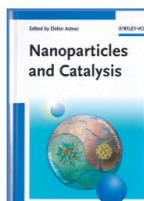


Livres

**Nanoparticles and catalysis**

D. Astruc (ed.)

640 p., 300 €

Wiley-VCH, 2008

Cet ouvrage collectif et international comporte dix-huit contributions de chercheurs spécialistes du sujet réunies par Didier Astruc, professeur à l'Université de Bordeaux et à l'Institut Universitaire de France. Dans sa préface, il constate l'importance que revêtent actuellement les nanosciences en catalyse hétérogène comme en catalyse homogène, domaines où l'on a considéré les « nano » bien avant que le terme soit inventé (premières nanoparticules développées pour la photographie au XIX^e siècle) et connaisse la fortune que l'on sait. Ces nanoparticules sont donc des agrégats d'une dizaine à plusieurs milliers d'atomes métalliques (de un à plusieurs dizaines de nanomètres), stabilisés par des ligands, des tensio-actifs, des polymères, des dendrimères, qui protègent leur surface et peuvent éventuellement modifier l'accès des molécules réagissantes. En tant que catalyseurs, elles peuvent être fixées sur des supports solides afin de permettre un recyclage plus aisé, ou bien employées telles quelles en phase homogène, colloïdale, etc. Dans ce livre sont traitées aussi bien les méthodes de synthèse permettant de conférer aux nanoparticules une stabilité et des formes particulières, que leurs principales applications dans des réactions catalytiques qui vont du reformage des hydrocarbures pour faire de l'hydrogène à des synthèses organiques diverses, en passant par la dépollution et la « chimie verte ». C'est dire que (presque) toutes les thématiques actuelles en catalyse sont concernées par l'utilisation et le développement des nanoparticules de métaux de transition (NPMT), ce qui conduit même D. Astruc à définir une catégorie de chercheurs travaillant en catalyse « semi-hétérogène » tant est nécessaire le recouvrement des notions des deux sous-disciplines.

Un chapitre d'introduction retrace l'histoire du développement des nanoparticules (NP) et présente les principaux concepts ainsi qu'un très

grand nombre de réactions et types de nanoparticules, justifiant ainsi le plan de l'ouvrage. Il est ainsi rappelé que les premières études ont principalement porté sur des réactions d'hydrogénation des C=C, C=O et C=N, la réduction des liaisons N-O et la formation des liaisons C-C. La caractéristique de ces travaux réside dans l'emploi des NPMT en électrocatalyse, ce qui a été utile pour les piles à combustible. Une série de contributions a trait à des méthodes de synthèse variées, qui ont évidemment pour but d'améliorer les propriétés catalytiques en maîtrisant la taille et la stabilité des NPMT. Des polymères, des dendrimères, des ligands sont ainsi utilisés. On peut aussi supporter les NP sur des aérogels, ce qui permet de les employer en catalyse homogène supportée mais aussi en catalyse hétérogène à plus haute température, utiliser des colloïdes ou mettre en œuvre les réactions dans des liquides ioniques.

Plusieurs contributions ont trait à des NPMT bi- ou multimétalliques, de métaux précieux ou autres, supportées sur des oxydes, et dont les applications sont surtout trouvées en catalyse hétérogène ; en particulier, les NP bimétalliques peuvent être préparées en mettant en jeu une réaction redox ou électrochimique. Les nanotubes de carbone, dont les avancées sont présentées, constituent un autre support plus original. Une bonne partie des travaux sur les NP concerne l'or, dont les propriétés sont plus particulièrement traitées dans cinq chapitres. En particulier M. Haruta, qui est à l'origine de l'intérêt porté aux nanoparticules d'or qui avant lui étaient considérées comme inactives, fait une revue sur l'oxydation de CO et l'époxydation du propène en présence d'oxygène et d'hydrogène. Puis est présenté un panorama des propriétés générales de l'or dans les réactions d'oxydation en incluant le rôle des agents structurants ainsi que celui des supports, dont la cérine. Ces aspects sont également illustrés par le rôle de la nature du support, les propriétés électroniques et morphologiques des NP ainsi que les aspects mécanistiques, principalement dans l'oxydation de CO par l'or à basse température. Dans le cas des autres métaux précieux mono- (Pd par exemple) ou multimétalliques, des études mécanistiques de l'oxydation du glucose d'alcools et d'aldéhydes sont présentées, ainsi que d'autres réactions liées à la dépollution (de NO_x), ou au reformage et à l'isomérisation. Dans ce dernier cas, il est montré également

comment les facteurs électroniques dépendent de la taille et de la forme des particules. Enfin le dernier chapitre est consacré aux concepts plus généraux de la chimie organométallique de surface et insiste sur le rôle des NPMT modifiées par réaction avec des composés organométalliques dont les applications en pétrochimie et chimie fine sont présentées.

Il faut souligner que ce bel ouvrage s'adresse à des chercheurs confirmés, qui trouveront là non seulement les derniers développements des nanoparticules catalytiques ainsi que les concepts qui sous-tendent leur fonctionnement, mais aussi les avancées obtenues dans les très nombreuses réactions catalytiques ayant trait à tous les domaines d'intérêt industriel.

Élisabeth Bordes-Richard



Thermodynamique
Bases et applications (2^e éd.)
Cours et exercices corrigés

Licence, classes prépas, IUT/BTS
J.-N. Foussard, E. Julien et S. Mathé
245 p., 24 €
Dunod, 2010

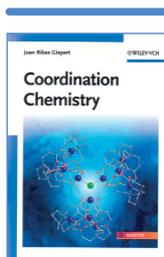
Cet ouvrage intéressant couvre toutes les bases de la thermodynamique, complétées par des exercices adaptés. Pour 95 % de son contenu, il peut être recommandé, et l'on regrette d'autant plus qu'il renferme souvent des imprécisions aussi bien dans l'expression que dans les termes utilisés. C'est ainsi qu'à plusieurs reprises les termes « *isotherme* » et « *monotherme* » sont utilisés l'un pour l'autre (et complétés, sans nécessité ni justification, par le terme « *isotherme* ») ; la combustion dans une bombe calorimétrique est ainsi donnée comme exemple de réaction isochore et isotherme, alors que la combustion, comme chacun le sait, est loin de se dérouler constamment à la température ambiante. Un « *thermostat* » est défini comme une « *réserve d'un liquide chaud maintenu à une température constante* ». Espérons que l'étudiant verra d'autres définitions qui l'empêcheront de retenir qu'un thermostat est nécessairement à la fois « chaud » et rempli de liquide... De même, l'exemple parlant de la « cocotte minute » est introduit de manière ambiguë : après avoir écrit, à juste titre,

« en vase clos, comme dans un autoclave... le liquide ne peut pas bouillir », l'auteur enchaîne en écrivant « c'est sur ce principe que fonctionne la célèbre « cocotte minute ». » Le lecteur comprendra donc que, dans une cocotte minute, l'eau ne peut pas bouillir... sauf s'il fait l'exercice, quarante pages plus loin, pour retrouver des idées correctes. Toujours au niveau des approximations, il est dit que « le moteur électrique » a « un rendement voisin de 100 % ». L'étudiant qui a déjà vu un moteur électrique chauffer, parfois équipé d'un ventilateur et de sécurité thermique, sera plus satisfait si on lui dit la vérité, c'est-à-dire que le plus souvent le rendement atteint ou dépasse 90 %.

Ces approximations se poursuivent jusqu'au dernier chapitre, pourtant refondu, qui intéresse plus directement le chimiste puisqu'il s'intitule « Grands de réaction » (après s'être appelé dans l'édition précédente « Éléments de thermochimie »). On y voit en effet appeler « variables de composition » les quantités de matière (au lieu des proportions relatives des constituants), appliquer le terme de « schéma réactionnel » à une transformation purement physique comme la vaporisation de l'eau, utiliser l'un pour l'autre les termes de « schéma réactionnel » (aujourd'hui réservé pour décrire la réaction à l'échelle moléculaire) et d'« équation bilan » (aujourd'hui appliqué à l'échelle macroscopique), ou encore utiliser sans nécessité le terme de « système chimique fermé », pour dire seulement qu'on ne considèrera que les réactifs et les produits d'une réaction chimique donnée, qui peut en réalité très bien avoir lieu en système ouvert...

Une telle critique ne rend pas compte des 95 % de contenu utile de cet ouvrage, que je confirme, mais je me mets à la place de l'étudiant qu'aucun astérisque ne prévient de l'approche d'un terrain incertain, pourtant peu compatible avec une assimilation agréable et définitive de la thermodynamique, telle que la souhaite tout enseignant.

Françoise Rouquérol



Coordination chemistry

J.R. Gispert
600 p., 59 €
Wiley-VCH, 2008

Joan Ribas Gispert propose un nouveau cours de chimie de coordination dans la série « Master » de Wiley-VCH. Le livre s'adresse à des étudiants qui ont déjà une formation en chimie inorganique et organique, en spectroscopie, chimie quantique et théorie des groupes (doctorants et docteurs – graduate, undergraduate).

Ce gros volume est organisé en quatre parties, dix-sept chapitres et trois appendices : I Structure and bonding (bonding, classification of ligands, stereochemistry and distortions, isomerism, polynucleating ligands, metal-metal bonds and clusters, thermodynamic) ; II Electronic properties (crystal-field and spin-orbit coupling, electronic spectroscopy, molecular magnetism, electron paramagnetic resonance) ; III Electron transfer (redox mechanisms, mixed valence compounds) ; IV New trends (supramolecular chemistry, photochemistry and photophysics, crystal engineering and metal-organic frameworks, bio-coordination chemistry and life). Les trois appendices comportent les diagrammes de Tanabe-Sugano, les définitions et unités en magnétisme moléculaire et les expressions de susceptibilités magnétiques de quelques complexes dinucléaires, ce qui traduit les activités de recherche de l'auteur en magnétisme moléculaire.

Notre collègue s'appuie sur trente ans d'expérience d'enseignement de la chimie de coordination à l'Université de Barcelone. Le livre est d'ailleurs une adaptation et une révision de son

cours paru en 2000 aux Éditions Omega-Universitat de Barcelona. Il aborde, de manière relativement brève, les aspects traditionnels qui ont structuré l'enseignement de la discipline depuis de nombreuses années et que l'on peut trouver par ailleurs. Il consacre *a contrario* des développements plus importants à des aspects apparus plus récemment. Ainsi, la chimie supramoléculaire, la chimie bio-inorganique, la photochimie et l'ingénierie cristalline des éléments de transition, où les progrès ont été rapides et qui ne sont pas, ou peu, traités par ailleurs, bénéficient de chapitres à part entière. Il en va de même des transferts d'électrons, des mécanismes redox et des composés à valence mixte ou du magnétisme moléculaire. L'auteur s'efforce donc de combler des lacunes des manuels aujourd'hui accessibles au niveau considéré, en limitant ses développements pour garder un volume raisonnable.

Le traitement de la matière est plutôt descriptive, claire, avec de nombreuses figures, et évite de longues démonstrations mathématiques.

L'auteur ne craint pas de ponctuer son exposé de résumés ou d'encadrés avec les résultats importants, au risque d'une trop grande simplification. Quand les développements deviennent plus complexes, il renvoie systématiquement le lecteur curieux ou qui reste sur sa faim, soit à des textes classiques, soit à la littérature primaire et à des revues relativement récentes. Ces renvois sont particulièrement abondants pour les chapitres correspondant aux nouvelles tendances.

Alors que la sixième édition du livre de chevet du chimiste inorganicien (*Advanced inorganic chemistry* de F.A. Cotton *et coll.*) remonte maintenant à plus de vingt ans, le livre de Joan Ribas rajeunit donc le contenu de l'enseignement de chimie de coordination et permet à l'étudiant de satisfaire sa curiosité, avec des ouvertures sur la chimie qui se fait. Ainsi complété, l'ouvrage peut donc figurer en bonne place dans la bibliothèque de l'honnête chimiste du XXI^e siècle.

Michel Verdaguer

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

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



N° 923 (avril 2010)

- Au fil des réformes, par le Bureau national.
- Un voyage sur le thème de l'énergie, par B. Posseme.
- Histoire de la chimie : utilisation pour l'enseignement au lycée, par J.-F. Le Maréchal.
- Histoire de la chimie, par J.-F. Le Maréchal, H. Bastard, M.-C. Dubief et S. Maret.
- L'aventure humaine de la science, par J. Rosmorduc.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr>