

Livres



La chimie verte

P. Colonna (coord.)
Ouvrage collectif (54 auteurs)
560 p., 120 €
Tec & Doc, Lavoisier, 2005

La prise de conscience de la nécessité d'un développement durable pour les activités liées à la chimie a commencé en 1987 avec le rapport Brundtland à l'ONU, suivie par la réflexion de l'Agence pour la protection de l'environnement aux États-Unis qui a lancé le mouvement pour une chimie verte avec ses douze commandements. Sous le vocable chimie verte, on a vu assez rapidement se développer deux conceptions : celle, très générale, qui prend en compte l'ensemble des voies et moyens pour rendre les activités liées à la chimie compatibles avec l'environnement (économie d'atomes, d'énergie, diminution des rejets de gaz à effet de serre, miniaturisation des procédés, etc.), ces approches étant valables pour toutes les matières premières dont bien entendu les matières premières fossiles. La seconde conception se base aussi sur la nécessité de diminuer les gaz à effet de serre mais considère l'inévitable diminution des matières fossiles à moyen terme, et propose une chimie du futur qui serait basée sur l'utilisation des substances renouvelables. La démarche qui a conduit à ce livre s'inscrit dans la seconde conception et on peut le considérer comme un traité de chimie sur les substances naturelles, en 17 chapitres. L'introduction nous rappelle que la diminution des ressources fossiles n'est pas le seul moteur de développement de la chimie des ressources naturelles : la notion d'écobilan, le contrôle des émissions de CO₂, la biodégradabilité, permettent de prévoir des développements à court terme pour des usages non alimentaires de la biomasse.

Un grand intérêt de ce livre est son caractère pluridisciplinaire : certains chapitres sont à caractère stratégique ou économique – c'est le cas de celui qui traite de la disponibilité des terres agricoles françaises pour les usages énergétiques, de celui sur le rôle de l'agriculture et des forêts dans l'effet de

serre, ou de celui qui présente l'analyse économique des filières biocarburants. D'autres chapitres sont consacrés aux possibilités de transformation en synthons, par voie chimique ou enzymatique, des matières premières telles que les composés lignocellulosiques. On aborde aussi les questions de génie génétique pour la modification des amidons, des plantes oléagineuses et des lignines. Les transformations chimiques sont aussi abordées par grandes familles et le lecteur dispose de bonnes mises au point sur la chimie des corps gras et des sucres. Un très intéressant article est consacré à l'obtention des arômes par voies biotechnologiques à l'aide d'un champignon filamenteux agissant sur les composés féruloïlés. Deux chapitres du livre sont dédiés aux biocarburants. L'un compare les possibilités de production de l'éthanol à partir de trois matières premières (l'amidon, le saccharose et les produits lignocellulosiques), l'autre a un caractère plus technico-économique sur les filières éthanol, éther tertio butylique et esters méthyliques des acides gras : le renouveau des fibres végétales fait l'objet d'un chapitre intéressant pour les lecteurs concernés par les matériaux composites. Un chapitre traite de manière très complète des possibilités de l'amidon, seul ou associé à d'autres polymères ; un autre est consacré aux matériaux dérivés des protéines. La partie sur le caoutchouc est très intéressante car abordée sous l'angle de la variabilité des propriétés.

Les biopolymères amphiphiles sont traités sous l'angle de leurs propriétés tensioactives. On remarque que les polymères dérivés de la cellulose ne sont pas discutés ici mais ils font l'objet d'ouvrages par ailleurs.

Le livre couvre un large domaine, les références sont nombreuses et récentes ; on pourrait lui reprocher d'être plus un ensemble d'articles de très bon niveau qu'un livre structuré avec un fil directeur, mais cela n'enlève rien à son intérêt.

Cet ouvrage est vraiment indispensable pour ceux qui seront appelés à faire un enseignement sur la chimie des substances renouvelables. Il sera aussi très utile aux personnes qui cherchent à apprécier à quelle échéance et dans quels domaines industriels les matières premières fossiles céderont la place à la biomasse. Enfin, il sera sans doute un compagnon nécessaire à toutes les équipes qui s'engagent dans les projets de chimie pour un développement durable.

Bernard Sillion



Les déchets nucléaires. Quel avenir ?

S. Gin
Préface de R. Guillaumont
195 p., 20 €
Dunod UniverSciences, 2006

C'est un livre d'actualité, paru en 2006, année du rendez-vous fixé par la loi « Bataille » de 1991 pour l'examen des travaux entrepris pour éclairer le débat du Parlement sur les solutions possibles de gestion des déchets nucléaires. La nouvelle loi adoptée prolonge celle de 91. Le stockage géologique profond y étant considéré comme la voie de référence pour la gestion définitive des déchets à vie longue, 2015 étant retenue pour la demande de licence d'exploitation d'un stockage, les travaux de recherche se poursuivent donc. Ce livre s'inscrit en conséquence dans le flux des rapports d'étape, plus précisément dans celui des évaluations aussi rigoureuses que possible des résultats obtenus.

Le titre semble un peu trop général. Le cœur de l'ouvrage traite des déchets nucléaires vitrifiés, issus du retraitement des combustibles usés extraits des centrales nucléaires, déchets de haute activité et à vie longue qui portent sous un faible volume (relativement) l'essentiel de l'activité à gérer (95 %). Mais d'autres, moins actifs mais plus volumineux et surtout plus divers, posent d'autres problèmes de gestion et ne sont guère plus qu'évoqués dans l'ouvrage. Cette remarque faite, il n'en reste pas moins que les déchets vitrifiés sont replacés dans le contexte général de la gestion et que leur importance dans le choix des solutions de stockage mérite bien l'ampleur des développements que l'auteur leur accorde.

Rapport d'étape certainement, mais surtout pas destiné à la seule communauté scientifique ou au seul monde du nucléaire. L'auteur a destiné son livre à un large public désireux de comprendre les enjeux de la gestion des déchets nucléaires. En présentant les données sur les déchets, en exposant les principaux problèmes, les solutions trouvées, les certitudes scientifiques, mais aussi les incertitudes restantes, il entend aider le lecteur à se construire un avis éclairé sur les choix qui devront

être faits en matière de politique énergétique. Exercice redoutable qui oblige à bannir du langage tout un appareil de formulations scientifiques qui est, pour le profane, plus argument d'autorité qu'explication convaincante. Pour le réussir, il faut certes maîtriser son sujet, mais aussi être capable de construire un exposé aussi précis que possible, toujours à la portée du lecteur. Il faut dire que là, l'exercice est particulièrement réussi.

Un bon quart de l'ouvrage donne les éléments de base sur l'atome, la radioactivité, l'interaction des rayonnements avec la matière, en insistant sur les effets sur la matière vivante et la santé humaine. La présentation du cycle du combustible nucléaire, la définition des déchets et leur évaluation qualitative et quantitative précisent la place des déchets à vie longue, surtout ceux de haute activité, qui seront l'essentiel du reste du livre.

La panoplie des traitements des déchets à vie longue, la vitrification (surtout), l'enrobage dans le bitume ou la cimentation (l'auteur ajoute le compactage, qui me semble plus une méthode de réduction de volume, certes très utile et économiquement avantageuse, qu'une méthode d'isolement des déchets), aboutit à la présentation de deux solutions de gestion : l'entreposage de longue durée et le stockage géologique. La discussion de ces deux solutions est certainement un peu courte. La première, certes, ne pose guère de problèmes scientifiques, mais surtout économiques ou éthiques (que peut-on dire de l'exercice effectif de la responsabilité des gestionnaires dans un contexte politique, social, environnemental, totalement indéterminé, même à moyen terme ?). La seconde par son caractère définitif (même avec une phase de réversibilité nécessairement limitée) pose le problème des comportements à très long terme (quelques centaines de milliers d'années ou plus) dans un milieu géologique, comportement des déchets et celui du milieu ; il implique aussi de démontrer que l'impact sur les populations et l'environnement reste compatible sur ces longues périodes avec les exigences de sûreté. Il y a dans la problématique du stockage une richesse de questionnements scientifiques pluridisciplinaires qui mériterait un livre. On ne saurait cependant reprocher à l'auteur de n'avoir fait qu'un livre au lieu de deux. Le comportement à long terme des verres nucléaires est bien le noyau dur du livre. C'est notamment le fruit du travail de l'auteur et de son équipe

pendant ces quinze dernières années. Connaissance du verre, des mécanismes d'altération, évaluation des capacités de confinement du verre au cours du temps, l'exposé est un modèle de rigueur et de simplicité. L'exigence de bien spécifier les incertitudes encore présentes dans les mécanismes d'altération, les vitesses de libération et de diffusion des radioéléments contenus dans le verre, de montrer comment ces incertitudes peuvent se propager dans l'évaluation de l'impact à long terme du stockage sur la biosphère, autorise seule leur prise en compte dans les modèles prédictifs de l'altération du verre, de la migration de radioéléments et de l'impact sur l'homme et l'environnement. Les modèles étant le seul moyen de parler raisonnablement de phénomènes qui par leur durée échappent à l'observation directe, il importe en effet que les phénomènes qu'ils modélisent soient recensés de façon aussi exhaustive que possible et que les données de base soient introduites avec leur domaine de certitude. Cette partie du livre est certainement celle qui apporte le plus à la réflexion du lecteur.

L'auteur livre ses réflexions finales sur la portée sociale et morale des travaux effectués. Chacun, d'accord ou non, reconnaîtra qu'elles se fondent sur une pratique qui allie rigueur scientifique et sens de la responsabilité. Le tout est écrit dans un style limpide, loin du jargon scientifique. On lit de la première à la dernière page sans avoir envie de poser le livre. *In cauda venenum*, il semble qu'il y ait un oubli fâcheux dans la bibliographie : l'auteur et Isabelle Ribet ont écrit un excellent article, « Comportement à long terme des verres nucléaires de type R7T7 », dans le numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, « Sciences chimiques et déchets radioactifs » (n° 285-286, avril-mai 2005). Il se situait dans un ensemble qui peut intéresser le lecteur avide d'élargir ses connaissances.

Pierre Vermeulin



**Chimie organique
Stéréochimie, entités réactives
et réactions**

R. Milcent
832 p., 64 €
EDP Sciences, 2007

Voici un nouveau livre de chimie organique qui a pour objectif de servir de « guide » à l'apprentissage de cette discipline. Les deux premières parties traitent des molécules et des entités réactives, et une autre fait une large place à la description des mécanismes réactionnels.

La première partie est essentielle bien que peu passionnante à lire de manière linéaire, l'auteur ayant jugé pertinent de ne pas traiter les méthodes physico-chimiques modernes, suggérant aux étudiants de se reporter aux livres spécialisés. Le chapitre 2 est donc limité à l'utilisation de l'analyse élémentaire pondérale et quantitative pour déterminer la formule brute, un court commentaire étant dédié à la spectrométrie de masse. Le chapitre 4, « stéréoisoméris-téréochimie », le plus réussi de cet ouvrage grâce au soin apporté par l'auteur aux diverses représentations et aux très nombreuses figures en couleur permettant de visualiser les différentes structures, sera utile pour un étudiant débutant. Les exemples y sont judicieusement choisis ; cependant, les avancées récentes de la chiralité dans la catalyse, un domaine en pleine évolution : chiralité des phosphines, atropisomérisation (BINAP, Noyori, prix Nobel de chimie 2001), ne sont pas ou peu traitées. Il y manque, à destination des étudiants, une définition claire de la synthèse asymétrique, basée sur l'utilisation d'un auxiliaire chiral présent sur le substrat de départ (synthèse diastéréoselective). La constante du pouvoir rotatoire est exprimée par convention sans unité et non le degré comme indiqué dans ce livre.

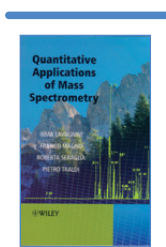
Dans la seconde partie, l'auteur passe en revue les divers grands mécanismes pour y faire entrer en 526 pages (!!) tout ce dont un étudiant a besoin dans cette discipline : réactions de substitution, d'addition sur les systèmes insaturés, réactions d'élimination, oxydations, réductions et réarrangements. Les mécanismes sont à chaque fois clairement présentés et accompagnés d'exemples intéressants, mais le plus souvent très traditionnels. Les nombreuses réactions et concepts livrés à l'étudiant sont associés généralement à leurs inventeurs, comme par exemple le doublement de racémique (Pasteur), la préparation d'ammonium quaternaires (Menchoutkine), les réactions de substitution électrophile alkylation-acylation (Friedel-Craft), chlorométhylations (Blanc-Quelet), etc. Il est dommage, lors de la description des propriétés des éthers couronnes, que les noms de Lehn, Pedersen et Cram (Nobel de chimie

en 1987) ne soient pas cités ! Au chapitre de l'hydrogénation énantiosélective, les géniaux découvreurs : Knowles, Kagan et Noyori, sont également absents.

L'explosion des connaissances au cours de ces vingt dernières années n'a pas épargné la chimie organique. L'auteur y fait parfois référence par quelques citations avec la réaction de Sharpless et la métathèse des oléfines. Cet ouvrage, pourtant imposant, aurait mérité l'insertion de quelques réactions utiles et utilisées en synthèse organique moderne. À titre d'exemples au chapitre des réactions radicalaires, les contributions de Barton-McCombie avaient certainement leur place ; les réactions d'oléfination sont illustrées par la seule réaction de Wittig, les réactions d'oléfination de Peterson et Julia-Lythgoe auraient mérité également d'être traitées. Au chapitre des réactions de substitution, la réaction de Mistunobu avait également sa place compte tenu de son utilisation synthétique. La réaction Wurtz-Grignard par catalyse avec le cobalt, citée dans ce livre, n'a qu'un intérêt historique alors que les réactions de couplage métallo-catalysées, très explorées en recherche et dans l'industrie, sont totalement ignorées.

Cet ouvrage rassemble un très grand nombre de réactions pour la plupart utiles à un étudiant désirant préparer un concours (PCEM par exemple). Il aurait mérité cependant d'être dépoussiéré de vieilles réactions pour être plus attractif et attirer le jeune étudiant de licence vers cette discipline parfois ardue.

Jean-Pierre Genet



Quantitative applications of mass spectrometry

I. Lavagnini, F. Magno, R. Seraglia, P. Traldi

152 p., 30 €
Wiley, 2006

Le choix d'une méthode de dosage, les protocoles opératoires, le traitement et la validation des données sont des préoccupations primordiales pour tous les laboratoires utilisant la spectrométrie de masse. Malgré cela, les livres uniquement consacrés aux dosages quantitatifs par spectrométrie

de masse sont rares, et le titre de l'ouvrage dû à quatre auteurs italiens, de deux laboratoires universitaires de Padoue, attire facilement le regard.

Ce texte très court ne comporte que quatre chapitres. Le premier est un survol général des appareillages en spectrométrie de masse, qui n'aborde aucune question sur leur utilisation en analyse quantitative. Le second (avec seulement deux références, dont une datant de 1974) s'intitule « Comment concevoir une analyse quantitative ». Il traite correctement le problème posé et s'accorde avec le titre, mais il aurait mérité un plus long développement, ne faisant que survoler de manière très générale les principales méthodes de dosage : étalonnages externe et interne, méthode des ajouts dosés. Le troisième chapitre (la moitié du texte), intitulé « Comment améliorer la spécificité », constitue le cœur de l'ouvrage. Il décrit les raisons orientant l'analyste vers des méthodes séparatives en phases gazeuse (GC-MS) ou liquide (LC-MS) en fonction des propriétés physico-chimiques des échantillons. Deux exemples illustrent ces propos : l'analyse des polychlorodibenzodioxines et des polychlorodibenzofuranes par différentes techniques de GC-MS (MS à haute résolution, sous ionisation chimique négative...), et l'analyse d'un polypeptide, la substance P, par MALDI MS. Cette partie est instructive et illustre bien la méthodologie adaptée aux analyses quantitatives. Le quatrième chapitre, intitulé « Quelques réflexions sur le calibrage et l'analyse des données », examine ces sujets d'un point de vue purement mathématique, en présentant une série d'équations pour les cas expérimentaux où la courbe d'étalonnage n'est plus une simple droite. Ce chapitre est un peu rude pour qui n'est pas un statisticien chevronné, heureusement illustré par un exemple concret plus facile d'approche (la détermination par GC-MS du chloroforme dans une eau de surface).

De part sa concision, l'ouvrage laisse de côté beaucoup d'aspects importants en analyse quantitative. Il apparaît plus comme le recueil de discussions entre universitaires, pouvant résulter d'une série de séminaires, que comme un ouvrage de fond. Cependant, vu le manque notable de documentation actuellement disponible sur les questions de l'analyse quantitative par spectrométrie de masse, ce petit mémo donne quelques motifs utiles de réflexion.

Patrick Arpino



Henri Sainte-Claire Deville Chimie, recherche et industrie

C. Paquot

225 p., 29 €

Vuibert et Institut pour l'Histoire de l'Aluminium, 2005

Catherine Paquot a extrait de sa thèse un ouvrage de dimension modeste qui nous fait connaître l'un des grands chimistes du XIX^e siècle trop méconnu. Il est probable que son opposition constante à la théorie atomique, d'une part, et la prévalence de la chimie organique à son époque, de l'autre, n'ont fait retenir d'Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) que sa contribution à l'obtention d'aluminium pur, vite dépassée par de nouveaux procédés électrolytiques, et bien qu'il n'ait publié qu'une dizaine d'articles sur ce sujet en 1854-1855 et 1859.

L'ouvrage est préfacé par l'historien Alain Plessis et postfacé par Ivan Grinberg, secrétaire général de l'Institut pour l'Histoire de l'Aluminium, et par Jean Plateau, ancien directeur du Centre de recherches de Voreppe (Pechiney). L'auteur a su replacer les travaux d'Henri Sainte-Claire Deville dans l'histoire générale des sciences et des techniques ainsi que dans celle de l'enseignement supérieur.

Il se compose de treize chapitres, augmentés d'un tableau chronologique détaillé, d'une bibliographie très complète des œuvres du chimiste, entre 1839 et 1880, et des ouvrages et articles parus sur lui. Enfin, un index des noms propres constitue un instrument de consultation intéressant. Des illustrations inédites et provenant de sources variées agrémentent l'ouvrage.

Dans un premier chapitre, renseignée par des archives familiales, elle nous apprend que Deville est né d'une famille paternelle originaire du Périgord, installée depuis trois générations aux Antilles. On le suit dans sa formation à Paris et ses premiers travaux sur l'essence de térébenthine, compagnon de Cahours et de Gerhardt. Docteur en chimie en 1841 et en médecine en 1843, il est l'un des pionniers de l'organisation d'un enseignement supérieur en province,

nommé professeur et doyen à Besançon à 27 ans. La ville le charge également du contrôle des eaux potables, pour lequel il élabore une méthode générale d'analyse chimique. Appuyé par Dumas, il s'installe à l'École Normale Supérieure en 1851 : c'est là qu'en 1854 il obtient l'aluminium. Encouragé et soutenu par l'ensemble des chimistes français et par le pouvoir, il entreprend des expériences à l'échelle semi-industrielle. Dans le chapitre 4, l'auteur rend compte avec finesse des interactions qui concourent à donner au travail de Deville une grande visibilité, lui assurent les moyens de poursuivre ses perfectionnements et un véritable développement industriel. Deville étend ses recherches au silicium, au bore, au magnésium et à l'obtention d'espèces minérales artificielles. Elle replace avec clarté ses travaux dans ceux de ses prédécesseurs et dans les préoccupations industrielles de son époque. Lors de l'Exposition universelle de 1867, le Laboratoire de chimie de l'École Normale produit des expériences sur les pétroles, prémices pour Deville d'une autre aventure industrielle. Des données bien choisies éclairent le lecteur sur la valorisation et l'intérêt économique des recherches de Deville qui n'hésite pas à installer des fours et gazomètres de grande dimension dans son laboratoire. Les quantités produites et exposées sont très surprenantes pour les chercheurs d'aujourd'hui, enclins à la miniaturisation, et laissent aux industriels le soin d'adapter leurs productions à une échelle plus convenable aux applications. Dès 1854, avec Debray, Deville s'emploie à séparer les métaux de la mine du platine ; ce nouveau sujet va l'occuper jusqu'à la fin et l'engager en 1868 dans une commission française puis internationale, chargée d'indiquer les moyens de réaliser des étalons du mètre. L'auteur nous conte avec détails et précision les avatars de cette commission, le travail métallurgique et analytique de Deville pour obtenir l'alliage qui convient, et les difficultés relationnelles qui se développent entre ses membres. C'est l'occasion de nous faire entrer dans une correspondance extrêmement vivante entre Deville et le chimiste belge Stas, dont on se régale. Dans le chapitre 8, l'auteur rapporte les travaux de Deville sur la décomposition des corps par la chaleur (dispositifs, choix des systèmes), résultats qu'il expose devant la Société chimique de Paris en 1864.

C'est la part la plus durable et la plus originale de ses recherches, bien que l'on n'ait pas encore accès au champ des hautes températures. L'auteur n'omet pas de présenter les collaborateurs qui, autour de ce chef d'école, ont ainsi contribué à la naissance de la chimie physique. Elle expose aussi les débats qui divisent les chimistes et dans lesquels Deville s'est très nettement positionné en militant, comme équivalentiste et comme énergétiste. Il était proche de Pasteur. Au cœur d'une tension permanente et toujours actuelle, et bien qu'il ait attiré de nombreux auditeurs à ses cours, l'administration lui a reproché son attachement aux travaux de recherche. Il est l'un des fondateurs de l'École pratique des hautes études. Enfin, Mme Paquot démontre que la place conservée par la chimie française après 1860 doit beaucoup à la notoriété nationale et internationale de Deville, que les historiens ont eu tendance à oublier devant l'essor subséquent de la chimie organique. C'est donc un ouvrage très important qu'elle nous propose sur la biographie d'un grand chimiste et chef d'école, dont nous recommandons d'autant plus vivement la lecture que son style est aisé et son volume raisonnable.

Josette Fournier



Petite géométrie des parfums

B. Proust

127 p., 15 €

Collection Science ouverte, Seuil, 2006

Ce livre peut se lire comme un recueil de nouvelles sur le thème de l'olfaction. En douze chapitres, il aborde tour à tour des aspects aussi variés que la physiologie, la chimie organique, la parfumerie, les arômes alimentaires, le mysticisme, l'histoire, le marketing, le comportement et même la sexualité, toujours traités pour leur relation avec l'olfaction, le cinquième de nos sens et le plus mystérieux. Ce passage en revue très complet des principaux aspects du sujet est le réel atout de cet ouvrage. L'auteur s'exprime dans un langage clair avec une très grande culture du domaine, incluant des connaissances très actuelles.

Cette clarté et cette érudition font de cet ouvrage un livre destiné à un vaste public ayant quelque intérêt pour les sciences, ainsi qu'aux lycéens et étudiants des filières scientifiques.

Le souci de clarté a cependant amené parfois l'auteur à trop de simplifications, voire certaines omissions. C'est l'impression qui est laissée par la grande importance accordée dans le discours aux effets stériques dans la perception des odorants, au détriment parfois de la polarité et des interactions entre groupes fonctionnels. On peut aussi regretter le choix des modèles moléculaires et de leur impression en nuances de gris, ce qui accroît encore la simplification en rendant difficile l'appréciation même des différences structurales qu'ils sont sensés illustrer. La manipulation de certaines notions scientifiques ou techniques laisse également parfois un sentiment de confusion. C'est le cas par exemple de la définition des méthodes d'analyse de l'espace de tête (« headspace »), de l'utilisation du terme arôme pour désigner l'odeur ou de l'explication de la préparation d'huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau, où sont exprimées des propriétés en relation avec la distillation azéotropique.

On s'étonne finalement du choix du titre, « Petite géométrie des parfums », alors que le parfum n'occupe que quelques chapitres de l'ouvrage. Les termes d'« odorants » ou de « senteurs » auraient peut-être pu y trouver leur place.

Malgré ces petites critiques, ce livre reste un ouvrage de qualité, bien documenté et écrit dans un style très agréable, avec parfois même une dose d'humour, qui font de lui un point de départ très utile à qui s'intéresse à l'olfaction et à la chimie des arômes et parfums.

Sylvain Antoniotti et Xavier Fernandez

À signaler



De la science aux fourneaux

H. This

25 €

Belin, Pour la Science, 2007