce des résultats à l'École Normale Supérieure le 18 mai dernier ; ils représenteront la France lors de la finale fin juillet à Paris.

Après Prague, c'est au tour de Paris d'accueillir cette compétition internationale de haut niveau qui rassemblera de jeunes passionnés du monde entier autour de la chimie du 21 au 30 juillet prochain* ! 80 pays et plus de 300 participants de moins de vingt ans sont attendus dans la capitale pour cet événement qui clôturera en France l'« Année de la chimie de l'école à l'université ». Outre l'épreuve théorique et l'épreuve pratique (de 5 heures chacune), ce sera l'occasion pour eux de découvrir d'autres cultures, d'autres façons d'aborder les sciences... et de souder la communauté.

Le dispositif ministériel « Sciences à l'École », présidé par Pierre Encrenaz, finance la participation de la France et pilote la préparation et la sélection nationales avec le comité français des Olympiades internationales de chimie, présidé par Marie-Blanche Mauhourat, en s'appuyant sur l'engagement bénévole de toute une communauté de professeurs, enseignants-chercheurs, préparateurs, doctorants... qui contribuent au fonctionnement des centres de préparation, à la conception des sujets et à l'encadrement des stages.

Vingt-quatre candidats, venus de toute la France – sélectionnés à l'issue d'une épreuve écrite parmi les 294 inscrits –, se sont retrouvés au lycée Galilée de Gennevilliers (Hauts-de-Seine) mi-mai pour suivre un stage pratique intensif et ambitieux au terme duquel deux épreuves expérimentales et une nouvelle épreuve écrite ont permis de sélectionner les quatre finalistes qui prendront part au concours international : c'est Dorian Bischoff (Versailles), Alexis Dougha (Lyon), Valentine Fournier (Toulouse) et Marceau Jeanjean (Paris) qui représenteront la France fin juillet. En attendant, une préparation intensive leur est réservée en juillet avant les épreuves finales.

Comme chaque année, tous ces jeunes chimistes très motivés sont repartis les bras chargés de cadeaux. Pour sa part, la Société Chimique de France leur a offert à tous une blouse portant les logos des partenaires de l'événement (département de chimie de l'ENS, lycée Galilée, SCF et Sciences à l'École) et un abonnement électronique d'un an à *L'Actualité Chimique*. Elle a également remis deux ouvrages aux quatre premiers : *Chimie organique* de J. Clayden, N. Greeves et S. Warren (De Boeck, 2013), qui leur sera précieux pour poursuivre leur préparation, et *La prodigieuse histoire du nom des éléments* de P. Avenas, coédité par la SCF et EDP Sciences à l'occasion de l'Année internationale du tableau périodique en 2019. Notons que ces quatre étudiants seront reçus sous la coupole de l'Académie des sciences pour y recevoir une Médaille.

Nous adressons à la délégation française tous nos encouragements pour la dernière phase de préparation et tous nos souhaits de réussite à la compétition internationale, et reviendrons bien sûr sur leurs résultats !

Séverine Bléneau-Serdel

* <https://icho2019.paris>

Les talents 2019 du CNRS

Médailles de bronze

À côté des six Médaille.e.s de l'Institut de chimie annoncés dans le précédent numéro, deux autres chimistes ont été distingués cette année (affilié à l'Institut des sciences de l'univers pour le premier et à celui des sciences de l'ingénierie et des systèmes pour le second).

• Clément Levard



Physico-chimiste de formation, Clément Levard a été recruté en 2012 comme chargé de recherche au CEREGE (Centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement, UMR 7330, Aix-Marseille Université), dans l'équipe Environnement durable.

Après un Master en géosciences de l'environnement, il a soutenu une thèse à l'Université Aix-Marseille en 2008 intitulée « Nanoparticules naturelles : imogolites et allophanes. Structure, mécanismes de croissance et capacité de rétention des

métaux lourds » (sous la direction de Jérôme Rose et Armand Masion). Durant son postdoctorat à Stanford (2009-2012), il a mené des travaux très novateurs sur la transformation environnementale des nanoparticules d'argent et les effets associés sur leur toxicité, qui ont eu un impact exceptionnel sur la communauté scientifique.

De manière plus générale, ses travaux visent à relier les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux à leur réactivité pour comprendre leur comportement et leur devenir dans l'environnement, mais aussi dans le but de développer des matériaux nanostructurés écoconçus pour des applications environnementales. Dans ce contexte, il s'intéresse aux nanomatériaux de toutes origines : naturelle, manufacturée et formée de manière non intentionnelle. Depuis peu, il s'intéresse également à la problématique d'approvisionnement durable en ressources et notamment au recyclage de matériaux critiques dans un cadre d'économie circulaire. Afin de développer tous ces aspects, il s'est spécialisé dans les techniques à base de rayons X, notamment sur synchrotron (diffusion des rayons X à grands angles, ondes stationnaires, spectroscopie d'absorption des rayons X).

Par ailleurs, Clément Levard est fortement impliqué dans la communication vers le grand public. Il a notamment co-créé avec son frère Hadrien une association, « La cité de l'Environnement », pour sensibiliser et éduquer le grand public aux grands enjeux environnementaux à travers des expositions ludiques et interactives. Une première exposition sur la thématique de l'économie circulaire est en cours de conception.

Auteur de 55 articles dans des revues internationales de rang A (cités plus de 4 000 fois), il est impliqué dans plusieurs conseils d'experts nationaux et internationaux sur les nanomatériaux et l'utilisation du rayonnement synchrotron.

• Romain Quey



Ingénieur en mécanique (INSA de Rouen), Romain Quey a obtenu un Master recherche en sciences des matériaux à l'École des Mines de Saint-Étienne, puis il y a effectué sa thèse intitulée « Suivi de microtextures dans l'aluminium en grandes déformations à chaud » (sous la direc-

tion de Julian Driver). Après l'obtention de son doctorat en 2009, il effectue deux années de postdoctorat (l'une à Cornell University aux États-Unis et l'autre au CEA Grenoble) et est recruté en 2011 en qualité de chargé de recherche au CNRS au Laboratoire Georges Friedel (UMR 5307 Mines Saint-Étienne/CNRS, Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes, INSIS), dans l'équipe « Physique et mécanique pour la métallurgie », département du centre Science des Matériaux et des Structures (SMS). Il est également directeur adjoint du GdR « Recristallisation et croissance de grains ».

Ses travaux de recherche portent sur le comportement mécanique et l'évolution des milieux polycristallins en petites et grandes déformations. Il fait appel à des expériences par diffraction des rayons X en synchrotron et des simulations numériques en plasticité cristalline pour suivre et analyser en 3D les rotations cristallines des grains constituant le matériau. L'objectif général est de développer une meilleure compréhension des évolutions microstructurales et de développer de nouveaux modèles. Les applications industrielles concernent la mise en forme des matériaux métalliques.

Il est l'auteur d'une méthode numérique de génération de morphologies polycristallines et de leur maillage (logiciel Neper) dont le nombre de citations explose et qui fait désormais référence au niveau international. Le logiciel est utilisé pour l'étude des métaux mais aussi des roches, de la glace ou des polymères, en mécanique, thermique, magnétisme ou acoustique. Romain Quey a reçu en 2015 le Prix Jean Mandel, décerné par l'École Polytechnique et Mines ParisTech, une prestigieuse récompense pour un chercheur junior dans le domaine de la mécanique du solide, pour sa « recherche exceptionnelle sur les évolutions de la microstructure dans les métaux soumis à de grandes déformations ». Il a également obtenu en 2015 un financement ANR jeune chercheur pour son projet « 3DPLASTICITY » d'étude 3D de la plasticité dans les polycristaux déformés basée sur des expériences en diffraction et des simulations en plasticité cristalline.

Depuis 2018, il est partenaire du projet européen ERC Advanced Grant « M4D, Materials in 4 dimensions », qui traite du suivi et de l'analyse 3D de l'évolution de microstructures polycristallines lors de procédés d'élaboration conventionnels ou en fabrication additive.

Médailles de cristal

La Médaille de cristal distingue des ingénieur.e.s, des technicien.ne.s et des administratifs, et récompense celles et ceux qui, par leur créativité, leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent aux côtés des chercheur.se.s à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française.

• Axelle Grélard



Ingénieure de recherche experte en développement d'expérimentation, Axelle Grélard exerce son activité professionnelle depuis 2001 pour moitié au sein de l'équipe « RMN des membranes et des assemblages de protéines » à l'Institut de Chimie et Biologie des Membranes et des Nano-objets (CBMN, Bordeaux), équipe reconnue internationalement pour ses activités dans le domaine de la biophysique des membranes et des protéines fibrillaires (Alzheimer...), et pour moitié à la direction de la plateforme de RMN de l'Institut européen de chimie et de biologie (IECB), qui est l'un des sept sites français de l'infrastructure de recherche IR-RMN.

Bien au-delà de la gestion classique de cette plateforme de RMN, elle l'a assemblée de toutes pièces depuis son arrivée au CNRS et a pu installer huit appareils (de 200 à 800 MHz) opérant pour les liquides, les solides et la matière molle, destinés à des équipes de chimistes, de physiciens et de biologistes. En particulier, elle a développé et ouvert à la communauté la RMN de la matière molle (cristaux liquides, membranes biologiques, gels, colloïdes, matériaux mous...) dans des domaines aussi variés que les nanomédicaments, les agroressources (vignes et vins, sols pollués, bois), les nanotubes ou la chimie supramoléculaire. Axelle Grélard a également mis au point des procédures uniques pour marquer aux liquides deutériés des milieux extrêmement complexes comme l'enveloppe de pseudo particules virales entières (hépatite B, grippe) en collaboration avec Sanofi-Pasteur et suivre la fusogénicité de ces systèmes par RMN du deutérium. Elle apparaît dans plusieurs articles majeurs pour ses contributions (env. 45 articles).

Sa réalisation récente la plus remarquable est l'installation d'une sonde de mesure à l'angle magique à très haute vitesse (record mondial des équipes de Lyon et Bordeaux). Elle a aussi pour projet d'installer une machine RMN à 1 GHz avec des cryosondes de RMN des solides, ce qui serait une première mondiale dans le domaine.

• Mathieu Morcrette



Ingénieur ENSCP, Mathieu Morcrette a soutenu en 1999 une thèse de l'Université Paris 6 intitulée « Croissance et propriétés de films minces d'oxydes par ablation laser. Applications dans le domaine des capteurs électrochimiques d'ions lithium en solution », sous la direction de Philippe Barbois, puis a été recruté comme ingénieur de recherche au Laboratoire de réactivité et de chimie des solides (LRCS, UMR 7314 CNRS, Université de Picardie Jules Verne).

Son domaine de compétences est vaste et comprend notamment l'élaboration d'accumulateurs au lithium sous formes diverses, une parfaite connaissance de la technologie Li-ion, une maîtrise de la synthèse par chimie du solide classique ou par coprécipitation de poudres d'oxyde et croissance de films minces par des techniques de dépôt physique (ablation laser)

et chimique (voie sol-gel), une maîtrise des techniques de caractérisation de structure et de composition, des propriétés physiques et électrochimiques. Il est ainsi auteur ou coauteur de 125 publications dans des revues internationales* et a participé au dépôt de sept brevets.

En parallèle, il a contribué de façon cruciale au développement d'une plateforme de prototypage de batteries, dont la réalisation s'est étalée sur une quinzaine d'années. Le CNRS possède ainsi un outil unique en France (et en Europe) qui permet de fabriquer une dizaine de batteries 18650 (format standard utilisé par les fabricants tels LG, Sony...) par jour de qualité industrielle. Cette plateforme, devenue dans un domaine stratégique et extrêmement concurrentiel le fleuron du Réseau de stockage électrochimique de l'énergie (RS2E), a servi de levier pour décrocher le programme européen ALISTORE en 2003 et le LABEX STOREX en 2011. C'est sur la ligne de prototypage, sous sa direction, qu'ont été réalisés par exemple des prototypes de batteries Na-ion, conduisant à la création de la société TIAMAT en 2017 pour la commercialisation de cette technologie unique. Nombre d'industriels utilisent aujourd'hui cette plateforme pour certifier leurs produits (Airbus, Solvay, Renault...) ou se former.

Directeur du LRCS depuis 2008, il a également participé de façon significative à la réalisation du bâtiment (6 000 m²), le Hub de l'énergie, qui accueille aujourd'hui le laboratoire (inauguré en mai 2018) ainsi que les plateformes de prétransfert du RS2E.

* Voir aussi : Brousse T., Morcrette M., *Accumulateurs et supercondensateurs : quels nouveaux systèmes pour des applications diversifiées ?*, *L'Act. Chim.*, **2015**, 400-401, p. 58.

• Anthony Scemama



Ingénieur de recherche au Laboratoire de chimie et physique quantiques (LCPQ, Université Paul Sabatier, Toulouse), Anthony Scemama développe des logiciels scientifiques de chimie théorique, sous trois aspects complémentaires : calcul haute performance et parallélisme, architecture

logicielle, algorithmique et méthodologie. Il a développé un outil extrêmement performant pour l'écriture de codes de calcul, IRPF90⁽¹⁾ (générateur de code Fortran visant à simplifier l'écriture et la maintenance des logiciels), sur lequel reposent les codes de structure électronique massivement parallèles QMC=Chem⁽²⁾ et Quantum Package⁽³⁾ développés au LCPQ. IRPF90 permet aux chercheurs de ne se concentrer que sur l'implémentation des équations mathématiques des méthodes nouvellement élaborées, les aspects optimisation de code et gestion des entrées/sorties étant pris en charge de manière transparente et automatique par cet outil. Ils peuvent ainsi s'affranchir des étapes fastidieuses et sources d'erreur du développement de grands codes de calcul, et gagner un temps précieux. Ces trois logiciels lui ont valu une notoriété

indiscutable dans la communauté du calcul scientifique, et il est ainsi régulièrement sollicité en tant qu'expert à l'occasion du renouvellement des grands équipements de calcul.

De plus, son travail est essentiel pour une des thématiques de recherche du LCPQ à la base de sa spécificité, à savoir le développement de nouvelles méthodes de calcul de la structure électronique. Ses outils sont utilisés au sein du laboratoire et plus largement dans la communauté des chimistes théoriciens se consacrant à la méthodologie, non seulement en France (Laboratoire de Chimie théorique, Paris) mais aussi à l'étranger (National Laboratory d'Argonne et d'Oakridge (États-Unis), Universités de Pittsburg, de Séoul et de Montevideo).

Ses nombreuses publications (env. 50) attestent de ses importantes contributions à la recherche.

(1) <http://irpf90.ups-tlse.fr>

(2) <https://github.com/scemama/qmcchem>

(3) <https://quantumpackage.github.io/qp2>

Recherche et développement

Un nouvel herbicide d'origine naturelle



Des chercheurs du CNRS, de l'École Polytechnique et de Sorbonne Université viennent de mettre en évidence le caractère phytotoxique d'une molécule naturelle, la radulanine A. Ce composé, produit par les hépatiques, des plantes (mousses) qui pourraient l'utiliser dans leur compétition vis-à-vis des autres espèces végétales, pourrait être exploité par l'homme pour son effet herbicide [1].

La radulanine A est naturellement produite par les hépatiques, une sorte de mousse. Page du *Kunstformen der Natur* (1904) décrivant quelques formes d'hépatiques, par Ernst Haeckel.

La chimie de synthèse a permis de rendre la radulanine A facilement disponible pour les scientifiques alors qu'il aurait

été plus difficile de l'extraire en grandes quantités à partir de la source naturelle. Pour identifier son effet, les chercheurs l'ont placée dans le substrat de culture de plantules (jeunes plants suivant la germination) d'une plante modèle considérée comme une mauvaise herbe en agriculture. Ils ont observé que celles-ci jaunissaient rapidement puis mourraient, prouvant de fait l'effet herbicide de la radulanine A, à une dose active proche de celle du glyphosate, l'herbicide de référence.

Index des annonceurs

ChemistryViews	p. 61	Fondation de la Maison de la Chimie	p. 88
Chemspec Europe 2019	4 ^e de couv.	Ribori Instrumentation	p. 19
EDP Sciences	p. 88	UdPPC	p. 70
Euro China Huizhi Ltd	p. 35	WITec	2 ^e de couv., p. 4-5

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

Si les potentiels effets toxiques de cette molécule vis-à-vis de l'homme et de l'environnement n'ont pas encore été testés, celle-ci pourrait avoir un plus faible impact environnemental que les herbicides de synthèse actuellement utilisés. Une demande de brevet a été déposée. Pour la suite de leurs travaux, les scientifiques envisagent d'étudier les mécanismes de l'effet herbicide de la radulanine A et de mieux cerner les espèces végétales qui en seraient la cible.

• Source : CNRS, 29/04/2019.

[1] Zhang W., Baudouin E., Cordier M., Frison G., Nay B., One-pot synthesis of metastable 2,5-dihydrooxepines through retro-aldol rearrangements: methods and applications, *Chem. Eur. J.*, 2019, <https://doi.org/10.1002/chem.201901675>.

Industrie

Partenariat entre BASF et Lactips pour la commercialisation d'un produit de nettoyage biosourcé

© Lactips.



BASF et Lactips ont signé un contrat d'exclusivité pour la commercialisation d'une solution 100 % biosourcée et biodégradable destinée à des applications

de nettoyage et d'entretien pour des usages domestiques, industriels et professionnels. Ce partenariat à long terme s'inscrit dans la stratégie de BASF qui vise à promouvoir des solutions durables pour stimuler la croissance du groupe. Lactips s'intéressera particulièrement au développement de sa technologie de fabrication de la matière du film à partir de caséine technique issue des surplus de production de protéines de lait*, tandis que BASF apportera son savoir-faire en matière de chaîne logistique et réseau de distribution pour commercialiser le produit. La solution de Lactips vise à remplacer les films d'alcool polyvinylique (PVA) pour les usages domestiques, industriels et professionnels, comme par exemple les films entourant les pastilles de lave-vaisselle.

* Voir Prochazka F., Assezat G., Un matériau thermoplastique à base de protéine de lait, *L'Act. Chim.*, 2019, 438-439, p. 62.

• Source : BASF/Lactips, 13/05/2019.

Partenariat entre Arkema et Hexcel pour l'aéronautique

Arkema et Hexcel ont annoncé l'ouverture d'un laboratoire commun de R & D en avril 2019 aux Avenières (Isère), annonce qui fait suite à celle de mars 2018 dans laquelle les deux sociétés faisaient part de la formation d'une alliance stratégique en vue du développement de composites thermoplastiques pour le secteur aéronautique.

Hexcel, producteur de fibres de carbone hautes performances et de semi-produits composites de référence dans le domaine de l'industrie aéronautique – fournisseur notamment des composites thermodurcissables pour le fuselage de l'Airbus A350 –, s'est associé à Arkema pour développer des « tapes » (rubans) composites en PEKK Kepstan® à renfort de fibres continues de carbone pour la fabrication des futures générations d'avions. Cantonnée au départ aux pièces secondaires (bords d'attaque, volets mobiles...), l'utilisation de ces composites va pouvoir s'étendre aux parties les plus sollicitées du fuselage et des ailes. Grâce à cette collaboration, une première ligne pilote industrielle rejoindra très prochainement ce nouveau laboratoire avec pour objectif de fournir des matériaux au cours du troisième trimestre 2019.

Pour accompagner la demande exponentielle de son PEKK, Arkema – l'un des deux seuls producteurs au monde – a doublé récemment ses capacités de production en France et est sur le point d'inaugurer une unité de taille mondiale à Mobile aux États-Unis.

• Source : Arkema, 12/03/2019.

Carbios lauréat de l'« Appel des 30 ! »

Depuis 2014, la Vallée de la Chimie lyonnaise accueille de nouvelles activités dans un objectif de renouvellement économique orienté chimie-énergie-environnement. Cette nouvelle édition de « l'Appel des 30 ! » vise à renforcer et accélérer la mise en place d'une grande plateforme industrielle dans les « cleantech »*. À cet effet, les partenaires publics et privés de cette initiative soutiennent les porteurs de projets sur des aspects réglementaires, financiers ou encore d'ingénierie technique. Carbios, société pionnière dans le développement de solutions bio-industrielles dédiées au cycle de vie des polymères plastiques et textiles, a été retenue pour son projet d'implantation sur le site de KEM ONE à Saint-Fons d'un démonstrateur industriel de sa technologie dédiée au recyclage enzymatique des plastiques et fibres en PET**. Carbios entre ainsi dans une phase visant à conforter les performances technico-économiques de son innovation. Les premières licences d'exploitation de sa technologie sont attendues à horizon 2023.

• Source : Carbios, 10/05/2019.

* Également appelés « greentech » – en français, éco-activités, éco-innovations, écotecnologies ou écotechs –, les « cleantech » regroupent les techniques et services industriels qui utilisent les ressources naturelles, l'énergie, l'eau, les matières premières avec une perspective d'amélioration importante de l'efficacité et de la productivité. Une approche qui s'accompagne d'une réduction systématique de la toxicité induite et du volume de déchets, et qui assure une performance identique ou supérieure par rapport aux technologies existantes (www.cleantechpublic.com).

** Voir *L'Act. Chim.*, 2019, 438-439, p. 101.

Enseignement et formation

Les 35^e Olympiades nationales de la chimie



© France Chimie.

Le 5 avril dernier à la Bibliothèque nationale de France François Mitterrand, cinquante lycéens étaient réunis dans l'attente du palmarès des deux concours nationaux qui constituent les Olympiades nationales de la chimie (ONC). Créées en 1984 à l'initiative conjointe d'un enseignant et d'un industriel, les ONC sont organisées chaque année par les professionnels de la chimie (France Chimie), le ministère de l'Éducation nationale et de la Recherche, la Société Chimique de France (SCF) et l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC). Parmi toutes les compétitions organisées pour les lycéens, les ONC sont une des rares manifestations associant les mondes de l'industrie, de l'enseignement et du milieu académique. Sélectionnés parmi plus de 2 580 candidats de première et terminale scientifiques (contre quelques 2 300 en 2018, une



Océane Inglard, lauréate de l'épreuve scientifique, entourée par Oussine Chraa et Nathan Mesnier, lauréats de l'épreuve de communication des ONC 2019. © France Chimie.

hausse très certainement liée à l'effet « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université », les 36 candidats venus de toute la France – jusqu'à la Guadeloupe et la Nouvelle-Calédonie – et d'établissements français à l'étranger (AEFE) – cette année, le Cameroun et le Sénégal – retenus pour le **concours scientifique** ont participé aux épreuves finales à Paris sur le thème « **Chimie dans la ville** ». Durant les deux jours précédant la cérémonie, ils se sont mesurés à travers deux épreuves, au lycée d'Arsonval de Saint-Maur (Val-de-Marne) : une manipulation en laboratoire et un travail collaboratif par équipe de trois permettant au jury de noter leur organisation, leur réflexion, leur aptitude à communiquer et à convaincre. Cela a été aussi pour eux l'occasion de partager leurs expériences, de faire de belles rencontres, comme en témoigne la caméra qui les a suivis au fil de ces deux journées*.

Ce sont trois élèves de terminale S qui terminent aux premières places : **Océane Inglard** du lycée Marc Chagall (Reims) remporte le concours scientifique et rejoint ainsi le club très fermé des lauréates féminines, suivie de **Cyriaque Amerein** du lycée Condorcet de Stiring-Wendel (académie de Nancy-Metz) et de **Nicolas Scheidler** du lycée Henri Meck de Molsheim (académie de Strasbourg). Les deux premiers recevront une Médaille sous la Coupole de l'Académie des sciences cet automne.

Cette année, sept groupes étaient sélectionnés pour relever le défi du concours de communication « **Parlons Chimie** » et ce sont des élèves d'horizons très différents – aussi bien de filières générales que de lycées technologiques ou professionnels – qui sont venus présenter leurs projets par binôme devant un jury composé à part égale d'enseignants et de professionnels de la communication. Pour le concours, les candidats doivent préparer et argumenter un projet d'action de communication valorisant la chimie.

Le projet « **La chimie verte en action contre les graffitis** » présenté par Nathan Mesnier et Oussine Chraa, en terminale PCEPC au lycée professionnel Latécoère d'Istres (Académie d'Aix-Marseille), s'est classé premier. Les deux jeunes hommes ont séduit le jury par leur démarche « *qui s'inscrit dans l'action et répond à la fois à des enjeux sociétal et environnemental* » : avec un camarade, ils ont fabriqué un produit pour lutter efficacement contre les graffitis qui recouvrent les murs de leur ville et ont fait sa promotion à travers un clip dynamique et plein d'humour, sur fond sonore de rap écrit pour l'occasion⁽¹⁾. Ils comptent poursuivre leur action, notamment avec les services municipaux.

Le deuxième projet, au titre beaucoup plus classique : « **Cuisine moléculaire** », a été défendu par Maria-Liv Monnot et Clara Rousseau, en première S au lycée français René Descartes de Phnom Penh (Cambodge,

AEFE). Il a impliqué tout un groupe de lycéens « *qui ont su mettre en œuvre les réseaux locaux pour faire connaître une discipline « la cuisine moléculaire » pour ainsi dire inconnue au Cambodge* »⁽²⁾.

Seuls les deux premiers projets sont classés mais le jury a tenu à distinguer deux autres projets par l'attribution de mentions : Mention pour l'engagement sociétal pour « **Les enjeux moléculaires du chocolat d'Équateur : de la théobromine psychoactive à la toxicité du cadmium** », présenté depuis l'Équateur *via* Skype par Julie Humbert et Alexandre Peral, premières S au lycée français La Comdamine (Quito). L'équipe a montré qu'un tel problème n'est pas bien perçu dans ce pays où le cacao est l'une des principales ressources. Mention pour l'engagement environnemental pour « **Dépollution des gaz d'échappement** » défendu par Killian Arnould et Deusty Bème, en première et Bac Pro Route au lycée technique Saint-Michel d'Art-sur-Meurthe (académie de Nancy-Metz). « *Le jury a été séduit par la compréhension des interactions entre les oxydes d'azote dans le corps humain et de l'utilisation de l'AdBlue dans les moteurs diesel, dossier complété par une étude de la vision du secteur routier sur les dispositifs anti-pollution.* »

Tous les finalistes sont repartis avec de nombreux cadeaux offerts par les partenaires des ONC, dont la Société Chimique de France et *L'Actualité Chimique*. Il convient de souligner aussi qu'au-delà du soutien financier, un grand nombre d'industriels ouvrent les portes de leurs laboratoires de recherche et de leurs sites de production aux candidats des ONC, participant à les sensibiliser aux métiers de l'industrie et de la recherche.

La réussite et la longévité des ONC est due en très grande partie à l'engagement des bénévoles, enseignants et techniciens de laboratoire, qui suivent chaque année les candidats avec enthousiasme. Rendez-vous est déjà pris pour 2020 !

Séverine Bléneau-Serdel

* Palmarès complet et vidéos retraçant des deux jours d'épreuves des deux concours :

www.olympiades-chimie.fr/les-35es-olympiades-evenement-phare-de-lannee-de-la-chimie

(1) www.facebook.com/OlympiadesChimie/videos/2327421370635291

(2) www.facebook.com/OlympiadesChimie/videos/vl.1091445461041119/278069053124505/?type=1&theater

2019, Année internationale du tableau périodique

Tableau périodique édité au profit d'associations

Maria Susai Antony, physicien nucléaire retraité actif du CNRS, a édité pour 2019 des tableaux périodiques en hommage à Dmitri Mendeleïev à l'occasion du 150^e anniversaire de son premier tableau au profit de l'Association européenne contre les leucodystrophies (ELA) pour la version française* et d'Alsace contre le cancer (ACC) pour la version anglaise**, associations à contacter pour les commandes.

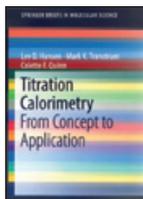
Chaque élément y est décrit par sa configuration électronique, ses propriétés physico-chimiques, l'auteur et l'année de sa découverte et son étymologie.

• Les tableaux, imprimés en format A3 sur papier plastifié plié au centre, sont vendus 5 € l'unité.

* <http://ela-asso.com> ou ela@ela-asso.com

** www.alsacecontrecancer.com ou info@alsacecontrecancer.com

Plus de brèves sur www.lactualitechimique.org



Titration calorimetry
From concept to application
Springer briefs in molecular science
L.D. Hansen, M.K. Transtrum,
C.F. Quinn
57 p., 58 €
Springer, 2018

Bien qu'il commence par quatre pages d'introduction à la calorimétrie en général, il s'agit essentiellement d'un livret d'introduction à la calorimétrie de titration isotherme, souvent désignée par le sigle ITC (« isothermal titration calorimetry »). Rédigé de manière succincte et claire, cet ouvrage montre la très longue expérience de Lee D. Hansen dans ce type de calorimétrie, ce qui se traduit par de nombreuses remarques de détail très utiles pour la sélection de la meilleure procédure, pour l'étalonnage, la présentation des résultats et leur exploitation. On y montre comment cette approche calorimétrique permet de déterminer soit les constantes d'équilibre, soit les enthalpies de réaction, soit les deux à la fois, pour donner également accès aux variations d'énergie de Gibbs et d'entropie. Cinq pages sont consacrées aux applications en cinétique et neuf autres au traitement statistique et à l'ajustement des courbes. Le livret se conclut par une série de questions permettant au lecteur d'évaluer sa compréhension des différents petits chapitres.

Cet ouvrage peut donc être recommandé à des étudiants pour lesquels il a été visiblement écrit, mais également à des chercheurs beaucoup plus avancés grâce à une bibliographie à jour, assez étendue et bien classée (par application) qui permet d'entrer plus avant dans le sujet.

Jean Rouquerol



Mémoires
Tome I (1939-1980) : De l'enfant curieux au chercheur confirmé
Tome II (1981-2017) : Recherche et technologie. Itinérances
Y. Farge
290 et 352 p., 15 € le volume
www.thebookedition.com, 2019

Quel est le chercheur de la fin du XX^e siècle ou du début du XXI^e dans les domaines des sciences de la matière qui n'a pas connu Yves Farge ? Et quel est le chimiste qui ne l'a pas croisé, lui qui a introduit en France, comme le dit *L'Actualité Chimique** « le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie » ?

Tout a commencé dans l'exceptionnel laboratoire de physique du solide créé par Jacques Friedel et André Guinier à Orsay. Thèse en 1967, puis recherche personnelle et place sans discontinuité à l'aventure du rayonnement synchrotron. C'est l'exemple d'une de ces « idées de rupture » qui font progresser la recherche : les « accélérateurs » construits par les physiciens des particules pour étudier les collisions entre électrons et positrons émettent des rayonnements électromagnétiques. Pourquoi ne pas les utiliser pour l'étude de la matière ? Leurs propriétés spéciales fournissent des motivations sérieuses, les complications technologiques – de si gros instruments pour la « physique légère » ? – en revanche découragent. Yves Farge est chargé du projet et en 1971, le LURE (Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique) est créé. L'enthousiasme des acteurs, la pertinence du projet, sa réputation, son insertion internationale... ce sont des éléments déjà solidement construits quand Yves Farge – mission accomplie – quitte la direction de LURE en 1980 pour d'autres horizons.

Voici une transition forte : quitter le milieu académique et aborder le « ser-

vice de l'État ». À la DGRST (Délégation générale à la recherche scientifique et technique), l'outil du secrétaire d'État chargé de la recherche, ce sont toutes les décisions sur les actions du secrétariat qui se préparent : investissements, priorités, tutelle des grands organismes de recherche... Puis c'est la création du « Ministère de la recherche et de la technologie » sous Jean-Pierre Chevènement qui charge Yves Farge de créer et d'animer la MST (Mission scientifique et technique) pour jouer le rôle d'une DGRST plus ambitieuse. Période trépidante..., Yves Farge y a appris et pratiqué l'arbitrage, la résilience, l'écoute, tout en préservant la cohérence des projets avec obstination. Parmi les réalisations spectaculaires de cette période, il y a la création de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble, magnifique prolongement des « années LURE ». Les actions possibles depuis les ministères sont passionnantes, mais quel maelström de réunions, de comités dans tous les domaines, d'élaborations de « plans stratégiques », de collaborations internationales et un nombre infini de « dossiers urgents »... un tournis.

En 1984, Yves Farge entre dans le groupe Pechiney comme directeur de la R & D ; il y restera quinze ans. Grosse décision puisqu'il s'agissait du secteur privé – à l'époque si mal considéré par le monde académique. Il aura à y déployer à nouveau sa capacité d'animer des ensembles complexes. Chaque branche de ce géant industriel gère ses programmes et ses moyens de recherche, chacun avec sa culture particulière. Beau défi pour notre spécialiste du traitement des coordinations par une organisation adéquate leur insufflant de l'esprit ! Mais Yves Farge décide de quitter Pechiney en 1998. Il faut dire que la privatisation de l'entreprise a changé les états d'esprits – moins de technique, plus de finances –, induisant la disparition de cette pépite qu'avait été cet immense industriel de l'aluminium.

C'est maintenant pour Yves Farge une autre vie. Un mandarin muni d'expériences aussi complètes dans tous les aspects de la recherche – académique, industrielle, en chercheur,

en organisateur, en manager –, on ne peut s'en priver. Il est sollicité de partout pour aider par le conseil, apporter son expertise ou siéger dans toutes sortes de comités, pour peu que le mot « recherche » fasse partie de leur mission. Impossible de tout citer. Les *Mémoires* font une sélection : il préside, à la demande de Claude Allègre, le Conseil d'orientation de l'Université nouvelle de Marne-la-Vallée ; il est membre du Conseil scientifique de défense rattaché directement au ministre ; il conseille la Commission européenne en matière de R & D, en particulier à l'occasion de l'établissement des programmes de recherche communs (PCRD) successifs ; il est membre du Conseil scientifique de l'Ademe. S'y ajoute au fil des années une impressionnante diversité de mandats : Conseil d'administration de l'Institut Pasteur, du Centre technique du bois et de l'ameublement, une mission de conseil pour le groupe Suez-Lyonnaise des Eaux et la découverte du monde des grands réseaux, puis des organismes d'enseignement supérieur comme l'École Nationale de Chimie de Paris (ENSCP), l'ENS de la rue d'Ulm, etc.

En 1998, retour pour deux ans au CNRS comme conseiller de Catherine Bréchnignac, directrice générale. Période d'incertitude politique, voulue par le ministre Claude Allègre, sur la mission du CNRS : beaucoup d'efforts sans suite mais tout de même la décision – toujours le rayonnement synchrotron – de créer une nouvelle installation, « SOLEIL », entre Orsay et Saclay trente ans après le LURE. Mais la vie ne s'arrête pas. Membre de l'Académie des technologies depuis sa création (en 2000), Yves Farge en est tout de suite un membre des plus actifs, qu'on retrouve sur les missions clés – société et technologies, formation, apprentissage –, et des dossiers « chauds » – téléphonie et santé, principe de précaution, éthique des technologies, activités en régions, le bâtiment à l'heure du changement climatique, etc.

La présentation de ces multiples activités dans ses *Mémoires* n'a rien d'une liste sèche. Le côté « subjectif » des différentes étapes apparaît dans de multiples inserts instructifs et parfois distrayants – anecdotes, récits de rencontres musclées qui viennent alléger le récit. On y voit vivre la foule de ses interlocuteurs au cours de la vie professionnelle – célébrités politiques, industrielles ou académiques qui ont marqué notre auteur.

Petit à petit, on comprend ce qui a fait qu'Yves Farge ait rempli sa vie d'une diversité si spectaculaire d'activités dans tant de milieux scientifiques ou techniques. La capacité d'écouter, de parler juste et franc – porter des jugements sévères (ou très sévères) si nécessaire d'une manière toujours respectueuse –, « dire tout haut ce que tout le monde pense tout bas ! », expression qui revient plusieurs fois dans le texte. Tout ceci est animé par la curiosité de comprendre le monde qui nous entoure, la science et la technologie. D'autres inserts placés au fil des récits font bénéficier le lecteur d'analyses « sérieuses » développées au fil des activités – pointer des résistances culturelles ici, des réflexes sectaires là, la complexité de l'organisation ailleurs... et les défauts du « système français » qu'il était bien placé pour identifier et qu'il expose à l'occasion de façon convaincante.

Les *Mémoires* ont une troisième dimension : Yves Farge s'y raconte non pas seulement comme acteur dans le champ scientifique pas plus que seulement comme personnalité d'expérience « autorisée », non, il s'y présente – il se livre – comme individu. Ce sont des souvenirs de jeunesse témoins d'une époque bien passée : son enfance à Pontoise ou en Haute-Savoie, sa nombreuse fratrie, ses tentations d'adolescent, la place dominante de la religion catholique dans le premier quart de sa vie, les premières expériences militantes avec l'UNEF puis la FFEC (Fédération française des étudiants catholiques). Il nous parle aussi de son épouse Arlette, historienne mondialement connue, de sa famille, enfants et petits-enfants. Ses récits sont ceux d'un ami, il ne cache rien dirait-on ; il s'expose en toute simplicité, de façon émouvante, attaché de faire part et de commenter tant de changements survenus en une génération.

Pourquoi cette gentillesse envers le lecteur ? Tant de confiance ? Besoin d'être aimé ? Pointe de narcissisme ? Souhait de « montrer la voie » aux acteurs de la science et de la technique ? Foin de ces questionnements : ses *Mémoires* sont passionnantes à lire et instructives par quantités d'aspects.

Paul Rigny

*Voir Farge Y., *Bref historique du développement du rayonnement synchrotron en France*, *L'Act. Chim.*, **2011**, 356-357, p. 14.



La Navelbine® et le Taxotère®

Histoires de sciences

M. Le Roux, F. Guéritte

222 p., 44 € (eBook : 9,90 €)

ISTE Éditions, 2017

Ce livre retrace l'histoire de la découverte de deux médicaments contre le cancer, sous la houlette de Pierre Potier, à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette (ICSN). Coécrit par une chimiste qui a participé à l'aventure et par une historienne, il est plus qu'un simple témoignage, en ce sens qu'il replace ces découvertes dans le contexte politique, scientifique et économique de l'époque.

Ainsi les deux premiers chapitres sont consacrés à l'histoire des substances naturelles et à l'Institut du même nom. Les chapitres suivants relatent par le détail la saga des alcaloïdes de *Catharantus roseus*, avec comme point d'orgue la Navelbine®, puis celle des taxanes avec les paclitaxel (Taxol®) et docétaxel (Taxotère®).

Le premier intérêt de l'ouvrage est de nous rappeler le contexte de la recherche au CNRS dans les années 1950, avec les rapports tendus public-privé de l'époque, lesquels culmineront en 1968. C'est ensuite l'histoire de la création de l'ICSN dont le but était de rattraper le retard de la France dans le domaine de la chimie des substances naturelles. Après avoir évoqué la nomination en 1961 des premiers directeurs de l'Institut, Edgar Lederer et Maurice-Marie Janot, son histoire est relatée au travers de plusieurs décennies. Ainsi en quinze ans, le retard était rattrapé dans le domaine de la chimie et l'ICSN devenu un pôle de recherche important. La nomination du prix Nobel de chimie Sir Derek Barton comme directeur en 1977 devait lui donner une stature internationale. C'est dans ce contexte qu'évoluait en seconde puis en première ligne à partir de 1989 celui qui allait être à l'origine des découvertes des Navelbine® et Taxotère®, Pierre Potier.

Très motivé dans sa lutte contre le cancer pour des raisons personnelles, et solidement épaulé par de brillants chercheurs dont Françoise Guéritte, Daniel Guénard, Yves et Nicole Langlois,

il se lança dans l'aventure grâce à sa formation de pharmacien. À son intuition et à son audace, le hasard vint apporter son aide. Mais tout ceci n'aurait certainement pas abouti au succès que l'on connaît sans la pugnacité de ce personnage haut en couleur qui a su convaincre les industriels des années 1970 de développer des molécules venant du public.

Le lecteur, surtout le chimiste, lira ensuite comment sont nés ces deux médicaments, fruits de la persévérance de chercheurs et symboles d'une collaboration pluridisciplinaire.

Je recommande fortement la lecture de cet ouvrage qui, richement illustré de schémas synthétiques, répondra aussi bien à l'attente des amateurs d'histoire des sciences que des enseignants de la chimie organique et des substances naturelles.

Claude Monneret

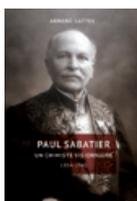
À signaler



Voyage au cœur des éléments chimiques

B. Lachaud
240 p., 23 €
Ellipses, 2019

Cet ouvrage a pour objectif d'en apprendre davantage sur le monde fascinant des éléments chimiques. Il s'adresse à tous, curieux petits et grands, désireux d'en savoir plus sur notre univers. Chaque élément est expliqué à travers son origine, sa découverte ou sa création par des femmes et des hommes exceptionnels et leurs multiples applications. Cent cinquante ans après l'élaboration du tableau périodique par Mendeleïev, il montre combien les éléments chimiques ont changé notre vie.



Paul Sabatier Un chimiste visionnaire 1854-1941

A. Lattes
206 p., 21 €
Nouveau monde éditions/
Fondation de la Maison
de la Chimie, 2019

Prix Nobel de chimie en 1912 (un an après Marie Curie), Paul Sabatier demeure étrangement méconnu en dehors de Carcassonne où il a vu le jour, et de Toulouse où il a enseigné pendant

plus d'un demi-siècle. Les travaux de ce grand chimiste continuent pourtant de marquer la science d'aujourd'hui et ses applications. Et derrière le chimiste se cache un homme au parcours atypique ; issu d'un milieu modeste, il dut son ascension à son travail et aux organismes d'enseignement et de recherche de la République. À travers cette biographie foisonnante – la première à lui être consacrée –, l'auteur rend hommage à celui qui fut le pionnier de la chimie moderne.



La chimie dans la vie quotidienne

C. Agouridas, J.-C. Bernier, D. Olivier, P. Rigny
144 p., 13 €
(eBook : 8,99 €)
Collection Chimie et...
Junior
EDP Sciences, 2018

Pour comprendre avec Max et Léa la contribution des chimistes dans les objets du quotidien, dans les transports, le bien-être, les soins, l'environnement..., sans oublier la part de l'industrie, une recherche dynamique, et des métiers variés.



Chimie des solutions De l'élémentaire aux calculs numériques

M. Blétry, M. Presset
480 p., 35 €
DeBoeck, 2019

Cet ouvrage destiné aux étudiants de licence de chimie, agrégation et capes, présente les techniques de détermination des équilibres de manière unifiée, des approximations usuelles jusqu'au calcul numérique, en introduisant les méthodes de mathématiques appliquées nécessaires.

La détermination des équilibres en solution est essentielle à tout travail en chimie, depuis la chimie analytique jusqu'à la géochimie, en passant par l'industrie chimique, les problèmes de corrosion, etc. Un grand nombre d'exercices sont proposés en fin de chapitre.



Fluorine A paradoxical element

A. Tressaud
272 p., 200 €
Elsevier, 2019

Ce 5^e volume de la série « Progress in fluorine science » traite du lien entre le fluor, l'humanité et l'environnement, à travers trois sections principales : l'histoire et les stades de développement des produits fluorés, la prise de conscience de son importance dans notre environnement, et les récentes contributions des produits à base de fluorure en médecine, en pharmacie et dans notre vie quotidienne.



Organometallics for green catalysis Series : Topics in organometallic chemistry

P.H. Dixneuf, J.-F. Soulé
(eds)
302 p., 228,79 €
(eBook : 178,49 €)
Springer, 2019

Cet ouvrage présente les dernières avancées dans l'utilisation de la catalyse organométallique pour l'élaboration de produits chimiques et la production d'énergie via divers procédés écologiques, incluant l'utilisation rationnelle des déchets provenant de l'industrie.



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° 1012 (mars 2019)

- Approfondissement de la notion de quantité de matière par le jeu : immersion dans un monde « heroic fantasy » pendant une séance de TP avec l'outil Classcraft, par M. Fontaine.

N° 1013 (avril 2019)

- Vers un ruban adhésif silencieux ? par V. De Zotti et H. Piot-Durand.

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

15 juin 2019

Celebrating the 150th Anniversary of the periodic table

Anvers (Belgique)

<http://kvcb.be/iypt>

24-27 juin 2019

Formula X

Manchester (Royaume-Uni)

Voir p. 85.

www.formulation.org.uk/fx

3-4 juillet 2019

Congrès du vide

Lille

www.vide-congres.fr

4-6 juillet 2019

Formulations 2019

22nd International conference and exhibition on pharmaceutical formulations

Valence (Espagne)

<https://formulation.pharmaceuticalconferences.com>

5-12 juillet 2019

IUPAC 2019

Paris

www.iupac2019.org

7-12 juillet 2019

Isotopes 2019

11th International conference on stable isotope sciences

Raitenhaslach (Allemagne)

www.isotopes2019.de

8 juillet 2019

Perturbateurs endocriniens

Recherche et perspectives

Paris

Journée thématique organisée par l'ANSES et l'ANR

Entrée libre, inscription obligatoire

www.anses.fr/fr

8-12 juillet 2019

25^e Congrès général de la Société Française de Physique

Nantes

<https://indico.in2p3.fr/event/16792>

14-17 juillet 2019

Chirality 2019

31st International symposium on chirality

Bordeaux

Voir p. 85.

<https://chirality2019.sciencesconf.org>

14-19 juillet 2019

Biomass to biobased chemicals and materials

Gordon research conference

Newry (ME, États-Unis)

www.grc.org/biomass-to-biobased-chemicals-and-materials-conference/2019

17-19 juillet 2019

Eurovariety in chemical education 2019

Prato (Italie)

<https://shop.monash.edu/eurovariety-in-chemistry-education-2019.html>

17-19 juillet 2019

M & Ns 2019

International conference on materials and nanomaterials

Paris

<https://mns-19.com>

21-25 juillet 2019

OMCOS 20

20th International symposium on organometallic chemistry directed towards organic synthesis

Heidelberg (Allemagne)

www.omcos2019.de

21-26 juillet 2019

ECEE 2019

Electrochemical conference on energy and the environment

Glasgow (Royaume-Uni)

www.electrochem.org/ecee2019

21-26 juillet 2019

ICP 2019

29th International conference on photochemistry

Boulder (CO, États-Unis)

www.colorado.edu/conference/icp2019



21-26 juillet 2019

ISNA-18

18th International symposium on novel aromatic compounds

Sapporo (Japon)

<https://iupac.org/event/18th-international-symposium-novel-aromatic-compounds-isna-18>

22-24 juillet 2019

WWEM 2019

5th International congress on water, waste and energy management

Paris

<https://waterwaste-19.com>

24-26 juillet 2019

GEET 19

International conference on green energy and environmental technology

Paris

<https://geet-19.com>

26-28 juillet 2019

Mendeleev 150

4th International conference on the periodic table

Saint-Pétersbourg (Russie)

<http://mendeleev150.ifmo.ru>

29 juillet-2 août 2019

ICHC 2019

12th International conference on the history of chemistry

Maastricht (Pays-Bas)

www.ichc2019.org

4-8 août 2019

ICSC 2019

International conference on solution chemistry

Xining (Chine)

<http://icsc2019.csp.escience.cn/dct/page/1>

5-9 août 2019

Turcmos 2019

4th International Turkish congress on molecular spectroscopy

Kusadasi (Turquie)

www.turcmos.com

11-16 août 2019

ICBIC-19

19th International conference
on biological inorganic chemistry

Interlaken (Suisse)

www.chem.uzh.ch/en/icbic19.html

15-16 août 2019

Environmental chemistry and engineering

15th International conference

Rome (Italie)

<https://environmentalchemistry.chemistry-conferences.org>

18-23 août 2019

EuropaCat 2019

14th European congress on catalysis

Aachen (Allemagne)

<http://europacat2019.eu>

25-29 août 2019

258th ACS national meeting

San Diego (CA, États-Unis)

www.acs.org/content/acs/en/meetings/nationalmeetings/meetings.html

25-30 août 2019

2019 ESP-IUPB word congress on light and life

17th International congress
on photobiology and 18th Congress of
the European Society for Photobiology

Barcelone (Espagne)

www.photobiology2019.org

25-30 août 2019

GECO 60

Congrès du Groupe d'études
de chimie organique

Obernai

Voir p. 85.

<https://geco60.sciencesconf.org>

25-30 août 2019

TAN 19

6th International conference on
the chemistry and physics of
the transactinide elements

Wilhelmshaven (Allemagne)

www.win.gsi.de/tan19

28-30 août 2019

CIS 2019

Chemistry meets industry & society

Salerne (Italie)

<http://cis2019.com>

31 août-4 septembre 2019

12th ISOC

International school
of organometallic chemistry

Camerino (Italie)

<http://d7.unicam.it/isoc>

1-4 septembre 2019

17^e ECSSC

European conference
on solid state chemistry

Lille

Voir p. 86

<https://ecssc17.com>

1-4 septembre 2019

ITP 2019

International symposium
on electroseparation and
liquid phase-separation techniques

Toulouse

www.itp2019.com

1-5 septembre 2019

Euroanalysis 2019

Istanbul (Turquie)

<http://euroanalysis2019.com>

2-3 septembre 2019

Barrande-Vltava 2019

10th French-Czech chemistry meeting

Prague (Rép. Tchèque)

<http://barrande-vltava.eu>

7 septembre 2019

9^e Colloque « De la recherche à l'enseignement »

Paris

Voir p. 86.

www.weezevent.com/9eme-colloque-de-la-recherche-a-l-enseignement

8-13 septembre 2019

ECIS 2019

33rd Conference of the European
Colloid and Interface Society

Leuven (Belgique)

<https://kuleuvencongres.be/ecis2019>

8-13 septembre 2019

Les outils du génie chimique pour la conception de procédés durables

École thématique

Banyuls-sur-Mer

Voir p. 86.

<https://greenprocess.sciencesconf.org>

11-12 septembre 2019

13th Carbon dioxide utilization summit

Calgary (Canada)

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

11-14 septembre 2019

SP7

7th International conference
on semiconductor photochemistry

Milan (Italie)

www.sp7.unimi.it

15-18 septembre 2019

WiFo 2019

GDCh-Science forum chemistry

Aix-la-Chapelle (Allemagne)

www.wifo2019-aachen.de

16-18 septembre 2019

CAT 2019

5th Global conference on catalysis,
chemical engineering and technology

Londres (Royaume-Uni)

<https://catalysis-conferences.magnusgroup.org>

22-25 septembre 2019

IMA 2019

11th International conference
on instrumental methods of analysis

Ioannina (Grèce)

www.conferre.gr/congress/ima2019

23-27 septembre 2019

ISOP'2019

9th International symposium
on photochromism

Paris

www.isop2019.conferences-pasteur.org/home

24-26 septembre 2019

CIM 2019

Congrès international de métrologie

Paris

www.cfmetrologie.com

29 septembre-3 octobre 2019

SECM 10

10th Workshop on scanning
electrochemical microscopy and
related techniques

Fontainebleau

www.secm-workshop.org

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

En direct du Bureau

Frédérique Cunin, Prix franco-américain 2019



Le Prix franco-américain, attribué alternativement par l'American Chemical Society (ACS) et la Société Chimique de France (SCF), récompense les chimistes et ingénieur.e.s chimistes qui se sont fortement investi.e.s dans le renforcement de la coopération en matière de

recherche entre nos deux pays. Cette année, l'American Chemical Society a attribué ce prix à Frédérique Cunin, chargée de recherche au CNRS à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, dont les travaux portent sur l'élaboration de particules et de films de silicium poreux pour des applications biomédicales. À l'heure actuelle, ils concernent plus particulièrement l'élaboration de nanosystèmes thérapeutiques, photo-activables, pour de l'imagerie et de la thérapie ciblée, ainsi que l'élaboration de plateformes de culture cellulaire implantables pour de la reconstruction tissulaire.

Frédérique Cunin s'intéresse également à l'utilisation de particules et de films de silicium poreux nanostructurés à architecture contrôlée pour des applications dans le domaine de l'énergie (batteries Li-ion). Son domaine de recherche se concentre en particulier sur les méthodes de synthèse du matériau, le contrôle et l'étude de sa morphologie et de sa texture, le développement de chimies de surface « fonctionnalisantes », ainsi que sur la compréhension et l'exploitation des propriétés électroniques et optiques (réflectivité, photoluminescence) du silicium nanostructuré.

Depuis son postdoctorat dans le laboratoire de Michael Sailor à l'Université de Californie à San Diego, elle a toujours maintenu des liens forts avec le monde de la recherche américaine. Elle a par exemple beaucoup œuvré afin d'établir des ponts entre chimistes américains et français, participé à l'organisation de conférences interculturelles et s'est fortement investie en tant que co-responsable dans des demandes de subventions conjointes « National Science Foundation/Centre national de la recherche scientifique » dans le cadre d'un réseau mondial des matériaux.

Prix des divisions 2019

Catalyse

Prix Jeune chercheur

• Jean-Baptiste Sortais



Professeur à l'Université Toulouse III-Paul Sabatier, Jean-Baptiste Sortais mène ses travaux de recherche centrés sur la catalyse homogène organométallique au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC, UPR 8241 CNRS).

Après ses études effectuées à l'École Normale Supérieure de Lyon (lauréat du concours de l'Agrégation de sciences physiques option chimie en 2003), il a préparé son DEA puis

Cérémonie à la Maison de la Chimie

Le 16 mai dernier, la SCF a honoré et remercié ses membres les plus fidèles et actifs, tant scientifiquement que dans la promotion de la chimie : Jacqueline Belloni et Jean-Claude Bernier (Médailles du Centenaire), Christian Amatore (Médaille Lavoisier), les lauréats des Grands Prix, des Prix binationaux, et les membres distingués (promotion 2018).

• Retrouvez la cérémonie en images sur le site de la SCF.



De gauche à droite : Zhigang Shuai (Prix franco-chinois), Christian Amatore (Médaille Lavoisier) accompagné de son épouse, Armando J.L. Pombeiro (Prix franco-portugais), Jean-Claude Bernier (Médaille du Centenaire), Paolo Samori (Prix Pierre Süe), Paul Knochel (Prix franco-allemand), Jacqueline Belloni (Médaille du Centenaire), Antoine Bacereido (Prix Joseph-Achille Le Bel), Francesc Lloret Pastor (Prix franco-espagnol) et Marc Taillefer (président de la SCF). Photo N. Ben Hamouda/SCF.



Les membres distingués. Photo N. Ben Hamouda/SCF.



De gauche à droite : Patricia Pineau (rédactrice en chef), Gilberte Chambaud (ancienne présidente de la SCF, ex rédactrice en chef), Jacqueline Belloni (Médaille du Centenaire), Marc Taillefer (président de la SCF), Séverine Bléneau-Serdel (rédactrice en chef adjointe) et Roselyne Messal (secrétaire de rédaction). Photo N. Ben Hamouda/SCF.

son doctorat à l'Université Louis Pasteur à Strasbourg sous la direction de Michel Pfeffer. Ses travaux de recherche portent alors sur la synthèse de complexes chiraux cyclométalés du ruthénium et leurs applications en catalyse. Il effectue ensuite deux postdoctorats avec Jan-Erling Bäckvall à l'Université de Stockholm (Suède) sur les dédoublements cinétiques dynamiques, puis avec Gerhard Erker à l'Université de Münster (Allemagne) dans le domaine des paires de Lewis frustrées. En 2009, il est recruté comme maître de conférences à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes dans l'équipe « Organométalliques : matériaux et catalyse ». Il est promu professeur à l'Université Toulouse III-Paul Sabatier en 2017.

Ses travaux actuels sont centrés sur le développement de nouveaux catalyseurs moléculaires à base de métaux de transition 3d abondants, tels que le fer, le nickel, le cobalt et le manganèse. Les applications en catalyse se focalisent autour de processus de réduction au sens large (hydroélémentation, hydrogénation, transfert d'hydrogène, hydrosilylation, hydroboration et autotransfert d'hydrogène) et d'activation directe de liaisons C-H. L'objectif principal est de promouvoir de nouvelles réactivités et/ou sélectivités sur la base de catalyseurs faisant appel à des métaux facilement disponibles et peu onéreux dans le cadre d'une chimie durable.

Il est à ce jour coauteur de plus de 70 articles dans des journaux à comité de lecture et de quatre chapitres de livre. En 2016, il a été nommé membre Junior de l'Institut Universitaire de France.

Prix de thèse

• Andrés Felipe Sierra Salazar



Andrés Felipe Sierra Salazar a effectué sa thèse (2014-2017) intitulée « Waterborne catalytic materials with original design » sous la codirection de Patrick Lacroix-Desmazes (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, ICGM) et Siglinda Perathoner (Università degli Studi di Messina, Italie) au sein du programme doctoral européen SINCEM, collaborant également avec Tony Chave et Sergueï Nikitenko (Institut de Chimie séparative de Marcoule) pour la partie sonochimie, André Ayrat (Institut Européen des Membranes, Montpellier) pour la partie sol-gel, Vasile Hulea (Institut Charles Gerhardt, Montpellier) pour la partie catalyse, et Patricia Kooyman (University of Cape Town, Afrique du Sud) et Frans Tichelaar (TU Delft, Pays Bas) pour la caractérisation par microscopie électronique à transmission.

Ce travail avait pour objectif la préparation de catalyseurs supportés à porosité hiérarchique au moyen d'une conception rationnelle. La stratégie de synthèse de ces catalyseurs portait sur la synthèse de latex par polymérisation en émulsion en milieu aqueux, la décoration des latex avec des nanoparticules de palladium et de platine par sonochimie dans l'eau, la synthèse sol-gel en milieu aqueux d'une matrice de silice autour du latex hybride comme template dur, et l'élimination du template organique par traitement thermique afin de révéler la porosité hiérarchique aux niveaux méso- et macroscopique, les nanoparticules de métaux se situant au sein des macropores.

Une palette de catalyseurs a ainsi été préparée avec différents niveaux de porosité et différents types de nanoparticules métalliques (Pd, Pt) ou d'oxydes métalliques (CeO₂). Les catalyseurs ont été soigneusement caractérisés et leurs performances catalytiques évaluées dans l'hydrogénation

sélective du *para*-chloronitrobenzène et la synthèse directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Il a ainsi été démontré que la méthodologie de préparation des catalyseurs offre une boîte à outils efficace et flexible pour l'élaboration de catalyseurs adaptés et optimisés.

Au cours de sa thèse, il a été coauteur de cinq articles au sein de journaux à fort impact dans le domaine des matériaux catalytiques et d'un chapitre de livre.

Il est également ingénieur de procédés de l'Universidad Nacional de Colombia et a obtenu les diplômes de Master en chimie de l'Université Paris Sud, de l'Universidade do Porto et de l'Università degli Studi di Genova, dans le cadre du programme SERP+. Il occupe actuellement le poste d'ingénieur d'applications chez Solvay.

Chimie industrielle

• Olivier Tourrasse et Mathieu Teissier



Le prix 2018 a été attribué à deux chercheurs, Olivier Tourrasse et Mathieu Teissier, de la société **METabolic EXplorer (METEX)** pour l'originalité de leurs recherches

en biologie de synthèse pour produire des petites molécules ainsi que pour la transposition industrielle.

Située à Saint-Beauzire (près de Clermont-Ferrand), METEX est une société pionnière dans la biotechnologie industrielle, spécialisée dans la conception et la mise au point de procédés de fermentation industriels alternatifs aux procédés pétrochimiques. La société a été fondée il y a vingt ans par Benjamin Gonzalez, docteur de l'Université d'Auvergne, avec l'ambition de créer une entreprise de biotechnologie industrielle appliquée à la chimie de commodités. Un premier exemple de réalisation a été le développement d'un bioprocédé industriel innovant alternatif aux procédés pétrochimiques de production de L-méthionine, acide aminé essentiel indispensable à la croissance des animaux d'élevage. Ce procédé représente une alternative non seulement naturelle mais aussi plus efficace, comme démontré par des tests *in vivo* en élevage de volailles et validé par la cession en 2016 de cette technologie à Evonik, leader mondial de ce marché, pour un montant de 45 millions d'euros.

Fort de ce succès, METEX a finalisé fin 2018 un financement de 48 millions d'euros pour industrialiser un procédé innovant de production de deux ingrédients fonctionnels à partir de matières premières issues d'huiles végétales : le 1,3-propanediol (PDO) et l'acide butyrique (AB). La société a ainsi développé un procédé industriel de bioproduction simultanée d'un diol (PDO) et d'un acide (AB) ayant des usages dans les marchés de la cosmétique et des biopolymères pour le premier et de la nutrition animale pour le second.

Le procédé développé par METEX est protégé par plusieurs familles de brevets largement étendues au niveau mondial. Olivier Tourrasse et Mathieu Teissier ont réalisé les développements nécessaires pour l'industrialiser. C'est le seul procédé connu qui produit de façon concomitante PDO et AB, dont les bénéfices répondront à la fois à des problématiques de santé et aux attentes des consommateurs d'aujourd'hui. Il se différencie de l'art antérieur et de l'environnement concurrentiel par la souche mais aussi par son procédé de production.

La souche initiale de *Clostridium acetobutylicum* acquise en 1999 de l'INSA et génétiquement modifiée par METEX est



À découvrir en vidéo : le tableau périodique en chanson

Des étudiants de BTS et des classes préparatoires aux grandes écoles du lycée Galilée de Gennevilliers (Ile de France) chantent les familles d'éléments du tableau périodique avec « En famille », un titre écrit et composé par leur professeur de chimie et pianiste Freddy Minc*, pour célébrer les 150 ans de l'œuvre de Dmitri Mendeleïev.

*Prix de la division Enseignement-Formation 2016 (voir « Enseigner la chimie au lycée : l'approche artistique et interdisciplinaire de Freddy Minc », *L'Act. Chim.*, 2018, 426, p. 49).
 • https://youtu.be/vpF_ir2LUQ

protégée par cinq familles de brevets. Elle permet l'utilisation d'une matière première complexe issue de la transformation d'huiles végétales dans l'industrie du biodiesel, la glycérine industrielle, ce qui a nécessité un travail conséquent d'adaptation de la souche et du procédé, cette matière première étant naturellement toxique pour les bactéries et pouvant engendrer de plus ou moins importants retards de croissance. Elle permet aussi de produire du PDO indépendamment de la vitamine B12 qui est un nutriment cher et essentiel pour les autres procédés biologiques connus de production de PDO.

Le procédé développé par METEX, protégé par trois familles de brevets, se différencie aussi de l'art antérieur par le fait que le procédé de fermentation est anaérobie et continu et que le procédé de purification du PDO est innovant et indépendant de ceux des concurrents.

Chimie organique

Prix de la division

• Jean-François Nierengarten



Après des études de biochimie et de chimie à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Jean-François Nierengarten a préparé une thèse de doctorat sous la direction de Christiane Dietrich-Buchecker et Jean-Pierre Sauvage (1994). Il a ensuite effectué un postdoctorat à l'ETH (Zürich, Suisse) sous la direction de François Diederich (1994-1996) puis a été recruté comme chargé de recherche au CNRS en 1996. Il a successivement exercé son activité scientifique à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (1996-2005), au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse (2005-2007) puis à l'École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (depuis 2007).

Sa production scientifique est exceptionnelle (271 publications, 17 chapitres d'ouvrage) et sa notoriété scientifique internationale est également démontrée par les très nombreuses conférences qu'il a été invité à donner dans des congrès internationaux et par plusieurs distinctions dont le Prix de la division Chimie de coordination de la SCF en 2018 et la Médaille d'argent du CNRS en 2019. Il a été invité à rejoindre les « editorial boards » de *Chemical Communications* (2013) et de *Chemistry - A European Journal* (2014), dont il a été nommé co-chairman en janvier dernier.

Outre ses activités de recherche, il s'est également engagé dans la promotion de la chimie. En sa qualité de secrétaire de la division « Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters » de l'Electrochemical Society (ECS) de 2008 à 2013, il a

par exemple activement participé à l'organisation d'une quinzaine de symposiums durant les congrès annuels de l'ECS. Il a aussi été nommé expert étranger pour quatre ans auprès du Fonds national suisse de la recherche scientifique (FNS) pour l'évaluation de projets interdisciplinaires collaboratifs (Sinergia).

Jean-François Nierengarten est un spécialiste de la chimie des fullerènes. Il a su largement dépasser les champs traditionnels de la chimie organique pour devenir un précurseur dans de nouveaux domaines, à l'interface avec les matériaux ou la biologie, comme l'illustrent son approche moléculaire pour le photovoltaïque et l'observation d'effets de multivalence en inhibition enzymatique.

Il a aussi abordé des problématiques innovantes en chimie des dendrimères. Plus récemment, son équipe a démarré un programme de recherche sur les pillar[n]arènes. Leur première contribution dans ce domaine, à savoir l'élucidation du mécanisme de réaction conduisant à cette famille de macrocycles, a d'ores et déjà eu un impact fort puisqu'elle est à l'origine de plusieurs avancées déterminantes dans ce domaine. Leurs travaux ont également montré le potentiel de ces macrocycles pour l'élaboration de cristaux liquides, de ligands multivalents de lectines bactériennes, de vecteurs non viraux de l'ADN et de rotaxanes.

La chimie organique est au cœur de l'activité scientifique du groupe de Jean-François Nierengarten et l'élégance de leurs approches synthétiques permet d'accéder à des édifices moléculaires très sophistiqués en un minimum d'étapes. Son équipe répond ainsi à l'un des défis majeurs de la chimie de synthèse moderne qui est que la complexité structurale de molécules hautement fonctionnelles ne doit plus être synonyme de difficultés synthétiques extrêmes, afin de ne pas limiter leurs applications potentielles dans des domaines aussi variés que la biologie ou la science des matériaux.

Prix Jean-Marie Lehn

• Géraldine Masson



Géraldine Masson a obtenu son doctorat à l'Université Joseph Fourier en 2003 dans le laboratoire de Yannick Vallée. Ses travaux, coencadrés par Sandrine Py, ont porté sur la réactivité des nitrones vis-à-vis du diiodure de samarium(II). Elle a ensuite effectué, grâce à une bourse Marie Curie, un postdoctorat dans le groupe de Henk Hiemstra et Jan van Maarseveen à l'Université d'Amsterdam (Pays-Bas) pour développer une nouvelle méthode de lactamisation atropo-énantiosélective. De retour en France, elle intègre en 2005 l'équipe de Jieping

Zhu au sein de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN) en tant que chargée de recherche. Elle soutient son habilitation à diriger les recherches en 2010 et dirige l'année suivante sa propre équipe de recherche. En 2014, elle est promue directrice de recherche au CNRS et est nommée coordinatrice d'un des quatre départements scientifiques de l'ICSN en 2015.

Ces dernières années, elle a participé à de nombreuses actions nationales, par exemple au sein de la section régionale Ile-de-France de la SCF dont elle est présidente depuis 2016. Elle est aussi membre de divers « advisory boards » (*Organic Biomolecular Chemistry* depuis 2016, *Organic Letters* depuis 2017, *European Journal of Organic Chemistry* depuis 2019) et membre de « reviewing editors » (*Science* depuis 2018). Elle a reçu plusieurs prix dont le Prix Diverchim de la division (2011), la Médaille de bronze du CNRS (2013) et le prix Novacap de l'Académie des sciences (2017), et a été lauréate du Liebig Lectureship de la Société chimique allemande (2015) et de la Japan Society for the Promotion of Science (2016).

Géraldine Masson a débuté ses recherches à l'ICSN sur le développement de nouvelles réactions multicomposants et la synthèse totale de produits naturels. Au cours des dernières années, ses activités s'articulent essentiellement autour de la catalyse, en particulier l'organocatalyse énantiosélective et la catalyse photoredox. Elle a notamment mis au point de nouvelles méthodes catalytiques pour la synthèse de molécules chirales d'intérêt biologique. Plus récemment, elle s'est intéressée également à la conception de nouveaux organocatalyseurs* et photocatalyseurs chiraux.

*Voir « Un point sur n° 54 - L'organocatalyse énantiosélective : moderne, efficace et propre », *L'Act. Chim.*, 2018, 426, p. 63.

Prix Jean-Pierre Sauvage

• Sami Lakhdar



Né à Siliana en Tunisie, Sami Lakhdar est diplômé d'un Master en chimie organique de l'Université de Monastir et d'un doctorat en cotutelle avec l'Université de Versailles-Saint-Quentin, sous la direction de François Terrier et Taoufik Boubaker. Il a ensuite obtenu

une bourse de la Fondation Alexander von Humboldt pour effectuer un postdoctorat de deux ans suivi de quatre années en tant que chercheur associé dans le groupe de Herbert Mayr à l'Université de Munich (All.) où il s'est intéressé aux études mécanistiques en organocatalyse.

Il intègre le CNRS en 2013 en tant que chargé de recherche dans l'équipe de Annie-Claude Gaumont au sein du Laboratoire de Chimie moléculaire et thioorganique (EnsiCaen, Université de Caen Normandie). Ses travaux s'orientent autour du développement et de l'utilisation d'outils de physico-chimie organique pour la compréhension des mécanismes réactionnels et la conception de nouvelles réactions. Il applique ces approches pour développer de nouvelles méthodologies en catalyse photoredox, organocatalyse et chimie du phosphore. Il a soutenu son habilitation à diriger des recherches en 2017.

Sami Lakhdar a reçu le Prix de la Fondation du Dr Klaus Römer en 2011 et le Prix Thieme Chemistry Journal en 2013.

Prix Jean Normant

• Xavier Bugaut



Xavier Bugaut est ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et titulaire d'un Master Chimie ingénierie des biomolécules de l'Université Montpellier II. Il a réalisé sa thèse de doctorat sur la synthèse totale de la landomycinone par l'utilisation de

réactions métallo-catalysées, sous la direction d'Emmanuel Roulland à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN), puis a rejoint le groupe de Frank Glorius à la Westfälische Wilhelms-Universität de Münster (All.) pour un postdoctorat, travaillant sur le développement de nouvelles transformations catalysées par les carbènes *N*-hétérocycliques. En 2011, il est nommé maître de conférences à Aix-Marseille Université (AMU) au sein de l'Institut des sciences moléculaires de Marseille (iSm2, UMR CNRS 7313) dans l'équipe de « Synthèse totale et réactivité organique » (STeRéO). En collaboration avec Thierry Constantieux et Jean Rodriguez, il a co-supervisé trois thèses et deux stages postdoctoraux et encadre actuellement deux autres doctorants et un chercheur postdoctoral. En fervent défenseur de la complémentarité entre les métiers d'enseignant et de chercheur, il s'investit notamment dans la mise en place d'enseignements innovants et participe au développement de la licence MPC1 (mathématiques-physique-chimie-informatique), un parcours pluridisciplinaire unique co-habilité par AMU et l'École Centrale Marseille.

Ses activités de recherche se concentrent sur le développement de nouvelles méthodologies en organocatalyse énantiosélective, avec un intérêt particulier pour son application aux réactions multicomposants et au contrôle de la chiralité axiale. Ses travaux ont fait l'objet de 25 publications et de trois chapitres de livre.

Prix Marc Julia

• Ludovic Favereau



Titulaire d'un diplôme d'ingénieur chimiste de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen et d'un Master 2 de l'Université de Rouen, Ludovic Favereau a effectué sa thèse à l'Université de Nantes dans le laboratoire Chimie et interdisciplinarité : synthèse, analyse et modélisation (CEISAM), au sein de l'équipe de Fabrice Odobel. Ses travaux portaient notamment sur la synthèse d'architectures moléculaires pour mimer le schéma en Z de la photosynthèse naturelle et l'amélioration des cellules photovoltaïques hybrides à colorants.

Après son doctorat en 2014, il a effectué un postdoctorat à l'Université d'Oxford (Angleterre) sous la direction de H. Anderson sur la synthèse d'édifices moléculaires π -conjugués multidimensionnels à unité porphyrinique par effet template.

Il est recruté comme chargé de recherche au CNRS en 2015 au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226), où il rejoint l'équipe de Jeanne Crassous. Ses recherches portent principalement sur l'apport de la propriété de chiralité dans le domaine de l'optoélectronique, englobant la synthèse de colorants organiques chiraux, l'étude de propriétés photophysiques et chiroptiques en solution et à l'état solide (dichroïsme circulaire, luminescence circulairement polarisée) et le développement de dispositifs optoélectroniques chiraux (OLED, cellules photovoltaïques...).

Prix Henri Kagan

• Marie Vayer



Marie Vayer est diplômée de l'Université Paris-Sud où elle a obtenu un Master de chimie organique en 2015, en parallèle du magistère de physico-chimie moléculaire. Dans la continuité de ses travaux de Master, elle a obtenu un financement du ministère de la Recherche, de l'Enseignement supérieur et de l'Innovation pour effectuer son doctorat dans l'équipe de Catalyse moléculaire (ICMMO, Université Paris-Sud) sous la codirection de Vincent Gandon et Christophe Bour.

Ses travaux de thèse ont porté dans un premier temps sur l'activation d'insaturations CC par des acides de Lewis pour l'accès à des molécules polycycliques complexes. Elle s'est plus particulièrement intéressée à l'étude de la réactivité du motif 7-alcynylcycloheptatriène en présence de divers acides de Lewis π . Ce motif a aussi pu être employé comme précurseur à la synthèse de bromoallènes qui ont été par la suite valorisés dans une réaction de CH-propargylation. Puis elle a développé une réaction d'éthylation réductrice d'imines en présence d'un catalyseur à base de fer et d'éthanol comme agent d'alkylation pour l'accès à diverses amines tertiaires éthylées dissymétriques.

Suite à l'obtention de son doctorat en 2018, elle a rejoint l'équipe de Nuno Maulide à l'Institut de Chimie organique de l'Université de Vienne, et travaille actuellement sur l'exploration de nouvelles approches en dynamique combinatoire et sur la synthèse de nouveaux agents thérapeutiques innovants en partenariat avec l'industrie pharmaceutique.

Prix Dina Surdin

• Lucie Jarrige



Après son Master Recherche en chimie organique à l'Université Paris-Sud en 2014, Lucie Jarrige a obtenu un financement du ministère de la Recherche et de l'Enseignement supérieur pour effectuer son doctorat à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN) sous la direction de Géraldine Masson. Ses travaux ont porté sur le développement de nouvelles méthodes de synthèse et de fonctionnalisation d'hétérocycles par catalyse photoredox et organocatalyse.

La catalyse photoredox s'est avérée ainsi un puissant outil pour préparer de manière efficace et douce les hétérocycles d'intérêt que sont les phthalanes et isoindolines trifluorométhylés. Une réaction photocatalysée de N-alkylation d'azoles a également été développée avec de très bons résultats. L'organocatalyse a quant à elle permis la synthèse d'hétérocycles azotés énantio-enrichis grâce à la mise au point de deux réactions énantiosélectives d'aza-Diels-Alder à demande électronique inverse. Ainsi, les procédés développés fournissent de nouvelles voies d'accès à des structures hétérocycliques chirales complexes avec d'excellents résultats en termes d'efficacité et de stéréosélectivité.

Ses travaux de thèse ont été récompensés en octobre 2017 par une bourse France L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science. Après l'obtention de son doctorat en juillet 2018, elle a débuté un stage postdoctoral, financé par une bourse de recherche de la Fondation Alexander von Humboldt,

à la Philipps-Universität de Marburg (All.). Elle travaille actuellement sur l'utilisation de complexes de fer en catalyse asymétrique sous la supervision d'Eric Meggers.

Chimie physique

Prix d'instrumentation

Appel à candidatures

Créé en 2007 par la division de Chimie physique commune à la SCF et à la Société Française de Physique (SFP), ce prix récompense la personne ou l'équipe ayant réalisé une instrumentation innovante en chimie physique. L'innovation peut porter sur un nouveau concept, une astuce technique, une nouvelle application... Les retombées de l'innovation pour la communauté scientifique et économique de la physico-chimie seront un des critères d'évaluation.

Le prix sera remis lors des Rencontres de chimie physique 2019 à Biarritz (6-9 octobre).

Date limite de soumission du dossier : 1^{er} juillet.

• Pour en savoir plus et candidater :

emmanuel.maisonhaute@sorbonne-universite.fr

Manifestations

24-27 juin 2019

Formula X

Manchester (Royaume-Uni)

Le thème de la conférence, « Understand, formulate, innovate », met en avant la complexité des nouvelles formulations, avec au programme un large éventail de thèmes : Novel characterisation of formulations ; Innovative coatings and films including functional surfaces ; Wetting and surface texture ; New developments in emulsions and suspensions ; Formulation of biologics ; Formulation of nanomaterials ; Progress in formulation of pharmaceuticals ; Modern powder formulation ; Processing and scale-up.

• www.formulation.org.uk/fx

8-10 juillet 2019

QBIC-V

Quantum bioinorganic chemistry conference

Marseille

L'objectif de cette conférence de chimie bioinorganique quantique est de rassembler la communauté internationale des scientifiques dont les activités de recherche sont focalisées sur la modélisation des systèmes inorganiques au sens large et contenant principalement des métaux de transition.

• www.qbicv.cnrs.fr

14-17 juillet 2019

Chirality 2019

31st International symposium on chirality

Bordeaux

Après Tokyo en 2017, l'Université de Princeton aux États-Unis en 2018, c'est au tour de la France d'organiser cet événement international qui réunit tous les ans des chercheurs académiques et de l'industrie autour de thématiques variées centrées sur la chiralité, de la synthèse asymétrique à la

spectroscopie, de la biologie à la physique, en passant par les méthodes séparatives.

Au programme, six conférences plénières et 25 conférences témoignant de la richesse du domaine.

• <https://chirality2019.sciencesconf.org>

25-30 août 2019

GECO 60

Congrès du Groupe d'études de chimie organique
Obernai

Le Groupe d'études en chimie organique (GECO), créé en 1959 sous l'impulsion du professeur Guy Ourisson, ancien président de l'Académie des sciences, est l'équivalent des prestigieuses « Gordon Research Conferences » américaines. Ce congrès annuel est devenu une institution dont la tenue est un moment exceptionnel et privilégié de l'année pour la communauté des chercheurs en chimie organique. Il rassemble environ 80 chimistes (académiques et industriels, français et étrangers) autour d'une douzaine de conférenciers issus des plus prestigieuses universités mondiales.

Les thèmes abordés, qui allient la recherche fondamentale et ses applications en réponse aux défis sociétaux (santé, nutrition, énergie, environnement), incluent la synthèse de molécules naturelles, la catalyse, l'étude de nouvelles réactions chimiques et le développement de nouvelles approches technologiques, l'étude de nouveaux modes d'interactions à l'échelle moléculaire et supramoléculaire, ainsi que l'application de la chimie organique à la biologie, au développement de nouveaux matériaux et à l'énergie, ainsi que le concept de développement durable.

Au programme : Tatiana Besset (Université de Rouen), Isabelle Chataigner (Université de Rouen), Jonathan Clayden (Université de Bristol), Gilles Dujardin (Le Mans Université), Louis Fensterbank (Sorbonne Université), Ben Feringa (Université de Groningen), David Gueyraud (Université de Lyon), Sylvain Guizzetti (NovAliX), Maria Mendez (Sanofi, Francfort), Olivier Riant (Université Catholique de Louvain), Jean-Pierre Sauvage (Université de Strasbourg), Frédéric Taran (CEA, Saclay) et Dirk Trauner (New York University).

• <https://geco60.sciencesconf.org>

1-4 septembre 2019

17^e ECSSC

European conference on solid state chemistry
Lille

Cette manifestation, organisée conjointement par les divisions de chimie du solide de l'EuCheMS et de la SCF, est consacrée à tous les aspects de la synthèse, de la conception et de l'évolution des matériaux fonctionnels solides avec des structures étendues et des propriétés chimiques ou physiques intéressantes.

Thématiques au programme : Progrès dans la synthèse de matériaux à l'état solide ; Matériaux fonctionnels ; Composés cristallins et désordonnés, verres ; Conception des matériaux ; Electrochimie, énergie ; Nanomatériaux et couches minces ; Matériaux quantiques ; Matériaux hybrides, micro/mésoporeux ; Nitrure, chalcogénures et composés anioniques mélangés ; Techniques de caractérisation avancées.

• <https://ecssc17.com>

7 septembre 2019

9^e Colloque « De la recherche à l'enseignement »
Paris

Ce colloque réunit chaque année des professeurs de chimie autour de conférenciers de haut niveau récemment primés par l'Académie des sciences, le CNRS ou la SCF et qui s'attachent à faire découvrir leurs champs de recherche respectifs.

Soutenu par l'Union des professeurs de classes préparatoires scientifiques (UPS), l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC) et l'Inspection générale de l'Éducation nationale, il est devenu au fil des ans une journée de formation continue incontournable pour de nombreux enseignants.

Rendez-vous à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (Paris 5^e) pour écouter Antoine Baceiredo (Institut de chimie de Toulouse, prix Le Bel SCF 2018), Damien Baigl (ENS Paris, prix Mergier-Bourdeix de l'Académie 2018), Céline Chizallet (IFP Lyon, prix de la division Catalyse SCF 2018), Louis Fensterbank (Sorbonne Université, Médaille d'argent du CNRS 2018), Jean-François Lutz (Institut Charles Sadron, Strasbourg, Médaille d'argent du CNRS 2018), Olivia Reinaud (Université Paris-Descartes, membre senior IUF 2018).

• www.weezevent.com/9eme-colloque-de-la-recherche-a-l-enseignement

8-13 septembre 2019

Les outils du génie chimique
pour la conception de procédés durables
École thématique
Banyuls-sur-Mer

L'industrie chimique est aujourd'hui en pleine mutation pour faire face à la raréfaction des ressources, aux nouvelles réglementations, et aux pressions sociales, écologiques et politiques. Dans ce contexte, cette école thématique du CNRS a pour objectif de donner les outils scientifiques nécessaires pour le développement de procédés propres et sûrs. Elle s'adresse donc à des chimistes désireux d'élargir leurs connaissances en matière de procédés afin de mettre en œuvre une double approche « green chemistry » et « green process ». Elle s'adresse également à la communauté du génie des procédés, dans une perspective d'amélioration des procédés existants et de conception de procédés intensifiés.

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



Témoignages de chimistes : la série continue !

Pierre-Louis Barthet, professeur de chimie, présente l'enseignement en BTS Métiers de la chimie au lycée Paul Constans de Montluçon (Auvergne). Il nous décrit la richesse de cette formation, tournée vers la pratique et en relation étroite avec le monde de l'industrie. Les étudiants témoignent sur l'intérêt de la formation et sur l'accompagnement apporté par leurs enseignants pour les aider à cheminer dans leurs projets professionnels. La Société Chimique de France est partenaire de ce lycée pour le développement de la culture scientifique dans l'établissement et le rayonnement de l'industrie chimique en Auvergne.

• <https://youtu.be/B4s7YvsD6Lg> - Retrouvez l'ensemble des vidéos sur www.societechimiquedefrance.fr/Temoignages-de-chimistes.html

Nous publions ci-après le courrier de Jean-Louis Dufresne adressé le 5 mai dernier à Marc Taillefer (directeur de publication, président de la Société Chimique de France) et Patricia Pineau (rédactrice en chef) – copie à Philippe Colombar.

« Madame, Monsieur,

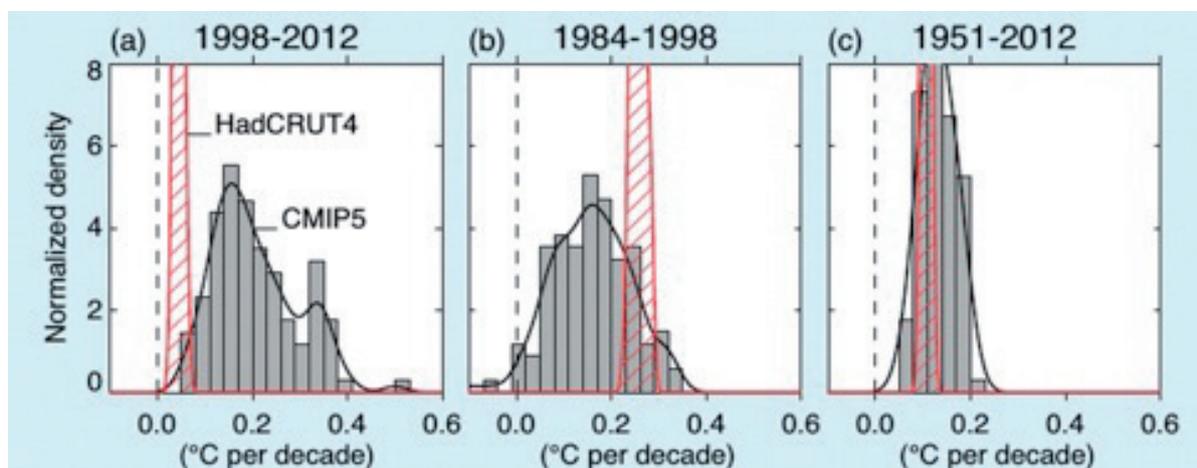
Dans le numéro de décembre 2018 [1], vous publiez une recension écrite par Monsieur Philippe Colombar qui fait l'éloge du livre de Monsieur François Gervais, *L'innocence du carbone*. Cette recension se termine par ce dernier paragraphe : « En bref, un ouvrage qui amène à réfléchir sur le problème du réchauffement et du CO₂, la physique et la chimie, mais aussi sur les liens entre médias, politique, société et science. L'évolution de notre société, où les émotions et les désirs l'emportent sur l'analyse des faits, où le débat scientifique est repoussé car demandant un certain niveau de compréhension, rend difficiles des choix ô combien stratégiques. »

Je ne vais pas rentrer dans le détail des erreurs ou approximations véhiculées par Monsieur Gervais, mais simplement illustrer ce que je considère être un comportement contraire aux règles les plus élémentaires de l'éthique scientifique à partir de deux exemples. Ceci afin de montrer que loin d'amener à réfléchir, Monsieur Gervais alimente la confusion et discrédite la communauté scientifique.

Dans une conférence visible sur Internet, Monsieur Gervais commente une figure et détourne totalement son interprétation [2]. De quoi s'agit-il ? Dans le « résumé technique » [3] du 5^e rapport du GIEC, il y a pages 31 à 33 un encart dont le but principal est d'expliquer le moindre réchauffement de la surface de la Terre observé de 1998 à 2012. En plus du réchauffement dû aux activités humaines, la température de surface de la Terre varie de façon tout à fait naturelle et aléatoire, d'une année à l'autre et même d'une décennie à l'autre, du fait de la

variabilité interne du climat. Cette variabilité interne est observée et simulée par les modèles climatiques, mais, du fait de la nature chaotique du climat, les variations simulées ne sont pas en phase avec celles observées. L'encart étudié contient une figure (Figure 1, Box TS.3) dont nous reproduisons ici la partie supérieure. On peut y observer que pendant la période 1998-2012 (panneau a), la tendance au réchauffement observée (en rouge) est en moyenne plus faible que celle simulée par les modèles (en gris), alors que pendant la période 1984-1998 (panneau b), on avait la situation inverse : la tendance observée était plus élevée que celle simulée en moyenne par les modèles. Les différences entre modèles sont principalement dues à la variabilité interne simulée. En d'autres termes, l'évolution de la température sur une période de 15 ans fluctue d'une période à l'autre de plus de $\pm 0,1$ °C par décennie du fait de la variabilité interne du climat. Si on prend une période plus longue, 1951-2012 (panneau c), les tendances simulées par les modèles sont moins dispersées et leur moyenne est proche de la tendance observée (quoique légèrement supérieure). Plus la période considérée est longue, moins la variabilité interne du climat joue un rôle important. Quelques autres aspects sont également abordés dans cet encart, mais le message essentiel est que les variations du climat ont plusieurs origines et si l'on veut identifier le réchauffement dû aux activités humaines, il faut considérer des périodes suffisamment longues, c'est-à-dire plusieurs décennies.

Et que fait Monsieur Gervais ? Il montre uniquement le panneau a, et ce pour tourner en ridicule un autre récent rapport du GIEC dans lequel il est écrit que « le réchauffement global



Histogrammes de l'évolution de la température moyenne de la surface de la Terre, exprimée en °C/décennie, estimée sur trois périodes de temps différentes à partir d'observations (en rouge) et de résultats de modèles climatiques (en gris). Figure extraite du résumé technique du 5^e rapport du GIEC.

dû aux activités humaines est actuellement de 0,2 °C (entre 0,1 °C et 0,3 °C) par décennie en raison des émissions passées et actuelles » [4]. Il utilise ce panneau pour affirmer que les observations indiquent un réchauffement quasiment nul et que l'estimation d'un réchauffement actuel de 0,2 °C par décennie est uniquement basée sur les modèles. On peut remarquer que présenter uniquement le panneau b (ce qui serait également une erreur) rendrait ce discours peu crédible. Alors que le texte original explique qu'une tendance de température estimée sur quinze ans est très influencée par la variabilité naturelle et qu'il ne faut pas l'utiliser pour estimer les tendances à long terme, Monsieur Gervais affirme que la faible tendance observée sur ces quinze années est la preuve qu'il n'y a pas de réchauffement et que les modèles climatiques sont faux. Au lieu de l'amener à réfléchir sur la difficulté à détecter une tendance en présence de fortes fluctuations aléatoires, il trompe son auditoire et ridiculise toute une communauté scientifique.

Un moyen souvent utilisé pour dénigrer les climatologues est d'affirmer que l'étude d'un phénomène de base remet en question les « conclusions du GIEC ». Prenons une phrase de Monsieur Gervais citée dans la recension de Monsieur Colmban : « *Au niveau de la mer, il suffit d'une dizaine de mètres de hauteur d'air humide pour occulter le rayonnement terrestre. Les molécules de CO₂ situées au-dessus ne voient pas le rayonnement émis.* » Et Monsieur Gervais d'en déduire que le CO₂ ne peut pas impacter significativement l'effet de serre puisqu'il est masqué par la vapeur d'eau. Là aussi, les climatologues passent pour des ignorants qui ne connaissent pas les caractéristiques spectroscopiques élémentaires de ces gaz. On aurait préféré que Monsieur Gervais mette en pratique les principes fondamentaux qu'il a dû enseigner à ses étudiants : bien formuler une question et faire une recherche bibliographique. Il aurait alors trouvé que (i) c'est effectivement une très bonne question que les scientifiques ont formulée dès la fin du XIX^e siècle, (ii) que cette question a été progressivement résolue à partir de la fin des années 1960, (iii) qu'un point essentiel pour la compréhension de l'effet de serre est de considérer le bilan d'énergie au sommet de

l'atmosphère et non à la surface, et (iv) que cette question du recouvrement spectral et de la « saturation » de l'absorption par le CO₂ est expliquée dans plusieurs publications dont un ancien rapport du GIEC (1994) [5].

Les questions scientifiques sur les changements climatiques sont complexes. En débattre au-delà d'un petit cercle de spécialistes nécessite forcément des approximations. En déformant totalement les propos des climatologues, en présentant de façon totalement biaisée les données, ou en faisant croire que certaines questions fondamentales sont ignorées, Monsieur Gervais n'alimente pas le débat scientifique, le débat d'idées, mais alimente la méfiance et le discrédit. Il n'est pas dans le doute ni le scepticisme, mais dans la tromperie et le dénigrement. On peut très facilement se laisser piéger par ce discours, et peut-être est-ce arrivé à Monsieur Colmban. En tant que société savante, il est important que la Société Chimique de France contribue à établir si un livre qui se prétend scientifique l'est effectivement. Je souhaite donc que soit publié un complément à la recension que vous avez publiée et une mise en garde sur les propos et les écrits de Monsieur Gervais sur les questions climatiques.

Je reste à votre disposition pour toute demande d'information complémentaire et vous prie d'agréer, Madame, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées. »

Jean-Louis Dufresne*

*Directeur de recherche au CNRS au Laboratoire de Météorologie Dynamique, Institut Pierre Simon Laplace, Sorbonne Université.
Courriel : jean-louis.dufresne@lmd.jussieu.fr

- [1] Colmban P., CO₂ mon amour ?, *L'Act. Chim.*, **2018**, 435, p. 11.
- [2] www.youtube.com/watch?v=iK3G8wqqp_k; entre les minutes 29 et 31.
- [3] www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_TS_FINAL.pdf.
- [4] « Estimated anthropogenic global warming is currently increasing at 0.2°C (likely between 0.1°C and 0.3°C) per decade due to past and ongoing emissions (high confidence) », résumé pour décideur du rapport spécial SR1.5, p. 6, item A.1.1.
- [5] www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/climate_change_1994-2.pdf, p. 174.

CHIMIE ET...

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



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edpsciences

Les approches de chimie théorique en catalyse

La connaissance à l'échelle atomique de la structure et du comportement des sites actifs d'un catalyseur constitue les fondements de son optimisation raisonnée. Malgré les progrès spectaculaires des techniques de caractérisation *operando*, obtenir un niveau atomique de description demeure ardu, notamment dans le cas des systèmes catalytiques désordonnés : la modélisation moléculaire constitue alors un outil puissant pour accéder à ces informations.

Quel niveau de théorie pour quelle information ?

Une première approche pour simuler des entités d'atomes consiste à paramétrer leurs interactions par des potentiels analytiques (champs de force) [1]. Cette technique économe permet le traitement de grands ensembles de molécules. Toutefois, la rupture et la formation de liaison, ainsi que l'accès, pour une même espèce chimique, à de multiples états de coordination ne sont pas pris en compte de manière précise. Le recours à la chimie quantique est alors requis [2], nécessitant la résolution de l'équation de Schrödinger, $H\psi = E\psi$, qui n'admet de solution analytique exacte que dans le cas de l'atome d'hydrogène. On peut choisir des expressions approchées de l'hamiltonien H , afin d'avoir accès à une expression de ψ et de quantifier E , l'énergie du système, et en conséquence des énergies d'interactions entre noyaux, électrons et noyaux-électrons, comme dans le cas de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le coût de cette approche est plus lourd que l'approche par potentiels interatomiques et limite son usage à des systèmes de plus petites tailles (couramment, quelques centaines d'atomes).

À géométrie fixe du système, des algorithmes itératifs permettent de déterminer la densité électronique ρ , dont chacun des termes H , ψ et E dépendent. Les forces exercées sur chacun des atomes constitutifs du système peuvent alors être évaluées. La recherche de la structure minimisant ces forces constitue une optimisation de géométrie et permet la qualification structurale, énergétique et électronique des minima énergétiques locaux (réactifs, produits, intermédiaires réactionnels). S'en déduisent alors les énergies d'interaction entre un centre métallique et un ligand, ou entre une surface et une molécule, par exemple. On peut aussi identifier les complexes activés et les énergies d'activation correspondantes, directement reliées aux constantes de vitesse des actes élémentaires. L'effet de l'agitation thermique peut par ailleurs être explicitement pris en compte dans le cadre d'un calcul de dynamique moléculaire, consistant en l'intégration des équations du mouvement en fonction du temps. Cette technique s'avère toutefois coûteuse en temps de calcul, dans la mesure où une bonne description de l'ensemble des vibrations du système requiert le choix d'un pas de temps de l'ordre de la femtoseconde. De nombreux pas de calculs doivent donc être accumulés pour accéder à des informations intégrées sur quelques picosecondes, voire quelques dizaines de picosecondes seulement, ce qui limite actuellement l'usage systématique de cette technique.

Méthodes d'élaboration d'un modèle atomistique de catalyseur

Lorsque la structure cristallographique d'un catalyseur est connue, elle peut servir de point de départ à une simulation atomistique. Le nombre d'atomes peut toutefois constituer un frein à leur modélisation explicite. Si les complexes de coordination employés comme catalyseurs homogènes sont généralement modélisables dans leur intégralité [3], ce n'est pas le cas pour les catalyseurs hétérogènes

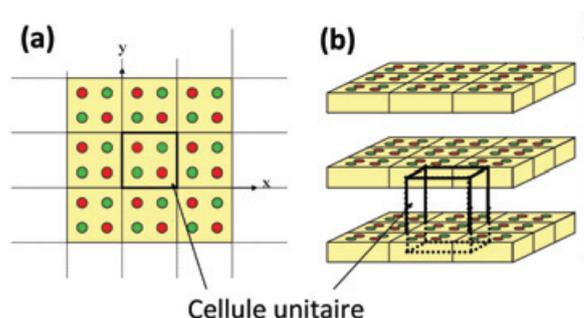


Figure 1 - Modélisation périodique d'une surface de catalyseur hétérogène : vue de dessus (a) et en perspective (b).

(une particule de catalyseur pouvant comporter plusieurs dizaines de milliers d'atomes). Une représentation périodique permet de contourner le problème, consistant à propager les propriétés d'une cellule unitaire dans deux ou trois directions de l'espace, de manière à décrire les effets à longue distance présents dans le solide. L'introduction dans la cellule d'une couche de « vide » permet de délimiter une surface sur laquelle l'adsorption de molécules peut alors être simulée (figure 1).

Une question importante est celle de la prise en compte de l'effet de solvant, utile en particulier pour les catalyseurs homogènes, enzymatiques, ou pour la préparation des catalyseurs hétérogènes (en solution généralement) ou leur mise en œuvre (pour certaines applications à basses températures telles que la conversion de la biomasse ou l'électrocatalyse [4]). Lorsque le solvant est aprotique et n'intervient pas directement dans la réaction catalytique, une modélisation implicite (par la prise en compte de sa constante diélectrique sur la stabilité du catalyseur) suffit. Dans le cas contraire, une modélisation explicite devra inclure la prise en compte des effets de l'agitation thermique sur le solvant par dynamique moléculaire, ce qui représente un coût de calcul très largement supérieur et requiert l'usage de méthodes de « biais » adaptées pour permettre la simulation des événements catalytiques, qui sont rares au regard de l'ensemble des mouvements atomiques ne conduisant pas à des réactions.

Même en l'absence de solvant, pour des réactions à l'interface gaz/solide (le cas le plus courant en catalyse hétérogène industrielle), la prise en compte des effets de taux de recouvrement en molécules environnantes (eau, H_2 ...) est requise, car ils peuvent affecter les propriétés électroniques du site actif. Une manière de connaître les taux de recouvrement en fonction de la température et de la pression consiste à évaluer le potentiel chimique des espèces qui s'adsorbent. On peut par exemple choisir d'exprimer le potentiel chimique de molécules en phase gaz selon le modèle des gaz parfaits. Peuvent alors être comparés les potentiels chimiques de différents modèles de surface, afin de déterminer les conditions de température et pression pour lesquelles ces systèmes présentent la stabilité maximale. Des exemples de systèmes catalytiques complexes modélisés selon cette approche périodique prenant en compte les effets d'environnement peuvent être trouvés dans [5-6].

Outre la quantification de la stabilité des systèmes, le calcul de caractéristiques spectroscopiques, et leur comparaison avec les observations expérimentales, sont à ce stade cruciaux pour identifier le modèle le plus pertinent d'une part, et attribuer les bandes d'absorption aux entités d'autre part, si l'accord entre expérience et théorie est satisfaisant. Des spectroscopies diverses peuvent faire l'objet d'une

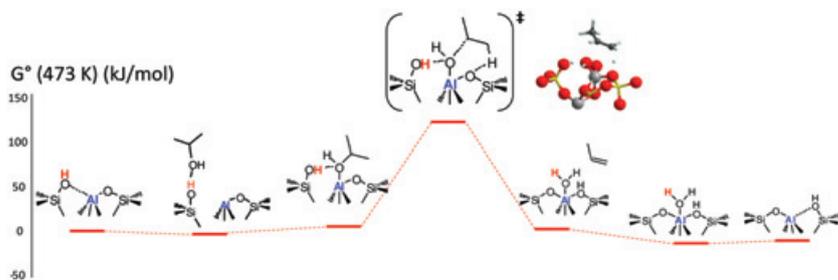


Figure 2 - Profil réactionnel en enthalpie libre pour la déshydratation de l'isopropanol en propène sur un site de silice-alumine amorphe, de type Pseudo-Bridging Silanol (d'après [9]). La structure de l'état de transition, telle qu'identifiée par calcul *ab initio*, est également présentée (rouge : O ; jaune : Si ; gris clair : Al ; blanc : H ; gris foncé : C).

telle approche : électroniques (UV-visible, absorption X), vibrationnelles (IR, Raman), nucléaires (RMN), etc.

Profils d'enthalpie libre : vers la prédiction de la performance catalytique

Sur les modèles atomistiques de catalyseurs les plus pertinents, une étude de la réactivité des sites peut être entreprise. Les constantes d'adsorption des réactifs sur les sites de surface peuvent être déterminées, ainsi que la structure et la stabilité d'intermédiaires réactionnels possibles et des états de transition correspondants. Les mécanismes réactionnels les plus probables peuvent ainsi être identifiés, et les constantes de vitesses k associées quantifiées en fonction de la température T , par exemple en utilisant l'équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \times e^{-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}}$$

où k_B , h et R sont respectivement les constantes de Boltzmann, de Planck et des gaz parfaits. L'enthalpie libre standard d'activation $\Delta_r G^\ddagger$ est fonction de l'énergie électronique (issue de la résolution de l'équation de Schrödinger) et des degrés de liberté de translation, rotation et vibration du réactif et de l'état de transition. Un exemple est présenté sur la figure 2. Dans le cas où plusieurs chemins réactionnels sont possibles, ceux passant par des intermédiaires et états de transition les plus stables, et donnant lieu à des enthalpies libres d'activation minimales, seront les plus probables. Sur des chemins multi-étapes, il est parfois difficile de conclure en considérant les seuls profils d'enthalpie libre, et la modélisation multi-échelle donne alors des informations précieuses.

En effet, des résultats prédictifs en termes de vitesse de réaction et de sélectivité peuvent être obtenus en intégrant des données calculées à l'échelle atomique (constantes de réaction et de vitesse) dans des modèles d'échelle supérieure. La figure 3 présente les résultats d'un modèle cinétique alimenté par le calcul *ab initio* dans le cas de la déshydratation de l'isopropanol sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sont alors accessibles les évolutions au cours du temps du recouvrement en intermédiaires, des pressions partielles en réactifs et produits, et les flux réactionnels dominant, donnant des informations sur les sélectivités et les étapes cinétiquement déterminantes. Sur la figure 3, un accord excellent avec l'expérience est reporté, tant pour la prédiction de l'activité que de la sélectivité en propène par rapport au diisopropyléther. Cela valide le mécanisme et les constantes de vitesse quantifiées par le calcul *ab initio*.

Si des paramètres simples, appelés descripteurs de la réactivité, peuvent être identifiés, leur intégration dans les modèles cinétiques permet également d'anticiper la composition de nouveaux

catalyseurs potentiellement plus actifs ou sélectifs. Ces descripteurs peuvent par exemple être des énergies de liaison métal-atome (O, S, C...) [7]. Si des corrélations simples (de type courbe en volcan, dans la mesure où le principe de Sabatier s'applique) existent entre la valeur prise par le descripteur et la performance catalytique dont on vise l'optimisation (activité, sélectivité), il est possible de rechercher de nouvelles formulations catalytiques *in silico*, dont le descripteur prendra une valeur dans la fenêtre optimale.

Ainsi, le calcul de chimie théorique appliqué à la catalyse présente-t-il des atouts de taille pour l'identification de la structure des sites actifs, la quantification de leur réactivité, et dans certains cas bien maîtrisés, pour la prédiction de leurs performances macroscopiques. Cet outil est depuis les années 1990 en intégration croissante dans les programmes de recherche académiques dans le domaine et présente aussi un intérêt dans un contexte industriel [8].

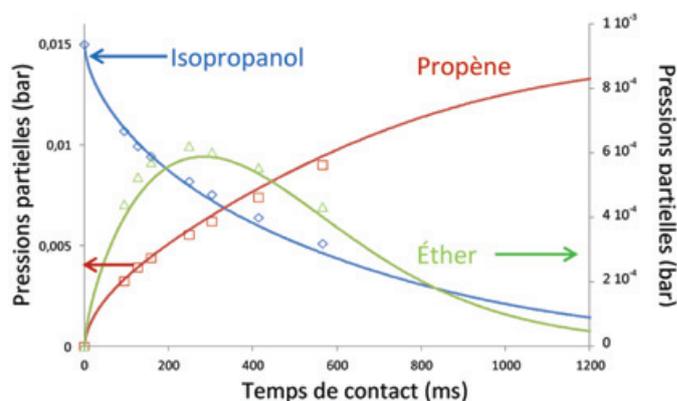


Figure 3 - Modèle cinétique (traits pleins) construit à partir de calculs *ab initio*, en comparaison avec la cinétique expérimentale, pour la déshydratation de l'isopropanol sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (adapté de [10]).

- [1] Demachy I., Piquemal J.-P., La surface d'énergie potentielle vue par les champs de forces, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 37.
- [2] Toulhoat H., Modélisation moléculaire : bases théoriques, *Techniques de l'ingénieur, Modélisation en génie des procédés*, **2007**, réf. j1011.
- [3] Gérard H., Eisenstein O., Entreprendre une étude théorique d'un mécanisme de réaction. Pourquoi ? Quoi ? Comment ? *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383, p. 83.
- [4] Steinmann S.N., Michel C., Calculs et chimie verte : vers de meilleures simulations pour de meilleurs catalyseurs, *L'Act. Chim.*, **2016**, 413, p. 35.
- [5] Chizallet C., Larmier K., Leydier F., Costa D., Raybaud P., Modélisation par théorie de la fonctionnelle de la densité de catalyseurs hétérogènes à base de silice-alumines amorphes, *L'Act. Chim.*, **2016**, 403, p. 30.
- [6] Chizallet C., Apport du calcul *ab initio* en physico-chimie des surfaces catalytiques complexes : exemple des catalyseurs métalliques à base de platine ultra-dispersés sur alumine, *L'Act. Chim.*, **2017**, 417, p. 34.
- [7] Toulhoat H., Raybaud P., Kinetic interpretation of catalytic activity patterns based on theoretical chemical descriptors, *J. Catal.*, **2003**, 216, p. 63.
- [8] Biscay F. *et al.*, La modélisation moléculaire s'invite dans l'industrie : exemples de recherches pour le développement de matériaux, procédés et produits chimiques dans le domaine de l'énergie et de l'environnement, *L'Act. Chim.*, **2011**, 353-354, p. 66.
- [9] Larmier K. *et al.*, Isopropanol dehydration on amorphous silica-alumina: synergy of Brønsted and Lewis acidities at pseudo-bridging silanols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 230.
- [10] Larmier K., Chizallet C., Marceau E., Lauron-Pernet H., Couplage expérimentation/modélisation multi-échelle pour la détermination des mécanismes réactionnels : cas de la transformation de l'isopropanol sur alumine, *L'Act. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 130.

La soie d'araignée : une fibre de quasi-nylon naturelle qui fait (trop !) rêver

La soie d'araignée jouit dans les médias non scientifiques et sur Internet d'une aura extraordinaire [1]. Tout semble être parti d'une histoire de lait de chèvre il y a bien longtemps – dans les années 1990 –, promettant que le génie génétique permettrait de fabriquer des fibres à haute performance. On attend toujours ! Essayons de comprendre à la fois les hautes performances des soies de certaines araignées (il y a plus d'un million d'espèces d'araignées et 2 500 d'entre elles tissent différentes soies), et de les comparer avec celles des vers à soie et les fibres synthétiques.

La soie : un polyamide naturel

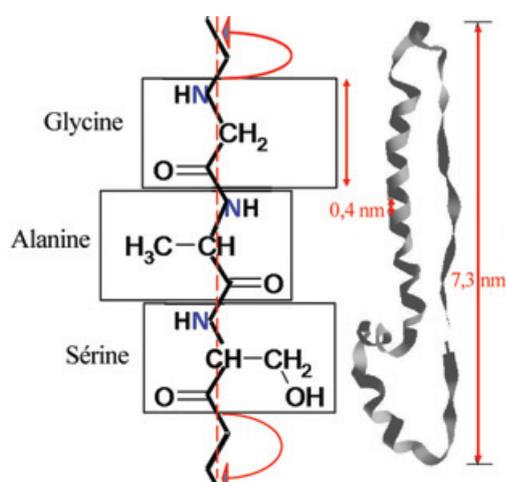


Figure 1 - Schéma de la chaîne macromoléculaire en hélice « GAS » : chaque bloc « amide » peut tourner facilement perpendiculairement à l'axe et la nature des résidus affecte les angles des liaisons C-C et C-N, détruisant la structure en hélice ; une simulation montre la vue 3D d'une chaîne avec l'enroulement « naturel » en hélice perturbé par certains résidus : les portions quasi-plates « déroulées » peuvent se lier par liaison hydrogène et former des « feuillets bêta ».

Les fibres animales, que sont les poils, les cheveux, la laine... sont faites de macromolécules en chaîne de formule $[-R_{n1}CH-(NH)-(C=O)-R_{n2}CH-(NH)-(C=O)-R_{n3}CH-...]$, les côtés de chaîne R_{ni} étant des résidus d'acides aminés (figure 1). La majorité des côtés de chaîne sont formés à partir de la glycine (résidu G : -H), de l'alanine (A : -CH₂) et de la sérine (S : -CH(OH)) – séquence majoritaire GSAAAAAAAAA pour la spidroïne (soie d'araignée) et GAGAGS pour la fibroïne (vers à soie). D'autres molécules plus complexes comme la cystine conduisent à des ponts disulfures entre macromolécules adjacentes, la phénylalanine et le tryptophane contiennent des cycles carbonés qui rigidifient la chaîne, etc., et cassent ainsi la régularité hélicoïdale [2]. La chaîne macromoléculaire est formée de liaisons chimiques très fortes C-C et C-N en quantités égales, qui sont à l'origine des hautes propriétés mécaniques en traction. Il en est de même pour les polyamides synthétiques comme les nylons (nylon 4, nylon 6, nylon 66) où des liaisons C-C supplémentaires sont insérées entre les groupes amide (-NH-CH-N=O-). À l'exception des rares ponts S-S se formant entre chaînes adjacentes, les liaisons inter-chaînes sont très faibles (liaison hydrogène C=O...H-N) et elles ne peuvent contribuer que marginalement aux propriétés mécaniques. Par contre, les résidus cassent la régularité de la chaîne en déterminant l'angle dièdre ; la rotation perpendiculairement à l'axe de la chaîne (désordre d'orientation) forme ainsi des boucles, ce qui abaisse la densité de liaisons fortes par unité de volume et donc la tenue mécanique de la chaîne (figure 3, p. 92) ou des segments « déroulés ». Les hélices et portions déroulées « régulières » permettent en certains points un couplage avec les macromolécules adjacentes, fort par pont S-S, (très) faible par liaison

hydrogène. Les groupements C=O et les résidus hydrophiles (par exemple la sérine) peuvent former des liaisons avec l'eau résiduelle (quelques % en masse, l'eau présente lubrifie le glissement chaîne-chaîne et abaisse la résistance mécanique). Selon la famille (araignées, papillons) et l'espèce (*Nephila*, *Araneus*, etc. pour les araignées, *Bombyx mori*, *Antheraea*, *Gonometa*, etc. pour les vers à soie), la liste des résidus et leur distribution varient légèrement.

En fait, les araignées fabriquent plusieurs types de soies (jusqu'à sept) aux fonctions différentes : soie collante pour capturer leurs proies, soie « solide » du fil de rappel ou des membrures de la toile, etc. Comme les vers à soie, l'animal produit le fil par extrusion-traction au travers d'une filière où le gel précurseur (une phase qui serait de type cristal liquide) perd son eau et se solidifie à l'air formant une fibre (bi-fibre pour le ver à soie), le passage par la filière alignant fortement les macromolécules. Le matériau est semi-cristallin, ou plutôt, comme le montrent les dernières études, possède des zones semi-cristallines dispersées irrégulièrement dans une matrice orientée mais très amorphe. Les différences entre la soie d'araignée et celle des vers à soie vient de leur usage par l'animal : fil de sustentation-rappel pour la première, donc de quelques dizaines de centimètres au plus, fil d'enrobage pour le second d'une longueur dépassant largement un kilomètre. Le premier est très fin (1 à 10 μm typiquement), nu et lisse avec une section parfaitement circulaire, tandis que le second est plus gros (10-25 μm), enrobé dans une « colle », la sérécine (le ver à soie fabrique une bi-fibre), avec une section en demi-lune (figure 2). Les deux objets sont donc très différents. Alors que l'élevage des vers à soie se fait depuis des milliers d'années, les araignées, canibales, ne peuvent pas être élevées ; elles doivent être récoltées et relâchées dans la nature une fois leur soie défilée. En trayant manuellement ou avec un petit treuil, il est possible d'allonger la longueur du fil d'araignée au prix d'une diminution du diamètre. Il faut savoir que les dimensions sont un critère déterminant dans les performances d'une fibre ; ainsi c'est la longueur (plus de 50 cm pour les chèvres

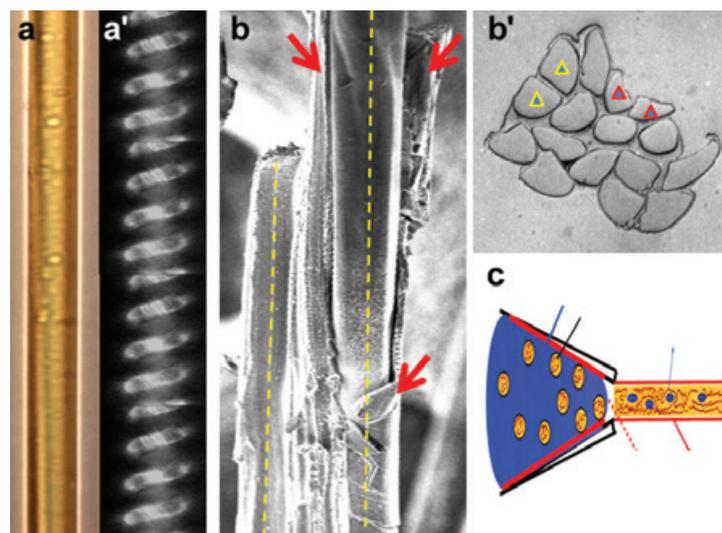


Figure 2 - Vue optique de fils de suspension de soie d'araignée (diamètre $\sim 5 \mu\text{m}$) : a) *Nephila madagascariensis* ; a') araignée de jardin pour laquelle un second type de fil de soie s'enroule autour du premier, modifiant son comportement mécanique ; b) image au microscope électronique de la bi-fibre de *Bombyx mori* (traits pointillés) avec son enveloppe de sérécine partiellement édatée par le vide du microscope (flèches) ; b') section d'un fil de soie grège, la sérécine a été conservée pour coller les fibres et maximiser les propriétés du fil à tisser ; les couples de bi-fibre sont marqués par des triangles ; c) schéma de la transformation de la soie avant et après la filière : les amas de soie à couche externe hydrophobe fusionnent, l'eau (en bleu) est éliminée et les macromolécules sont alignées dans l'axe du fil.

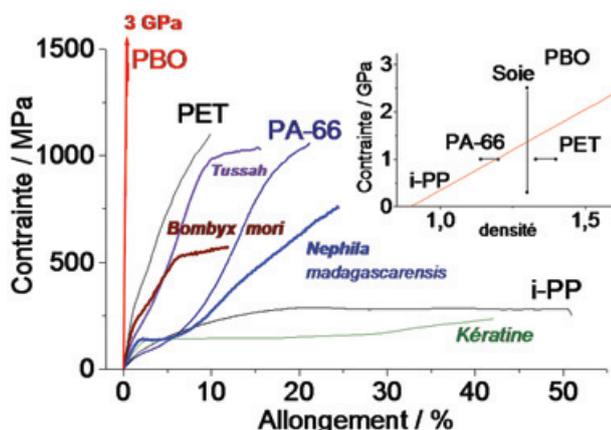


Figure 3 - Comparaison des contraintes en traction jusqu'à rupture en fonction de l'allongement pour les principales fibres naturelles (*Nephila madagascarensis* (araignée), *Bombyx mori* (ver domestique des régions tempérées) et *Tussah/Antheraea* (ver sauvages des régions tropicales), cheveu/kératine, et fibres artificielles (PBO, PET, PA-66, i-PP). En insert, les valeurs portées en fonction de la densité de la matière montrent la grande variabilité des soies naturelles : si les diamètres et les valeurs de contrainte à rupture d'une fibre synthétique varient de quelques % ou moins, cette variabilité est supérieure à 25 %, voire de 100 % pour les fibres naturelles. La forme de la courbe est aussi variable (quatre profil-types sont identifiés pour les soies) [2].

cachemire contre quelques cm pour le mouton) et la finesse des fibres de cachemire qui font l'intérêt de cette laine, et il en est de même pour la soie.

Propriétés intrinsèques et extrinsèques : matière ou objet

La figure 3 compare les courbes de contrainte/allongement représentatives pour les grands types de fibres : fibres au comportement fragile comme les fibres de carbone, de Kevlar®, de PBO Zylon® ou de céramique [3], qui ont donc avec un très grand module de Young (pente de la courbe ~ 350 GPa) et très peu d'allongement à rupture (quelques %), atteignant une contrainte à rupture de près de 4 GPa ; et fibres viscoélastiques comme le PET (polyéthylène téréphtalate), le polyamide 66 et les soies naturelles au comportement intermédiaire avec plusieurs régimes, d'abord linéaire avec un module de Young beaucoup plus faible (~ 10 GPa) mais un allongement à rupture conséquent, ce qui maximise le travail dissipé à rupture représenté par l'aire sous la courbe : le travail dissipé à rupture est en quelque sorte le paramètre de fiabilité. L'aire est très faible pour les fibres de céramique, de Kevlar®, de PBO ou de carbone malgré leur exceptionnelle résistance à la rupture (3 à 4 GPa). Dans de nombreuses applications, la combinaison haute résistance à la rupture-allongement à rupture significatif est indispensable. Au contraire, le polypropylène isotactique (i-PP) et le cheveu ont un comportement très viscoélastique, avec un très fort allongement (plus de 40 %) mais une résistance mécanique médiocre. Pour la kératine, ce comportement résulte d'une transition de phase : le déroulement des hélices survient lorsque suffisamment de ponts disulfures ont été rompus. Typiquement, les « très bonnes fibres » de soie ont des résistances à la rupture entre 1 et 2 GPa et des allongements entre 10 et 30 %, ces derniers étant plus élevés pour la soie d'araignée [2, 4]. En compression, comme pour tous les polymères, les propriétés sont beaucoup plus faibles (~ 40 MPa pour la soie, 70 MPa pour les fibres artificielles). Ces courbes sont représentatives mais varient selon les objets, la présence de défauts, en particulier de surface (les fibres à hautes performances mécaniques doivent être exemptes de défauts et avoir leur « peau » en compression, comme le verre trempé). Plus l'objet sera petit, meilleures seront les performances mécaniques (le ratio surface/volume augmente alors que le nombre de défauts est en premier

lié au volume) et la comparaison doit se faire pour des objets comparables (fibres de même diamètre et de même longueur), ce qui n'est pas toujours fait ni possible, par exemple pour les fibrilles de soies obtenues par génie génétique. La forme parfaite et le faible diamètre du fil de suspension-rappel d'araignée est un avantage par rapport au fil de ver à soie à forme complexe et devant subir un traitement chimique pour éliminer la séricine, traitement qui peut l'endommager.

Le génie génétique peine à rivaliser avec la chimie

L'énorme dispersion des performances des êtres vivants (il suffit de se comparer aux champions olympiques !) nécessite l'optimisation des lignées et des conditions d'élevage, paramètres délicats mais parfaitement maîtrisés par certains élevages de vers à soie. Aussi, certains ont exploré d'autres possibilités susceptibles d'allier production de qualité et de masse : insertion de gènes d'araignées pour améliorer le « tout-venant » des vers à soie [2, 5], production de macromolécules ayant la composition de la fibroïne ou de la spidroïne par d'autres espèces vivantes (bactéries *Escherichia coli*, plants de pomme de terre, de tabac ou chèvres [2, 6]), et dissolution du « tout-venant » et synthèse de fibre(s) par passage de la « solution » dans une filière portée à un haut potentiel électrique pour « ressouder » les macromolécules [2]. Si fabriquer de la matière « soie » par génie génétique « fonctionne », les objets produits sont de faible qualité : les fibres sont courtes et les propriétés mécaniques décevantes, au mieux 1/10 de celles des fibres naturelles, comme pour la soie régénérée par voie chimique ; la soie de vers « dopée » aux gènes d'araignées n'est pas meilleure que celle sans. Il suffit de se pencher sur le schéma de la figure 1 pour comprendre que ce sont les liaisons fortes de la chaîne centrale qui sont déterminantes, pas les résidus de côté ou les liaisons hydrogène : la résistance mécanique à la rupture est fonction de la densité de liaisons fortes par unité de volume.

Si l'activité de recherche sur les soies d'araignées reste marginale, celle sur la soie de vers à soie est importante : fabrication de composites alliant soie (fibre ou soie régénérée) à d'autres polymères, fibres ou matrices, naturels (chitosane) ou synthétiques, principalement pour des applications potentielles en rapport avec la cosmétique ou la médecine [2]. Ce n'est pas nouveau : la soie directement extraite de la glande des vers, les « crins de Florence », a été utilisée comme fil de suture jusqu'au milieu du XX^e siècle, du fait de ses propriétés mécaniques mais aussi de sa compatibilité (résorption) *in vivo*.

[1] www.futura-sciences.com/planete/actualites/zoologie-soie-araignee-secrets-resistance-enfin-reveles-28466 ; www.futura-sciences.com/tech/dossiers/technologie-biotechnologie-soie-araignees-fibre-tres-performante-121 ; www.lefil.ulaval.ca/Au.fil.des.evenements/2003/12.11/soie.html

[2] Colomban P., Jauzein V., Silk: fibres, films and composites - Types, processing, structure, and mechanics, ch. 5, in *Handbook of properties of textile and technical fibres*, 2nd ed., A.R. Bunsell (ed.), Woodhead Publishing, 2018, p. 137-183 ; Ko F.K., Wan L.Y., Engineering properties of spider silk, ch. 6, *ibid*, p. 185-215.

[3] Kevlar® (poly(p-phénylène-téréphtalamide)), www.societechimiquedefrance.fr/kevlar.html ; PBO Zylon® (poly(paraphénylène benzobisoxazole)).

[4] Vollrath F., Madsen B., Shao Z., The effect of spinning conditions on the mechanics of a spider's dragline silk, *Proc. Biol. Sci.*, 2001, 268, p. 2339.

[5] Royer C. et al., Biosynthesis and cocoon-export of a recombinant globular protein in transgenic silkworms, *Transgenic Res.*, 2005, 14, p. 463 ; Swanson B.O., Blackledge T.A., Beltran J., Hayashi C.Y., Variation in the material properties of spider dragline silk across species, *Appl. Phys. A*, 2006, 82, p. 213.

[6] Stark M. et al., Macroscopic fibers self-assembled from recombinant miniature spider silk proteins, *Biomacromolecules*, 2007, 8, p. 1695 ; Grip S., Johansson J., Hedhammar M., Engineered disulfides improve mechanical properties of recombinant spider silk, *Protein Sci.*, 2009, 18, p. 1012 ; Andersson M. et al., Biomimetic spinning of artificial spider silk from a chimeric minispidroin, *Nat. Chem. Biol.*, 2017, 15, p. 262.

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).

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

34^e salon international de la chimie fine et spécialisée



The fine & speciality chemicals exhibition

26 - 27 juin 2019 | Messe Bâle, Suisse

Chimie fine et spécialisée
pour différents secteurs

Le rendez-vous incontournable de ce secteur en Europe

Rencontrez des fournisseurs et experts du monde entier et découvrez des solutions sur mesure, de nouvelles approches et des substances innovantes pour votre entreprise.

chimie fine ▪ agrochimie ▪ pharmacie ▪ adhésifs et produits d'étanchéité ▪ cuir et textile
peintures et revêtements ▪ colorants et teintures ▪ cosmétique ▪ additifs pour plastiques
ingrédients de la nourriture et des aliments pour animaux ▪ arômes et parfums
produits chimiques pour pulpe et papier ▪ pétrochimie ▪ tensioactifs
nettoyage domestique et industriel ▪ polymères
produits chimiques pour l'électronique
traitement des eaux
et plus encore

**Conférences et ateliers
de pointe offrant des
informations précieuses
sur les projets R&D
en cours!**

- Conférence agrochimique
- Orientation professionnelle Chemspec
- Conférence pharmaceutique
- Conférence sur les services réglementaires
- Conférence de la RSC
- Startups innovantes

www.chemspeceurope.com