

N° 452 - JUIN 2020

l'actualité chimique

LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**COUPLAGE FORT
LUMIÈRE MATIÈRE**

**MATIÈRE
ORGANIQUE
EXTRATERRESTRE**

**CONSTRUIRE
UN COLORIMÈTRE**

Please join us in congratulating Chemistry Europe Fellows Class 2018/ 2019

Chemistry Europe – a partnership of 16 European chemical societies – established this fellowship to honor extraordinary contributions.



Ana C. Albéniz



Annette
Beck-Sickinger



Mário N. d. M. S.
Berberan E Santos



Matthias Bickelhaupt



Silvia Bordiga



Uwe T. Bornscheuer



Anthony J. Burke



Gilberte Chambaud



Benoît Champagne



Iris Cornet



Pier G. Cozzi



Bas de Bruin



Gianluca Farinola



Ivana Fleischer



Katharina Fromm



Karl Gademann



Piet Herdewijn



Nicola Hüsing



Lene Hviid



Ferenc Joó



Karl Anker Jørgensen



Burkhard König



Martin Kotora



Ronald Micura



Viktor Milata



Jean-François
Nierengarten



Marcin Opałto



Pedro J. Pérez



Amélia P. Rauter



Vladimír Šindelář



Agneta Sjögren



Matthieu Sollogoub



Peter Somfai



Sir J. Fraser Stoddart



Nikos Tagmatarchis



Tomás Torres



Anna Trzeciak

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

Abonnements : Martine Maman

Webmestre : Pierre Miquel

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, J.-M. Campagne, P. Colombar, P. Dauban, C. de Novion, K. Fajerberg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier, T. Hamaide, A. Hervé, C. Houée-Levin, F. Launay, J. Livage, E. Marceau, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, S. Tencé, 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
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, fortinprimerie@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 2020 – Tous droits de reproduction réservés

Dépôt légal : juin 2020

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.



La chimie confinée ?

Au moment où ce numéro sortira, nous serons peut-être presque tous déconfinés, c'est du moins ce que nous souhaitons. Dans le mot confinement il y a « fin » !

Depuis mi-mars, nous traversons une période éprouvante et pourtant, l'activité de recherche s'est accrue dans les domaines de l'épidémiologie, la virologie, la modélisation, l'imagerie, les systèmes respiratoires, l'infectiologie, les vaccins... Et la chimie a été très présente. Il suffit de parcourir tous les articles en open access grâce à l'initiative commune des éditeurs scientifiques mondiaux pour le vérifier. Modestement, *L'Actualité Chimique* a aussi donné accès aux articles publiés en ligne et la Société Chimique de France a consacré sur son site une rubrique « actus Covid-19 » relayant les initiatives de tous ceux qui nous ont informés de leurs résultats, conférences, livres, vidéos...

Cette activité scientifique mondiale inhabituelle a permis d'avancer, de sauver des vies. Pour qu'elle soit productive, les États, les pouvoirs publics, les institutions, les industriels, les fondations, ont soutenu financièrement les initiatives.

L'enseignement est moins tarifié et pourtant

Le monde de l'enseignement a été mis à rude épreuve, qu'il s'agisse des enseignants ou des élèves, lycéens, étudiants, doctorants. Collectivement, ils ont innové et surmonté les difficultés, et nous espérons que la rentrée sera un beau moment de retrouvailles avec des milliers d'anecdotes à partager. Elles auront façonné la transmission et l'acquisition de connaissances.

(1) www.nature.com/articles/d41586-020-01235-6

Dans son « à propos », Hervé This soulève une nécessaire rénovation des études supérieures. Cette question fait écho aux interrogations des professeurs de chimie en classes préparatoires : ils tirent une sonnette d'alarme, constatant cette année que le poids de la chimie dans les concours d'admission à l'École polytechnique et à l'École centrale diminue, alors que les professeurs d'université déplorent la décroissance du nombre d'heures accordées à la chimie. N'y a-t-il pas là comme un défaut ? Le numéro de *Nature Index* du 29 avril 2020⁽¹⁾ consacré à « The rising stars in chemistry » et « Ten countries with high performing hubs of natural sciences » donne un aperçu du poids de la chimie dans les grands pays : la Chine en tête et la France, sixième. Ça fait réfléchir.

Un numéro diversifié, joyeux et positif

Merci à nos auteurs. Leur diversité est riche en personnalités, domaines de recherche et disciplines. Au fil des pages, vous retrouverez l'étymologie avec Pierre Avenas, la polémique autour des fongicides avec Agnès Jacquesy et Claude Monneret, les promesses des états hybrides lumière matière avec Thomas Ebbesen, la lutte contre le dopage avec Patrick Arpino, la construction d'un colorimètre par Jérôme Randon, et l'apport de la RPE à la connaissance de la matière extraterrestre avec Didier Gourier et Frances Westall.

Les chimistes ont été confinés mais la chimie ne le sera jamais, au sens « enfermée par des limites ».

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

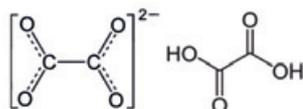
ÉDITORIAL	1
La chimie confinée ?, par P. Pineau	1
CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE	3
À propos d'oxalates, par P. Avenas	3
À PROPOS DE	4
Les SDHI, des fongicides sources de polémique, par R.A. Jacquesy et C. Monneret	4
Profiter des temps confinés pour prévoir une rénovation des études supérieures, par H. This	7
RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT	13
Le potentiel des états hybrides lumière-matière, par T.W. Ebbesen	13
L'affaire Balco, ou quand le couplage LC/MS s'impose dans le contrôle antidopage, par P. Arpino	17
Redox anionique pour les batteries à haute énergie : défis et perspectives, par G. Assat	21
<i>Principes et substances actifs</i>	
Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et nouvelles substances actives phytopharmaceutiques, par J. Fournier et J.-M. Paris	27
ENSEIGNEMENT ET FORMATION	29
Construire un colorimètre et évaluer l'incertitude des méthodes de dosage par étalonnage, par J. Randon	29
HISTOIRE DE LA CHIMIE	35
La prévision de l'acte chimique : de l'affinité aux chaleurs de réaction, par A. Dumon	35
EN BREF	40
LIVRES ET MÉDIAS	43
AGENDA	45
ACTUALITÉS DE LA SCF	46
UN POINT SUR	51
Fiche n° 77 : La RPE pour révéler la matière organique extraterrestre tombée sur Terre il y a plus de 3 milliards d'années, par D. Gourier et F. Westall	51



Couverture :
© NASA

À propos d'oxalates

Un oxalate est un sel ou un ester de l'acide oxalique, dont le nom vient, par le latin, du grec *oxalis*, « oseille », lui-même dérivé de *oxus*, « acide ». Il y a donc une sorte de pléonasme étymologique dans la locution *acide oxalique*, moins visible toutefois que dans *acide acétique*.



Ion oxalate ($C_2O_4^{2-}$) et acide oxalique ($H_2C_2O_4$).

Nous allons voir que les relations entre les mots *acide*, *oseille* et *oxalique* sont assez compliquées, et tout d'abord, de quelle oseille parle-t-on ?

La grande oseille du jardin et de la cuisine

L'oseille bien connue est la plante potagère à larges feuilles qui donne à la soupe de légumes une saveur acidulée. Il en existe plusieurs espèces, cultivées ou sauvages, nommées en grec *lapathon* (nom lié peut-être à certaines vertus médicinales) par Théophraste, puis par Dioscoride, qui en décrivait quatre espèces, dont une appelée aussi *oxalis* à cause de sa saveur aigrelette. En latin, ces plantes se nommaient, comme en grec, *lapathum*, ou parfois *oxalis*, mais plus souvent *rumex*, un

nom relié peut-être à celui de la *rue* (plante appelée *ruta* en latin). Linné a créé le nom de genre *Rumex* en 1753, dont on connaît environ 150 espèces aujourd'hui, parmi lesquelles se trouvent les oseilles, comme la *grande oseille* (*Rumex acetosa*), qui est l'oseille commune cultivée, et la *petite oseille* (*Rumex acetosella*), qui est sauvage. Et ce genre *Rumex* comporte aussi des plantes proches des oseilles, les *patiences* (nom dérivé de *lapathum* par le bas latin *lapatium*, compris comme *la pation*, d'où par étymologie populaire, *patience*), telles que la *patience des moines* (*Rumex patientia*), cultivée sous le nom d'*oseille-épinard*.



Grande oseille (*Rumex acetosa*). En latin, *rumex* désigne aussi un dard, car sa forme rappelle celle des feuilles de cette oseille.

L'oseille, connue pour son acidité, se nommait en bas latin *acetosa* (aigre), resté tel quel en italien, ou encore *acidula* (acidulée), d'où vient en français *oseille*, en passant par *osile* (milieu XIII^e siècle), *ozeille* (fin XIV^e siècle), mais sous l'influence déterminante de *oxalis*. En espagnol, *acedera*, « oseille », vient du latin *acetaria*, « légume en salade », de *acetum*, « vinaigre ». Le nom de l'oseille en allemand est *Sauerampfer*, de *sauer*, « acide », et *Ampfer* (signifiant « amer et acide »), désignant toute plante du genre *Rumex* (oseilles et patiences). Enfin, en anglais, le nom de l'oseille est *sorrel*, de l'ancien français *sorele*, *surele*, de l'adjectif *sur*, « acide », d'où aussi en français, *surelle*, le nom d'une autre oseille.

La petite oseille des montagnes



Oxalis acetosella

Oxalis acetosella.
Wikipédia, licence cc-by-sa-3.0, Chrizz.

Il existe en effet une plante très différente des précédentes, dont les feuilles en forme de trèfle ont pourtant le goût acidulé de l'oseille comestible. Pour cette raison, Linné, a créé en 1753 le genre *Oxalis* (avec aujourd'hui 530 espèces !) pour cette plante, appelée couramment *oxalis* ou *oxalis petite oseille*. Les Anciens la classaient parmi les trèfles, mais avaient remarqué son acidité puisque Pline l'Ancien lui donnait le nom grec *oxys*. Son nom en allemand est *Sauerklee*, c'est-à-dire « trèfle acide ». En français, on la nomme aussi *trèfle aigre*, ou *surelle*, déjà mentionné, et en anglais, *wood sorrel*.

Du sel d'oseille à l'acide oxalique

Dès 1745, un botaniste et physicien hollandais a extrait un certain sel de l'oseille du jardin, puis en 1773, le chimiste français Savary a publié une étude sur un sel dit « essentiel » tiré de l'*Oxalis acetosella* et provenant de Suisse et d'Allemagne. On sait maintenant que ces sels étaient des oxalates, et depuis cette époque en effet, on trouve dans les drogueries un produit appelé *sel d'oseille*, utilisé communément pour éliminer la rouille, décolorer, détacher, détartrer... et qui est aujourd'hui de l'acide oxalique di-hydraté, obtenu par synthèse.



Le sel d'oseille.

C'est à partir de ces travaux sur le sel d'oseille que le chimiste français Guyton de Morveau a créé en 1782 le nom de l'acide *oxalin*, d'où dans *la Nomenclature* en 1787, les termes actuels *acide oxalique* et *oxalate*, qui en définitive sont formés sur le nom de genre *Oxalis*. Les noms des oseilles varient en Europe, mais les termes chimiques sont voisins : *oxalate* en français et anglais, *Oxalate* en allemand, *oxalato* en espagnol.

Épilogue

Les oxalates sont abondants aussi dans d'autres plantes que les oseilles, dans les épinards par exemple. On sait que le fer dans les épinards est une réputation usurpée, alors que l'oxalate dans les épinards serait un propos légitime, mais là, c'est l'oseille qui a capté la réputation !

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

*pier.avenas@orange.fr

Les SDHI, des fongicides sources de polémique



© Can Stock Photo/jirsak

Après le glyphosate, ce sont d'autres produits phytosanitaires qui suscitent l'agitation des antipesticides : les SDHI, nom barbare qui signifie « succinate dehydrogenase inhibitor » (en français, inhibiteur de succinate déshydrogénase).

Tout commence, ou presque, en 2019, lorsque des scientifiques français soulignent que huit molécules fongicides SDHI commercialisées en France sont capables de bloquer l'activité de la SDH (succinate déshydrogénase), certes dans des proportions variables, aussi bien du ver de terre, que de l'abeille et de cellules humaines. Ils rappellent que les SDH de vingt-deux espèces différentes sont très similaires et que les conditions des tests réglementaires actuels de toxicité (systématiquement réalisés en présence de glucose) masquent un effet très important des SDHI, notamment sur des cellules humaines *in vitro* [1] : ces fongicides induiraient, en l'absence de glucose, un stress oxydatif dans ces cellules, menant à leur mort.

Cette publication a suscité nombre de commentaires, dont ceux de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) précisant qu'« *il est hasardeux de comparer les valeurs d'IC 50 obtenues in vitro (mitochondries extraites de cellules et incubées 10 jours en présence de l'inhibiteur) dans des conditions de laboratoire avec les concentrations de SDHI qui pourraient résulter des applications des pesticides sur les cultures.* »

Les lanceurs d'alerte

Mi-avril 2018 déjà, une tribune de chercheurs du CNRS, de l'INRA et de l'Inserm, spécialistes réputés des maladies mitochondriales, dont les auteurs de la publication précédemment citée, avait été publiée dans le journal *Libération*, appelant à une suspension de l'utilisation de ces fongicides [2].

En octobre 2018, l'ONG POLLINIS relaie l'alerte des scientifiques en lançant une campagne d'information citoyenne sur les risques posés par les SDHI et une pétition demandant leur retrait immédiat en application du principe de précaution [3].

Le 3 juin 2019, la même ONG et les chercheurs Pierre Rustin et Paule Bénit adressent une pétition au Parlement européen, demandant une réévaluation d'urgence des SDHI et l'application du principe de précaution. Le Bureau des pétitions valide la conformité de cette requête [4].

Le 25 juillet 2019, l'Anses publie un nouveau communiqué dans lequel elle affirme qu'« *aucun nouvel élément n'est venu confirmer l'existence d'une alerte sanitaire qui conduirait au retrait des autorisations de mise sur le marché en vigueur, conformément aux règlements nationaux et européens relatifs aux produits phytopharmaceutiques* » [5].

Auditionné au Sénat au sujet des SDHI en janvier 2020, le directeur général de l'Anses réaffirme que « *le niveau des expositions alimentaires totales rapportées aux seuils toxicologiques actuellement établis est faible et que les dépassements de limites maximales de résidus pour ces substances actives sont exceptionnels. De plus, ces substances sont rapidement métabolisées et éliminées. Enfin, au regard des sources consultées, il n'a pas été identifié de données suggérant une augmentation de l'incidence des cancers spécifiques associés au déficit en SDH, chez l'Homme non porteur de mutation (chez les professionnels exposés par exemple), malgré une commercialisation parfois ancienne de ces molécules SDHI, ni de données suggérant un impact pour les organismes de l'environnement* » [6].

Les générations de SDHI et les suspicions

Les SDHI sont une famille chimique relativement ancienne dont le premier représentant date de 1966 avec la carboxine, utilisée principalement en traitement des semences, aujourd'hui retirée du marché dans le cadre de la directive européenne 91/414 en raison de son caractère corvifuge*. Plusieurs substances de la première génération de SDHI (appelées carboxamides à l'époque) virent le jour par la suite : benodanil, fenfuram, mépronil, flutolanil, furametpyr et thifluzamide, mis sur le marché entre 1971 et 1997. Cette première génération de spectre voisin de la carboxine se limitait aux traitements de basidiomycètes comme le charbon, la rouille et les rhizoctones [7].

Le premier SDHI de seconde génération à très large spectre est apparu en 2003 : le boscalid de la société BASF, commercialisé sous le nom de Emerald® aux États-Unis et Cantus® ou Pictor® Pro en France. Le boscalid et les produits de cette seconde génération ont un spectre beaucoup plus large, agissant contre de nombreux champignons responsables des maladies des céréales : basidiomycètes, adélomycètes et ascomycètes.

Depuis 2003, de nombreuses matières actives de cette seconde génération ont été mises sur le marché, de sorte que début 2019, on décomptait onze substances actives de la classe des SDHI sur le marché européen [8] (voir *tableau*). Le marché mondial des SDHI est important pour le secteur agrochimique ; en 2017, il représentait plus de 2 milliards d'euros, et avec une croissance annuelle de 20 %, il pourrait atteindre les 6,5 milliards en 2024.

SDHI*	Famille chimique	Nom commercial** /Fabricant	Dénomination IUPAC
Benzovindiflupyr	Cis crotonaldéhyde	Ascernity®, Solatenol® /Syngenta	<i>N</i> -[11-(dichlorométhylidène)-3-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeca-2(7),3,5-trienyl]-3-(difluorométhyl)-1-méthylpyrazole-4-carboxamide
Bixafen	Carboxamide	Aviator® /Bayer (CropScience)	<i>N</i> -[2-(3,4-dichlorophenyl)-4-fluorophenyl]-3-(difluorométhyl)-1-méthylpyrazole-4-carboxamide
Boscalid	Carboxamide	Viverda®, Emerald®, Bell star® /BASF	2-chloro- <i>N</i> -[2-(4-chlorophenyl)phenyl]pyridine-3-carboxamide
Carboxine	Carboxamide	Pestana® /Merck	6-méthyl- <i>N</i> -phenyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiine-5-carboxamide
Fluopyram	Pyridinyl éthyl benzamide	Luna® /Bayer	<i>N</i> -[2-[3-chloro-5-(trifluorométhyl)pyridin-2-yl]éthyl]-2-(trifluorométhyl)benzamide
Flutolanil	Anilide	Exteris Stressgard® /Nihon Nohyaku	<i>N</i> -(3-propan-2-yloxyphenyl)-2-(trifluorométhyl)benzamide
Fluxapyroxad	Pyrazole carboxamide	Xzemplar® /BASF	3-(difluorométhyl)-1-méthyl- <i>N</i> -[2-(3,4,5-trifluorophenyl)phenyl]pyrazole-4-carboxamide
Isofétamide	Carboxamide	Kenja® /Ishihara Sangyo Kaisha	3-méthyl- <i>N</i> -[2-méthyl-1-(2-méthyl-4-propan-2-yloxyphenyl)-1-oxopropan-2-yl]thiophène-2-carboxamide
Isopyrazam*	Pyrazole carboxamide	Sunjet Flora® /BASF	3-(difluorométhyl)-1-méthyl- <i>N</i> -(11-propan-2-yl-3-tricyclo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeca-2(7),3,5-trienyl)pyrazole-4-carboxamide
Penthiopyrad	Carboxamide	Velista®, Imtrex® /BASF	(<i>RS</i>)- <i>N</i> -[2-(1,3-diméthylbutyl)-3-thienyl]-1-méthyl-3-(trifluorométhyl)pyrazole-4-carboxamide
Sedaxane	Carboxamide	Vibrance Gold® /DuPont	<i>N</i> -[2-(2-cyclopropylcyclopropyl)phenyl]-3-(difluorométhyl)-1-méthylpyrazole-4-carboxamide

L'enzyme cible, la succinate déshydrogénase (SDH) ou complexe II de la chaîne respiratoire, également appelée succinate-coenzyme Q réductase (SQR), est une oxydoréductase membranaire qui catalyse la réaction succinate + ubiquinone \rightleftharpoons fumarate + ubiquinol. Elle est universelle et assure la respiration des cellules de quasiment toutes les espèces vivantes, des plantes et animaux jusqu'aux hommes (les plantes possèdent en plus la photosynthèse et une chaîne respiratoire avec des déshydrogénases). Les SDHI peuvent donc agir sur bien d'autres cellules que celles des champignons. Une respiration défectueuse des cellules provoque de graves maladies chez l'homme (tumeurs, maladies neurologiques...). Ainsi, un blocage de la SDH est connu pour entraîner des maladies graves (maladies neurodégénératives ou tumeurs), avec un spectre très large de symptômes typiques des maladies mitochondriales.

Pourquoi une telle différence d'appréciation en termes d'évaluation de la toxicité ? Selon ces lanceurs d'alerte, dans les conditions actuelles d'évaluation des SDHI, il n'y a aucune chance de mesurer correctement la toxicité de ces substances sur des cultures de cellules humaines ou animales, sachant que toutes ces évaluations sont conduites avec des milieux de culture cellulaire contenant du glucose. Dans ces milieux, les cellules ont la possibilité d'utiliser le glucose pour produire leur énergie de façon alternative à la chaîne respiratoire. Dès lors, même si le fonctionnement des mitochondries est altéré par les SDHI, les cellules peuvent très bien continuer à se développer et à se multiplier. Pour évaluer la toxicité des SDHI, il faudrait donc employer des milieux de culture appauvris en glucose, un point sur lequel les autorités réglementaires auraient dû être plus vigilantes, selon eux.

En résumé, s'agirait-il d'un nouvel épisode du jeu trouble du marketing de la peur et de l'agribashing, ou d'une mise en garde de pratiques opportunistes et ne maîtrisant pas des risques à court, moyen ou même long terme ? La question est légitime mais ne doit pas occulter la réalité des dégâts liés au développement des moisissures, dégâts économiques mais aussi sanitaires. De fait, ces molécules sont toxiques et doivent être manipulées avec précaution. La toxicité chronique, aux doses auxquelles un agriculteur est exposé dans des conditions normales d'utilisation, et aux doses auxquelles la population générale est exposée, doit évidemment être surveillée de près. Faut-il pour autant les interdire en appliquant le principe de précaution, ou plus raisonnablement surveiller de près les conditions de leur mise sur le marché et leur utilisation ? Comme toujours, la condition première d'une utilisation fiable est basée sur l'éducation, le respect des règles édictées et la prise de conscience de chacun vis-à-vis de tous. L'actuelle pandémie de coronavirus et la pratique responsable de la majorité de nos concitoyens plaident en faveur de cette confiance. Quant à agiter l'idée qu'il existerait un formidable complot impliquant le ministère de l'Agriculture, la Fédération nationale des syndicats d'exploitants agricoles (FNSEA), mais aussi des institutions de recherche comme l'INRAE et l'Anses, elle est totalement infondée.

Vers une nouvelle réglementation ?

Le 16 janvier 2019, le Parlement européen a adopté à une forte majorité le rapport de la Commission parlementaire spéciale sur les pesticides, dite « Commission PEST », créée un an plus tôt [9]. Plus des trois quarts des eurodéputés ont voté le

rapport, qui demande à l'Union européenne de multiples améliorations du système d'évaluation et d'homologation des pesticides. Ce document demande notamment de donner des moyens supplémentaires aux agences européennes, et tout particulièrement une nécessaire amélioration de la transparence.

[6] www.lafranceagricole.fr/actualites/cultures/phytos-pas-dalerte-sanitaire-sur-les-sdhi-reaffirme-lanses-1,11,3859848707.html

[7] <https://cliniquedugazon.fr/index.php/2018/09/26/benzovindiflupyr-matiere-active-du-ascernity>

[8] www.anses.fr/fr/content/fongicides-sdhi

[9] www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-8-2019-0023_FR.html

* *Corvifuge*: produit phytosanitaire employé comme répulsif pour les corbeaux et les corneilles.

[1] Bénéit P. *et al.*, Evolutionarily conserved susceptibility of the mitochondrial respiratory chain to SDHI pesticides and its consequence on the impact of SDHIs on human cultured cells, *PLOS One*, 7 nov. 2019, doi.org/10.1371/journal.pone.0224132

[2] Schaub C., Alerte scientifique sur les fongicides, *Libération*, 15 avril 2018, www.liberation.fr/debats/2018/04/15/alerte-scientifique-sur-les-fongicides_1643533

[3] www.pollinis.org/publications/pesticides-sdhi-une-bombe-a-retardement-pour-les-abeilles-la-sante-et-lenvironnement

[4] www.pollinis.org/publications/sdhi-le-bureau-des-petitions-du-parlement-europeen-accepte-la-petition-de-pollinis

[5] www.anses.fr/fr/content/sdhi-l%E2%80%99anses-fait-le-point-sur-les-travaux-lanc%C3%A9s-suite-%C3%A0-l%E2%80%99avis-de-janvier-2019

Rose Agnès JACQUES*,
Ex-rédactrice en chef de L'Actualité Chimique, directrice de recherche honoraire du CNRS.
Claude MONNERET**,
Président honoraire de l'Académie nationale de pharmacie, directeur de recherche émérite au CNRS.

* agnes.jacques@noos.fr

** c_monneret@orange.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 !



 www.societechimiquedefrance.fr/temoignages-de-chimistes.html

Profiter des temps confinés pour prévoir une rénovation des études supérieures

Depuis plusieurs semaines, les établissements de formation, de l'école à l'université, ne cessent de chercher des solutions pour assurer la continuité des cursus. On peut espérer que certaines d'entre eux conserveront les meilleurs usages nouveaux, après le confinement, car le besoin de rénover les études supérieures était criant, depuis des décennies.

Un constat

La dernière phrase du paragraphe précédent mérite d'être commentée, car elle est le fondement de toute la réflexion suivante, mais la justification n'est guère difficile à donner. On distinguera, pour analyser le mal-être universitaire qui était lancinant ces dernières années ou décennies, les trois composantes des systèmes d'étude (on voit que j'évite le mot « enseignement », et la raison en sera donnée plus loin) que sont les professeurs, les étudiants et l'administration.

Les professeurs

Commençons par nommer justement « professeurs » des personnes qui professent, à savoir qui « parlent devant » [1]. Un certain laisser-aller linguistique conduit parfois à l'utilisation du mot « enseignant » [2], surtout par ceux qui voudraient gommer des différences entre professeurs, maîtres de conférences, etc., mais là encore, on justifiera cet évitement plus loin.

Pour en rester aux faits, on peut trouver très étonnant que, lors des évaluations nationales des établissements de formation, en France en tout cas, les réunions à huis clos entre les équipes de visite et les professeurs soient souvent l'occasion – quand la hiérarchie est absente – de plaintes concernant des charges de travail excessives, avec d'innombrables réunions « pédagogiques » (encore un mot mal choisi, puisque les étudiants des universités, majeurs, ne sont donc plus des enfants, ce qui est dans l'étymologie du terme), des « charges de cours » considérables, etc. Bien sûr, on peut faire la part de revendications corporatistes, mais demeure le fait que cette plainte soit exprimée. N'y a-t-il pas lieu d'en tenir compte ?

Ce qui est également intéressant, pour la présente analyse, c'est que de nombreux professeurs aiment « enseigner », terme qu'ils utilisent plutôt que « professer ». Et aussi, que beaucoup d'entre eux se chargent (le mot est voulu) de produire des « cours » originaux... alors que n'importe quel sujet est aujourd'hui traité d'innombrables fois, souvent à l'identique, dans des documents écrits ou dans des vidéos que l'on trouve à foison sur Internet. Doit-on vraiment pondre encore et encore des cours de thermodynamique classique ou statistique, de chimie des solutions, d'optique élémentaire, d'introduction à la chimie quantique, alors que les catalogues d'éditeurs ne cessent de s'augmenter de ces mêmes titres année après année, que les bibliothèques en regorgent, mais surtout, qu'Internet en identifie des quantités excessives ?

Je me suis d'ailleurs étonné quand, dans des réunions relatives à l'utilisation de méthodes numériques pour les études supérieures, j'ai entendu des collègues s'opposer au wifi dans les salles de cours au motif que les étudiants iraient sur Internet pendant le cours « pour vérifier ce qu'on leur dit » : après tout, si les étudiants peuvent trouver l'information qu'on leur délivre, pourquoi perdre du temps à la leur délivrer ?

Mais, bref, de nombreux professeurs se plaignent, et l'on aura l'honnêteté de se souvenir que cela n'est pas nouveau. Et j'en terminerai pour le moment avec cette abominable expression de « charge de cours » : n'est-ce pas, au contraire, un honneur que d'être en présence d'individus qui écoutent ce qu'on leur dit, qui reçoivent de l'information (inutile, puisqu'elle est en ligne), des outils intellectuels que sont notions et concepts, des méthodes, des valeurs ? N'est-ce pas une responsabilité merveilleuse, un privilège, que d'exposer des matières qui nous sont chères, et dont on espère qu'elles contribueront à la fondation de projets professionnels ?

Les « élèves », les « étudiants »

J'ai fait précédemment quelques précisions lexicales, mais je propose de ne certainement pas y mettre fin, parce que les confusions terminologiques sont des symptômes qui peuvent nous mettre sur la piste de maladies plus graves.

Ainsi, en français, le terme « élève » s'applique à des enfants ou à des étudiants d'institutions particulières, telles les écoles d'ingénieurs. Le mot « étudiant », lui, est parfaitement juste pour les études supérieures, puisque l'étudiant est celui qui étudie. D'ailleurs, le cœur de ce texte consiste à observer que c'est l'étudiant qui est – doit être – au cœur des systèmes de formation.

Pas les professeurs ! Pas l'administration ! Et l'on aura raison, pour une rénovation des études supérieures, de bien s'interroger sur les objectifs de ces entreprises que sont les universités et autres institutions d'études supérieures, car est révolu le temps de l'université que connaissait le physico-chimiste Pierre Duhem (1861-1916) [3], qui faisait venir le tout Bordeaux à ses cours, puisque lesdits cours étaient en réalité plutôt des conférences de vulgarisation que des moments destinés à la transmission directe de compétences, en vue d'une formation professionnalisante. Oui, aujourd'hui, l'université est autant professionnalisante vers l'industrie (l'essentiel des nations) que vers l'« enseignement » (décidément, il faudra que nous discutons ce terme que je récuse) et la recherche scientifique.

Et avant d'arriver au constat qui était annoncé, on rappellera que Michel Eugène Chevreul (1786-1889), le chimiste qui établit la structure chimique des graisses, se disait – à l'âge de 100 ans – le doyen des étudiants de France [4]. Il avait parfaitement raison, puisqu'il étudiait. Ce qui m'a personnellement conduit à me reprocher récemment à moi-même l'utilisation du terme d'étudiants pour désigner les individus qui me faisaient l'honneur de venir m'entendre dans des cours. Après tout, je suis comme eux, comme Chevreul, et après quelques

tergiversations, j'en suis venu à conclure que je devais les nommer plutôt des « jeunes collègues », ou mieux, des amis : oui, des collègues, puisqu'ils s'intéressent aux mêmes sujets que moi ! Et mieux, des amis, puisque ceux qui s'intéressent aux mêmes sujets que moi sont ceux que je veux avoir pour amis. Mais arrivons au constat annoncé : avant l'été dernier a circulé dans les milieux étudiants un brûlot qui analysait les us et coutumes des études universitaires, et faisait des propositions de rénovation. On trouvera une analyse détaillée de ce brûlot (justifié) sur mon blog « À propos d'études (supérieures, mais pas seulement) » [5], mais on retiendra surtout de cette analyse... que je peux témoigner avoir entendu le même message quand je suivais moi-même un cursus d'études supérieures, vers la fin des années 1980 : rien n'a changé, à propos des « mauvais professeurs », des questions de présence, des examens, des « supports de cours »...

Surtout, nous devons nous étonner que le constat fait par les « étudiants » aujourd'hui soit si semblable à celui qui était fait il y a quarante ans ! N'est-ce pas une indication que l'institution tout entière – l'administration, les professeurs et les étudiants – trouve en quelque sorte son compte dans le statut quo ?

Mais demeurent ces critiques que l'on aurait tort de négliger : après tout, comme disait Chevreul, « *Il faut tendre avec effort à l'infaillibilité sans y prétendre* », n'est-ce pas ? Plus simplement, comment pouvons-nous améliorer les dispositifs de formation supérieure ? Quand bien même ils seraient déjà très bons – ce qui n'est pas le cas pour la Belgique ou la France, comme le montre largement l'étude PISA (Programme international pour le suivi des acquis des élèves) 2018 [6] –, ce serait bien paresseux de ne pas chercher à les améliorer.

Enfin, on ne manquera pas de s'étonner que des étudiants de maîtrise aient souvent oublié des connaissances qu'ils ont apprises en licence, comme si l'objectif était seulement de passer un examen, dont on voit, simultanément, qu'il est mal conçu, puisqu'il ne garantit pas que des connaissances et compétences soient pérennes.

L'administration

Dans l'introduction de ses cours, le physicien américain Richard Feynman [7] observait que l'entreprise où il s'était lancé était un peu inutile, puisqu'ils étaient trop difficiles pour beaucoup de ses auditeurs, alors que les étudiants les plus autonomes n'avaient pas besoin de lui.

Et c'est un fait que des étudiants qui voudraient étudier n'ont besoin ni de professeurs ni d'institutions pour les « encadrer ». Car il y a une différence entre étudier, c'est-à-dire obtenir des connaissances et des compétences, voire des savoir-être, et obtenir un diplôme, lequel est principalement une reconnaissance sociale, dont on peut d'ailleurs discuter la légitimité, surtout quand une sorte de « présence » est sanctionnée en même temps que les connaissances ou les compétences.

Reste que les institutions de formation sont les lieux – souvent publics – qui délivrent des diplômes, mais, également, sont censés orchestrer les travaux des professeurs, dont on n'oublie pas qu'« ils sont maîtres dans leur classe », et des étudiants, devenus excessivement nombreux [8]. Et ces institutions sont administrées par des personnes qui signalent souvent le manque de considération dont elles jouissent, de la part de professeurs (pas tous !) qui ne leur reconnaissent pas le savoir dont ils sont les dépositaires symboliques, et de la part des étudiants qui voient là des guichets pour des obligations matérielles inutilement complexes.

Enseigner, est-ce possible ?

Évidemment, les constats précédents, que l'on pourrait largement augmenter, risquent de m'avoir aliéné certains de mes lecteurs, mais j'insiste : rien de tout ce que j'ai dit n'est inventé ! Il y a une « lutte des classes » entre les trois corps considérés précédemment, même si, dans certains ilots, un peu d'harmonie demeure. Je ne crois pourtant pas avoir forcé le trait, et il serait de toute façon naïf de croire que toutes les personnes de chaque corps sont parfaitement heureuses de leur sort, et des relations avec les autres corps.

Mais poursuivons, et notamment avec la question de l'« enseignement », repoussée déjà deux fois.

Partons d'Aristophane, Plutarque et bien d'autres, qui disaient qu'« *enseigner, ce n'est pas emplir des cruches, mais allumer un brasier* » [9]. Passons au proverbe populaire qui dit qu'on ne fait pas boire un âne qui n'a pas soif. Et observons que, dans ces deux citations, l'étudiant est bien mal considéré.

Surtout, je propose de ne pas oublier que les cours sont paradoxaux, pour de simples questions de probabilités. De façon volontairement simpliste, considérons que le professeur « enseigne » à une vitesse v , comprise entre 0 et 1 : la probabilité qu'un étudiant, qui comprend à la vitesse v' , soit en phase avec le professeur est formellement nulle (le nombre de cas favorables, un seul, quand $v = v'$, divisé par le nombre de cas possibles, l'infini du continu). Certes, réduire à une dimension l'interaction d'un professeur avec des étudiants est idiot, mais il n'en demeure pas moins que les étudiants d'un groupe n'ont pas tous les mêmes connaissances et compétences initiales, et aucun professeur ne contestera qu'il est bien difficile de s'adresser à tous simultanément, d'où d'ailleurs la nécessité de séances de travaux dirigés, plus individuels, derrière les cours magistraux.

Il y a pire : le professeur le plus enthousiaste (est-ce approprié, peut-on se demander en relisant le *Paradoxe sur le comédien* de Denis Diderot ?), le plus énergique, le plus attentif, n'arrive à rien tant que l'étudiant n'a pas décidé d'apprendre, de comprendre. J'insiste un peu : nous nous épuiserions à expliquer sans un travail actif des étudiants, et il est bien impossible pour les professeurs de pallier l'absence d'un tel travail, et de délivrer individuellement à chaque étudiant l'explication qui lui convient.

Et puis, au fond, pourquoi un étudiant suivrait-il un professeur particulier, alors qu'il en a mille, avec les livres, les sites, les vidéos ? Oui, pourquoi un étudiant – à un âge où l'on revendique plus d'indépendance – se mettrait sous l'autorité, sous la coupe intellectuelle d'un professeur, alors qu'il peut apprendre à son rythme ? Décidément, il est bien impossible d'« enseigner », à moins que par ce terme, on ne désigne autre chose que déverser des connaissances et faire obtenir des compétences, voire montrer un savoir-être ou un savoir-vivre. Alors qu'il est parfaitement possible de professer ! Mais, même cela n'est-il pas secondaire dans l'analyse : de même que je proposais de mettre l'étudiant au centre du système de formation, je propose que la question n'est pas d'enseigner ou de professer, mais d'étudier.

Bien sûr, il y a des raisons historiques à l'organisation des universités telles que nous les connaissons aujourd'hui, et notamment que, au temps des Duhem, Langevin, Curie, etc., il s'agissait d'assurer une position professionnelle rémunérée à des « savants ». Mais les temps ont changé, notamment avec un accroissement considérable du nombre d'étudiants, comme indiqué plus haut. Le corps professoral s'épuise,

à ces marées annuelles, parce que les us ont peu changé par ailleurs.

Et le confinement arrive, qui bouleverse tout, qui invite à tout changer pour du mieux !

Des propositions : un contrat, pas de conflits d'intérêt, des cartes, des étapes, des méthodes

La trop rapide analyse précédente ne doit pas laisser de côté qu'un contrat tacite lie les trois corps, et que les propositions que l'on peut faire pour éviter une « lutte des classes » doivent s'ériger prioritairement (toujours) sur la considération des objectifs. Quels sont-ils ? Nous poserons en premier le fait d'étudier.

Oui, comme le disait Feynman, il y a des étudiants parfaitement autonomes, et certains professeurs auront un faible pour ceux-là, qui foncent sur le savoir tels des taureaux vers le chiffon rouge. À ceux-là, on peut signaler une question scientifique, et ils mettront tout en œuvre pour l'étudier... en supposant même qu'ils n'aient pas déjà leur idée.

Mais à côté de ces quelques-uns, il y a ceux qui sont plus sociaux, qui sont heureux (ou ont besoin) d'être en groupe, dans des amphithéâtres, dans des salles de cours... ou dans des parcs, des bistrotts, des salles de sport. Et il y a ceux qui ont besoin d'être aidés, parce qu'ils ne sont pas capables d'aller faire leur chemin seuls, ou, plus simplement, parce que leur histoire d'étudiant ne les a pas (encore) équipés des méthodes leur permettant de faire ce chemin. Toute proposition de rénovation doit prendre en compte cette diversité.

De surcroît, le jeu social n'est pas clair, parce que les évaluations qui assortissent les diplômes sont largement critiquables. Stricto sensu, seuls les étudiants qui ont rempli le « contrat » correspondant au référentiel méritent d'obtenir le diplôme... mais l'examen des cursus universitaires proposés montre à l'envi que ces référentiels ne sont pas parfaitement clairs, explicites, et les discussions avec les étudiants montrent que de tels référentiels sont souvent ignorés, qu'ils n'aient pas été discutés en début d'études ou d'année universitaire, ou que l'examen qui a été fait n'ait pas laissé de trace durable. S'impose très certainement de mieux garder l'œil sur ces référentiels, et la manière dont chaque étudiant, à son rythme, parvient à les suivre. Puisque l'on discute bien souvent de « contrôles continus » plutôt que d'examens finaux, pourquoi ne remettrions-nous pas plus souvent, au cours de l'année universitaire, des référentiels et des « tableaux de bord » sous les yeux des trois corps ? N'est-ce pas, aussi, de donner aux étudiants une responsabilité qu'ils revendiquent (on se souvient du brûlot déjà évoqué) ?

Si l'on parvient à mettre au cœur de toute l'affaire l'étudiant qui étudie, quel sera le rôle des professeurs ? Ils semblent évidemment essentiels pour un cadrage des sujets, une conception des cursus, parce que se posent de passionnantes questions proprement scientifiques : doit-on proposer aux étudiants d'étudier la mécanique statistique avant la thermodynamique classique ? Quand doivent-ils s'équiper des compétences de calcul qui leur permettront de suivre des cours de physique qui imposent plus que la règle de trois, et notamment le calcul différentiel ou intégral ? Quelle dose de chimie s'impose pour des études modernes de biologie ? Pour chaque matière, ce cadrage étant fait, pourquoi ne pas proposer aux étudiants des sortes de « cartes de Tendre » qui montreraient, mieux que des mots qui s'évanouissent trop

rapidement, le chemin à parcourir, avec des étapes ? À titre d'exemple, la *figure 1* montre la carte que j'ai personnellement établie, à la rentrée universitaire 2019, pour les étudiants du Master Erasmus Plus « Food Innovation and Product Design » (FIPDes).

Évidemment, lorsqu'une telle carte est initialement présentée aux étudiants, c'est sans doute l'occasion de transmettre beaucoup d'enthousiasme pour l'étude en général, d'augmenter leur envie de découvrir le paysage ainsi dessiné, en particulier : nos amis se mettront en chemin s'ils voient plus nettement l'intérêt de parcourir ce chemin, au-delà de la promesse du diplôme, dont on peut déplorer qu'il soit trop souvent l'objectif, au lieu qu'il soit celui d'étudier, condition d'apprécier les chemins parcourus.

Puis, lorsque les étudiants étudieront, ils auront besoin de documents (de formes variées : nous sommes à l'ère du numérique), et là, comme observé plus haut, ils ont en ligne ou en bibliothèque l'embarras du choix. Les professeurs joueront parfois mieux leur rôle à sélectionner d'excellents documents existants qu'à refaire localement ce qui a été fait, parfois par des équipes de personnalités exceptionnelles. Lequel de nos cours vaudra les cours de physique de Feynman [7] ou de Landau et Lifchitz [10] ? Qui pourra seul produire aussi bien que le remarquable *Physical Chemistry* de McQuarrie [11] ? Qui fera mieux que le *Calcul différentiel et intégral* de Piskounov [12] ? La sélection de documents existants, ou l'adaptation de tels documents, n'est-elle pas préférable à la production de novo de textes qui ne s'imposent que si des éléments scientifiques nouveaux sont venus s'ajouter, depuis la publication des cours précédents ?

Le temps dégagé permettrait utilement de se consacrer aux étudiants qui seraient bloqués dans leur lecture (souvent par l'absence d'un prérequis), et c'est un tutorat qui se dessine ainsi, tel que Pierre-Gilles de Gennes en introduisit la pratique à l'École supérieure de physique et de chimie de Paris, il y a plus d'une vingtaine d'années. Et là, on pourrait d'ailleurs ajouter que le tuteur pourrait moins retomber dans le « travers d'enseigner » que dans un guidage habile, indiquant des travaux ou des lectures à faire.

À ce propos, on signalera que d'expérience, même les étudiants redoutent des modifications du système : le conservatisme légèrement évoqué précédemment concerne les trois parties prenantes, et un effet « oui, mais » ne cesse de se rencontrer lors de propositions de changement. L'un des « mais » qui revient fréquemment est la crainte d'une charge supérieure pour les professeurs, mais on observera que si la question est de faire étudier les étudiants, les tuteurs n'ont pas plus à faire cours que cela n'est fait aujourd'hui : leur rôle est plus d'indiquer les pistes à suivre, quand une insuffisance particulière se révèle.

Les étapes dans le chemin décrit par les cartes ? On n'oublie pas qu'il y a lieu de transformer des connaissances en compétences, surtout dans le système universitaire actuel qui vise à la professionnalisation, et les étapes peuvent être à la fois l'occasion de remotiver, en cas de besoin, et de tester régulièrement que les compétences requises (pour la suite du chemin, pour le diplôme) sont obtenues.

D'ailleurs, à ce propos, on n'oubliera pas que les examens, qui sont de tels tests, mériteraient bien plus d'anonymat qu'aujourd'hui, car dans les cahiers de doléances récemment émis par les étudiants, il y avait cette crainte que des remarques faites à des professeurs jugés insuffisants ne provoquent des rétorsions. Il est étonnant que cette question

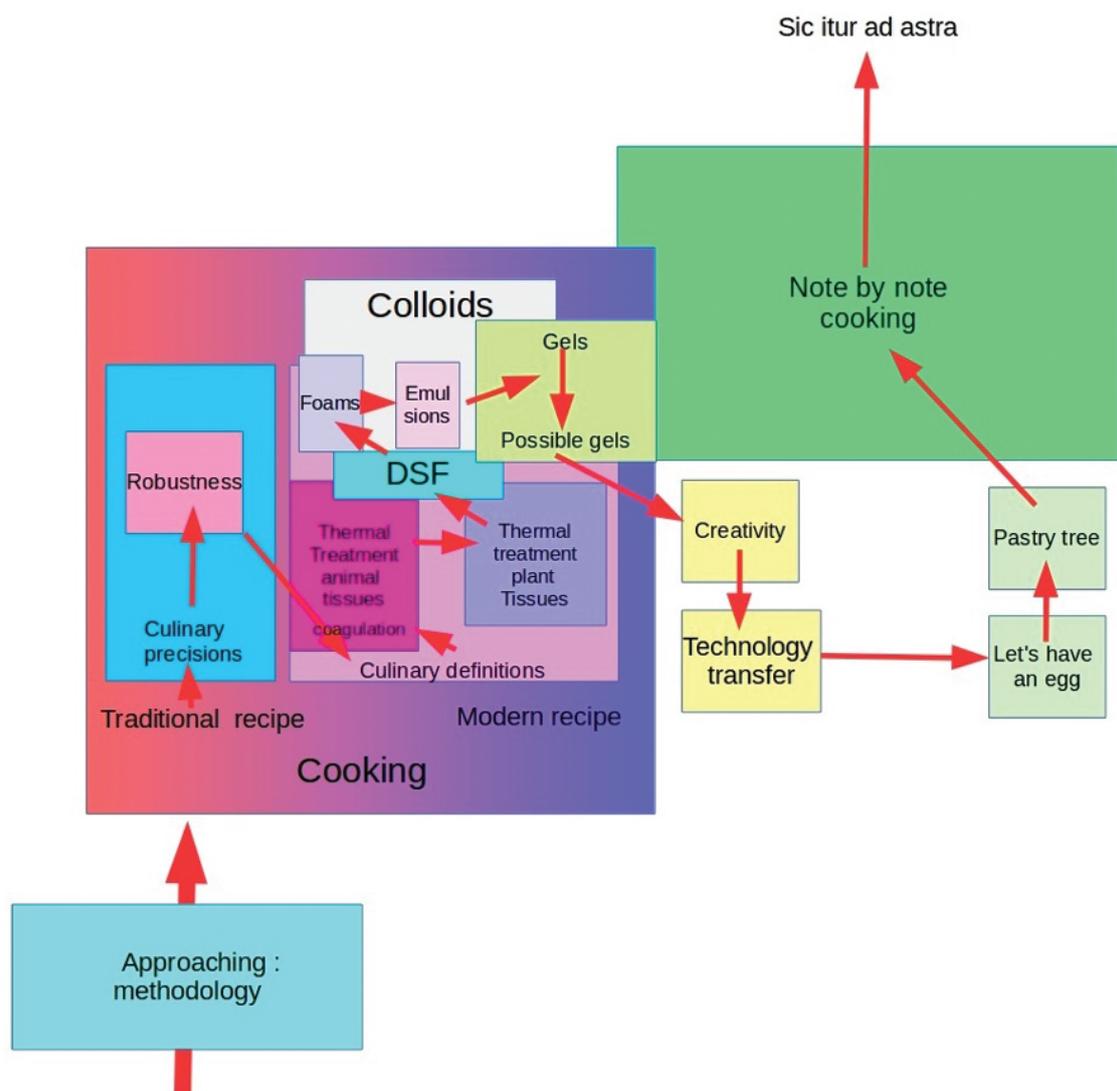
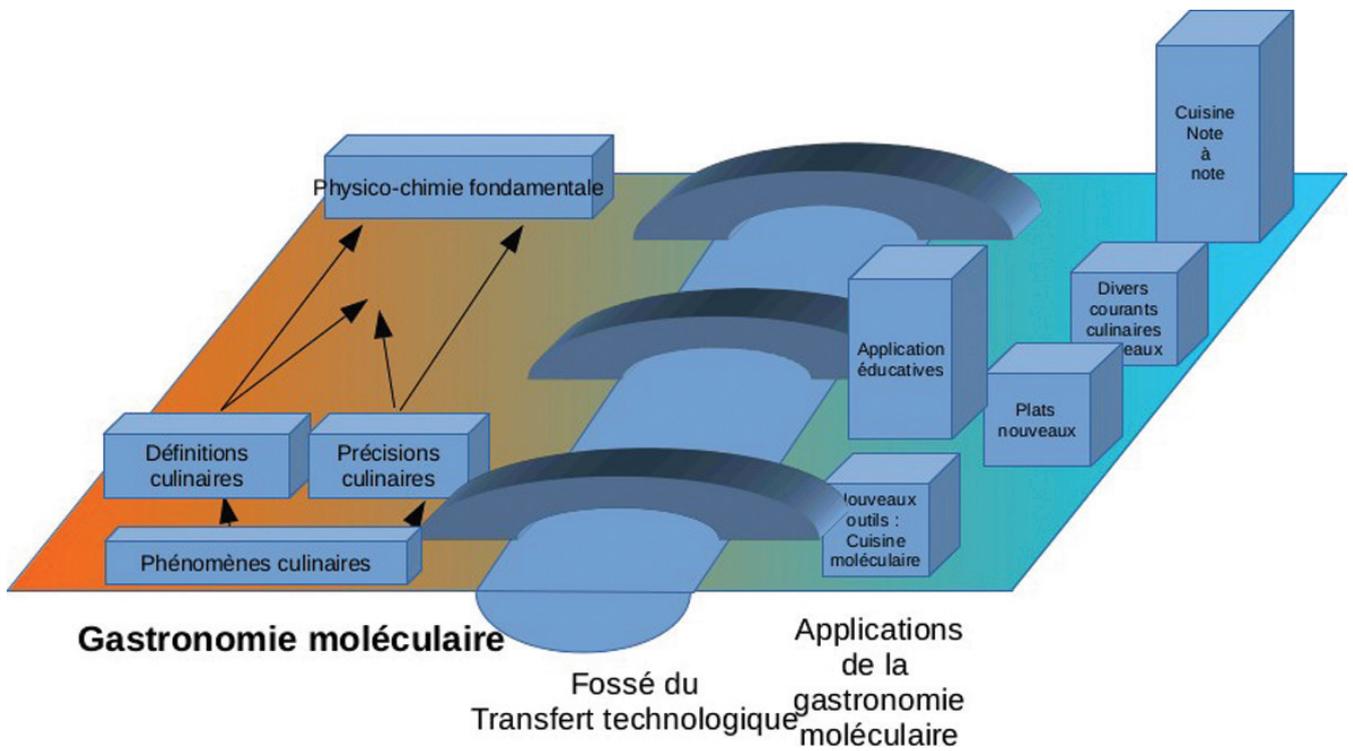


Figure 1 - Des cartes de cadrage du module « Molecular and Physical Gastronomy » du Master FIPDes (AgroPariTech, Université de Naples, de Lund, Technology University Dublin). En haut, est présenté le « paysage général », en bas, le chemin qui doit être suivi.

de l'anonymat n'ait pas été réglée depuis longtemps en France, et là encore, on peut s'étonner que la possibilité de proposer des corrections croisées entre les professeurs puisse être même seulement discutée. Sans compter que les professeurs sont en porte-à-faux, à donner de l'enthousiasme initialement, puis en sanctionnant finalement. À une époque où tous les milieux discutent des intérêts cachés ou des conflits d'intérêt, peut-on imaginer que les études supérieures puissent faire l'économie d'une réflexion à ce sujet ?

Pour ne pas faire un livre entier d'une telle réflexion, on conclura en observant qu'il y a parfois, dans la volonté d'enseigner, une position « supérieure » qui s'apparente à ce paternalisme tant critiqué en médecine (« *laissez-moi décider ce qui est bon pour vous* »), et qui doit progressivement faire place à de la décision médicale partagée [13-14]. Loin de moi l'idée détestable de faire des généralisations en ces matières, mais je dois observer que dans des cercles académiques, la proposition de nommer les étudiants des « collègues » ou des « amis » s'est heurtée à des refus terribles : « *Quoi, vouloir les mettre sur le même pied que nous !* », m'a-t-il été opposé publiquement, comme si cette idée ôtait quelque chose à mes collègues plus âgés.

De toute façon, le confinement ne permettant plus la mise en œuvre des pratiques anciennes, nos amis professeurs, administrateurs et étudiants devront changer. Comment ? On pourra ne pas adhérer à certaines idées proposées ici, mais on ne pourra pas éviter d'imaginer, de tester, puis d'utiliser des propositions de rénovation : tel sera un des bienfaits du confinement actuel.

Paris, 5 mai 2020

- [1] « Professeur », TLFi, 2020, <http://atilf.atilf.fr>
 [2] Milner J.-C., *De l'École*, Seuil, 1984.
 [3] Humbert P., *Pierre Duhem*, Librairie Bloud et Gay, Paris, 1932.
 [4] Michel-Eugène Chevreul : *un savant, des couleurs !*, G. Roque, B. Bodo, F. Viénot (coord.), Muséum national d'histoire naturelle, Paris, 1997, <https://books.openedition.org/mnhn/454?lang=fr>
 [5] This H., À propos d'études (supérieures, mais pas seulement), 2019, www2.agroparistech.fr/A-propos-d-etudes-superieures-mais-pas-seulement.html
 [6] OCDE, Résultats du PISA 2018, 2019, www.oecd.org/pisa/PISA2018%20Resum%C3%A9s_I-II-III.pdf
 [7] Feynman R., Leighton R., Sands M., *Feynman Lectures on Physics*, 1963, www.feynmanlectures.caltech.edu
 [8] Benhenda A., Dufour C., Massification de l'enseignement supérieur et évolutions de la carte universitaire en Ile-de-France, *Regards croisés sur l'économie*, 2015, 1(16), p. 93-104.
 [9] Citation, *Guichet du savoir*, 2020, www.guichetdusavoir.org/viewtopic.php?f=2&t=51220
 [10] Landau L., Lifchitz E., *Physique théorique*, Éditions Mir, Moscou, 1982.
 [11] McQuarrie D.A., *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, University Science Book, New York, 1997.
 [12] Piskounov N., *Calcul différentiel et intégral*, Éditions Mir, Moscou, 1980.
 [13] Eddy D.M., Clinical decision making: from theory to practice. Anatomy of a decision, *Jama* 1990, 263(3), p. 441-443.
 [14] This P., La décision médicale partagée en gynécologie, *Gynécologie, Obstétrique & Fertilité*, 2010, 38, p. 126-134.

Hervé THIS,

Physico-chimiste Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR 0782 SayFood, et Group of Molecular Gastronomy, INRAE-AgroParisTech International Centre for Molecular Gastronomy, Paris, membre de l'Académie d'agriculture de France.

*herve.this@agroparistech.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	Espace Collège	Espace Lycée	Documents thématiques
Textes statutaires et documents Gestion du laboratoire...	Programmes Liens intéressants	Enquêtes Programmes...	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

Recommandations aux auteurs

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

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

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

I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

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

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

Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Pour chaque auteur : nom, prénom, fonction (professeur, directeur de recherche...), institution de rattachement, courriel. Préciser l'auteur correspondant.
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur Internet, doit faciliter la recherche (ce n'est pas l'introduction) ;

il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégageant ses points essentiels. Éviter toute personnalisation (« je », « nos travaux », « notre laboratoire »...).

- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures...). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, elles doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format jpg, power point, gif... en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Éviter les termes anglais y figurant (les traduire si possible). Les illustrations devront être adaptées au mieux au format de la revue (une colonne : 9 cm ; deux colonnes : 18,5 cm).
- Des encadrés sont les bienvenus pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier.

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

Notes et références

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

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

[1] (Exemple pour un journal) a) (publication papier) F. Arnold, M. Granger (initiale(s) du prénom + nom) (premier auteur + *et al.* s'il y a plus de 5 auteurs), Electrical energy storage (titre de l'article), *Chem. Eur. J.* (abréviation usuelle de la revue en italique), **2020** (année en gras), 3 (volume en ital), p. 1-10 (pagination), <https://doi.org/10.1016.xx> (DOI) ; b) (publication online) même modèle avec le numéro de l'article à la place de la pagination : art. 12345.

[2] (Exemple pour un livre) J. Martin, S. Poitier, *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), Éditions du Soleil (édition), **2011**.

[3] (Exemple pour un chapitre de livre) J. Martin, Titre du chapitre, *Précis de chimie organique* (titre de l'ouvrage en italique), R. Dupont, J. Durant (eds/coord.) (éditeurs), CNRS Éditions (édition), **2019**, p. 1-10 (pagination du chapitre).

[4] (Exemple pour une thèse) M. Costa, *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **2013**.

[4] (Exemple pour un site) www.lactualitechimique.org (consulté le 20/05/20).

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

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

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

II – Envoi des manuscrits

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

III – Publication

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

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

Le potentiel des états hybrides lumière-matière

Résumé En insérant des molécules dans une cavité optique qui est résonante avec une transition moléculaire, il est possible de générer des états hybrides lumière-matière. Ceci a lieu même dans l'obscurité car le phénomène implique les fluctuations du point zéro des transitions de la cavité et de la molécule. L'ensemble des états propres de la molécule s'en trouve modifié, ce qui a naturellement un impact sur ses propriétés telles que la réactivité chimique. Cette nouvelle approche pour contrôler la chimie et les propriétés des matériaux ouvre un potentiel énorme où tout reste encore à explorer.

Mots-clés Molécules, réactivité, propriétés matérielles, états polaritoniques, couplage fort.

Abstract The potential of hybrid light-matter states

By placing molecules in an optical cavity which is resonant with a molecular transition, it is possible to create hybrid light-matter states. This occurs even in the dark because it involves the zero-point fluctuations of the cavity and the molecular transitions. The ladder of eigen states of the molecules are modified by the mere presence of the hybrid states which naturally impacts their properties such as their chemical reactivity. This novel approach for controlling chemistry and material properties has an enormous potential with yet much to be explored.

Keywords Molecules, reactivity, material properties, polaritonic states, strong coupling.

Les interactions lumière-matière sont omniprésentes dans la nature et dans notre environnement moderne. Tous les chimistes savent que la photo-isomérisation est au cœur de la vision et que l'absorption des photons par les plantes est une étape essentielle de notre chaîne alimentaire. Ce qui est beaucoup moins connu est qu'il est possible de créer des états hybrides lumière-matière, et cela même dans l'obscurité la plus totale... Ces états ont un énorme potentiel pour la chimie et les sciences des matériaux qui commence tout juste d'être exploré depuis une décennie. Il a ainsi été montré qu'on peut modifier la vitesse, le rendement et la sélectivité de réactions chimiques et biochimiques [1-9]. Par la même approche, on peut aussi modifier la magnétorésistance, la conductivité et supraconductivité de matériaux, ou encore le transfert d'énergie [10-13]. Les expériences sont faciles à mener mais impliquent certains concepts issus de l'électrodynamique quantique que je commencerai par rappeler avant de donner des exemples de leur utilisation en chimie.

La propriété d'émission d'une molécule n'est pas intrinsèque

L'électrodynamique quantique traite la lumière et la matière de la même manière. Elle définit à la fois des états discrets pour la matière (par exemple, les états moléculaires qui nous sont familiers) et des états appelés « modes » pour le champ électromagnétique (EM) qui peuvent accueillir des photons. Dans ce cadre, la fluorescence moléculaire est décrite comme un double processus : la relaxation depuis l'état moléculaire excité vers le fondamental et l'occupation d'un mode disponible du champ électromagnétique par le photon de fluorescence émis. Dans l'espace libre, il existe une infinité d'états EM qui peuvent « accueillir » ce photon. Mais si les molécules sont placées dans une cavité optique, on peut fortement limiter le nombre d'états EM disponibles. S'il n'y a pas d'états EM à ses longueurs d'onde d'émission, la molécule ne pourra pas émettre ! À l'inverse, en augmentant la densité de ces états EM au voisinage des longueurs d'onde d'émission, on

peut fortement exalter la fluorescence. Ces effets ont été démontrés pour la première fois en 1968 par le physico-chimiste allemand Karl Drexhage en mettant tout simplement des molécules fluorescentes devant un miroir. L'électrodynamique quantique nous apprend ainsi que la propriété d'émission n'est pas une propriété intrinsèque de la molécule, comme nous chimistes l'avons appris à la faculté, mais qu'elle est fondamentalement une propriété de la molécule plongée dans son environnement d'états EM.

Avec cette notion d'états, l'électrodynamique quantique révèle les états dits de vide EM comme des états définis mais non encore peuplés par un photon. Ces états du vide sont caractérisés par une énergie dite de point zéro associée aux fluctuations quantiques du champ électromagnétique qui jouent un rôle très important, par exemple dans les forces de van der Waals. Les fluctuations EM, présentes dans tout l'espace, amorcent aussi la fluorescence des molécules... ; ainsi, dans ce cadre, l'émission dite spontanée n'est en fait pas du tout spontanée !

Nous avons appris de Huygens au XVII^e siècle que deux pendules peuvent se coupler par échange d'énergie mécanique et se synchroniser. Dans ce cas, deux nouveaux états collectifs d'oscillation sont formés. Celui de plus basse énergie stabilise le système formé par les deux pendules qui oscillent en phase (*figure 1a*). Ceci n'est pas très différent de la formation des orbitales moléculaires de H₂ par l'échange d'électrons entre atomes d'hydrogène ou encore de la formation de nouveaux états dans les agrégats moléculaires appelés J. Dans ce dernier cas, les molécules formant l'agrégat sont assemblées de telle manière que leurs moments dipolaires de transition sont alignés. De nouveau, les moments dipolaires de transition fluctuent, ce qui engendre un couplage entre les molécules et la formation de nouveaux états.

Prolongeant l'analogie, on peut anticiper la formation de nouveaux états en couplant une transition moléculaire avec un mode d'une cavité optique résonante dans laquelle les molécules sont placées (*figure 1b*). Ce phénomène s'appelle

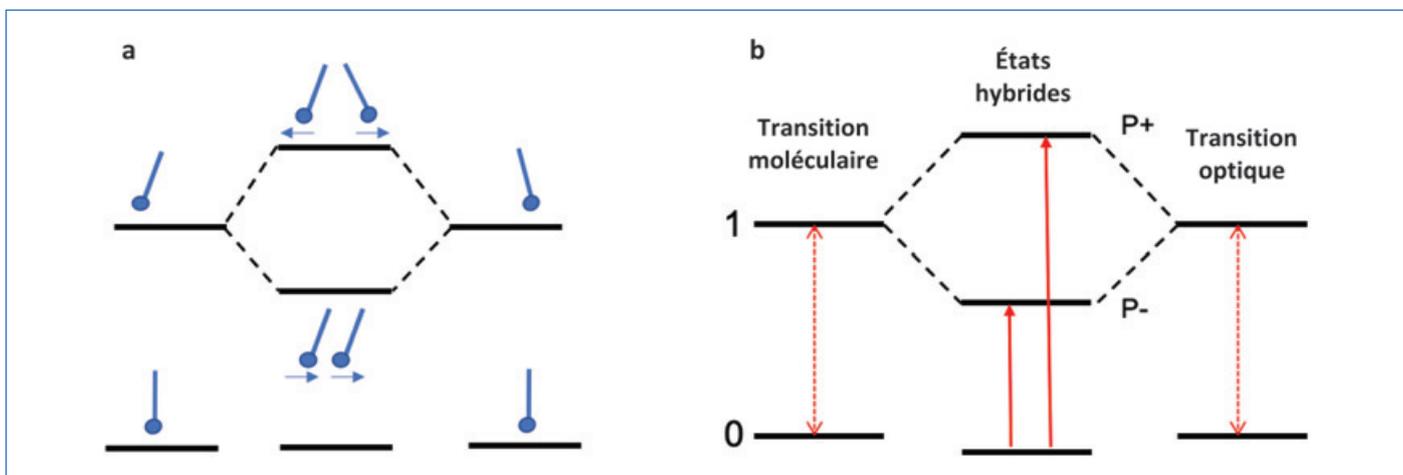


Figure 1 - a) Deux pendules couplés par échange d'énergie mécanique ; b) transition moléculaire couplée à une transition optique par échange de photons virtuels formant deux états hybrides lumière-matière.

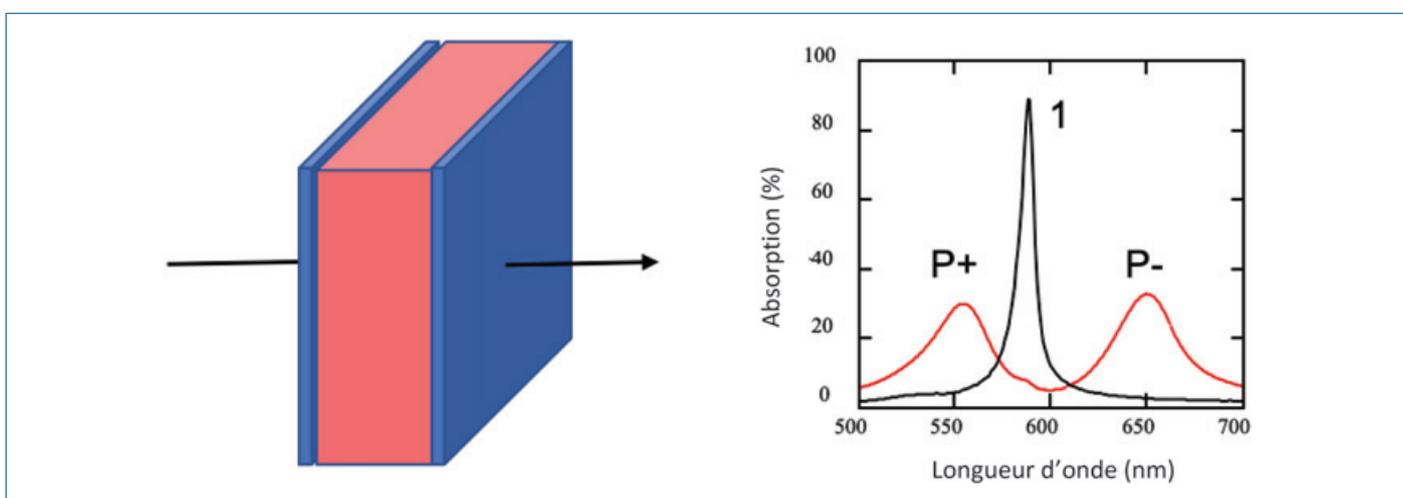


Figure 2 - Cavité optique formée par deux miroirs parallèles entre lesquels se trouvent des molécules. Lorsque la cavité et les molécules sont fortement couplées (figure 1b), le spectre d'absorption change d'un simple pic associé à la transition naturelle moléculaire 1 vers deux nouveaux pics correspondant aux états hybrides P+ et P-.

le couplage fort lumière-matière et peut être induit même dans l'obscurité la plus totale. Comme dans le cas des agrégats J, les molécules et la cavité peuvent échanger, par le biais des fluctuations, des photons virtuels. Les états hybrides lumière-matière qui sont alors formés (notés P+ et P- dans la figure 1b) sont appelés des états polaritoniques. Ils sont, à résonance, 50 % optiques et ont donc des propriétés que l'on associe habituellement avec les photons. Par exemple, ils dispersent comme la lumière à travers un prisme, c'est-à-dire que leurs bandes d'absorption et d'émission varient avec l'angle d'observation.

États polaritoniques : du scepticisme à la démonstration

Le volume d'une résonance optique est de l'ordre de la longueur d'onde (autour du μm dans le spectre le plus utile à la chimie, comme décrit plus loin), ce qui implique qu'on peut mettre beaucoup de molécules dans ce volume. Ainsi, dans une expérience typique, on a au moins $N = 10^5$ molécules qui interagissent avec un mode d'une cavité optique formé par deux miroirs parallèles (figure 2). Chaque molécule peut se coupler avec le même mode optique. La mécanique quantique nous dit qu'en sommant sur ces N molécules, les

états collectifs formés sont séparés par une énergie, dite de Rabi, qui augmente comme \sqrt{N} . Par exemple, si on couple une transition électronique d'un colorant dans le visible à une cavité résonante, les états P+ et P- sont typiquement délocalisés sur 10^5 molécules et la séparation de Rabi peut atteindre une énergie de l'ordre de l'eV. Le spectre d'absorption du système fortement couplé est ainsi totalement différent de celui de la molécule de départ, comme on peut le voir dans la figure 2 (pour plus de détails sur le couplage fort, voir [2]). Alors que les physiciens, notamment en France, ont étudié les propriétés quantiques et optiques de systèmes fortement couplés depuis plus de cinquante ans, nous nous sommes intéressés aux conséquences du couplage fort sur les propriétés des molécules et des matériaux. En effet, pour un chimiste, il est très clair que si on modifie les états propres d'une molécule, ses propriétés doivent changer comme le spectre d'absorption en témoigne (figure 2). Les propriétés collectives, comme la conductivité, doivent potentiellement aussi être modifiées par la création de ces états délocalisés. On peut également se demander si la nature hybride des états polaritoniques induit des propriétés particulières. Ce sont ces aspects que nous étudions depuis une décennie, travaux qui ont d'abord suscité énormément de scepticisme avant d'inspirer beaucoup d'autres équipes dans le monde.

La toute première démonstration d'une modification de propriété chimique sous couplage fort a été la modification de la vitesse et le rendement d'une réaction photochromique (isomérisation) entre le spiropyrane (forme bicyclique) et la mérocyanine (forme ouverte) [1]. Le couplage fort a été effectué sur la première transition électronique de la mérocyanine dans le visible. Techniquement, un polymère dopé en photochrome a été inséré entre deux miroirs (*figure 2*) espacés d'environ 120 nm pour être en résonance avec le pic d'absorption de la mérocyanine. Cette expérience était une démonstration de principe mais pas très utile pour la chimie. Nous avons cependant suggéré que s'il était possible de modifier une réaction chimique à l'état fondamental en couplant une transition vibrationnelle, cela ouvrirait de nouvelles opportunités pour la synthèse. Les modes vibrationnels étant spectralement localisés dans l'infrarouge, nous pouvions pour ce faire utiliser des cavités optiques microfluidiques avec des miroirs espacés d'une dizaine de microns. À notre grande surprise, ces expériences ont fonctionné au-delà de ce que nous avons imaginé. Nous avons immédiatement constaté que le couplage fort vibrationnel (CFV) est capable de perturber fortement la réactivité chimique, suggérant même une modification de mécanisme réactionnel [3].

Pour illustrer le potentiel en chimie, j'ai choisi deux exemples récents. Le premier est une réaction dans laquelle **R** donne deux produits, **1** et **2** (*figure 3a*); nous voulions savoir si le couplage fort pouvait favoriser un produit par rapport à l'autre, c'est-à-dire affecter la sélectivité. Alors que dans une cuvette normale, le rapport des rendements des produits **1** et **2** est de 60 : 40, il devient 20 : 80 sous couplage fort, montrant que la sélectivité est inversée et favorise le produit **2**. En même temps, il s'accompagne d'un ralentissement de la réaction, traduisant de grands changements dans la thermodynamique d'activation. Je rappelle que cette expérience est faite sans aucune excitation par de la lumière infrarouge.

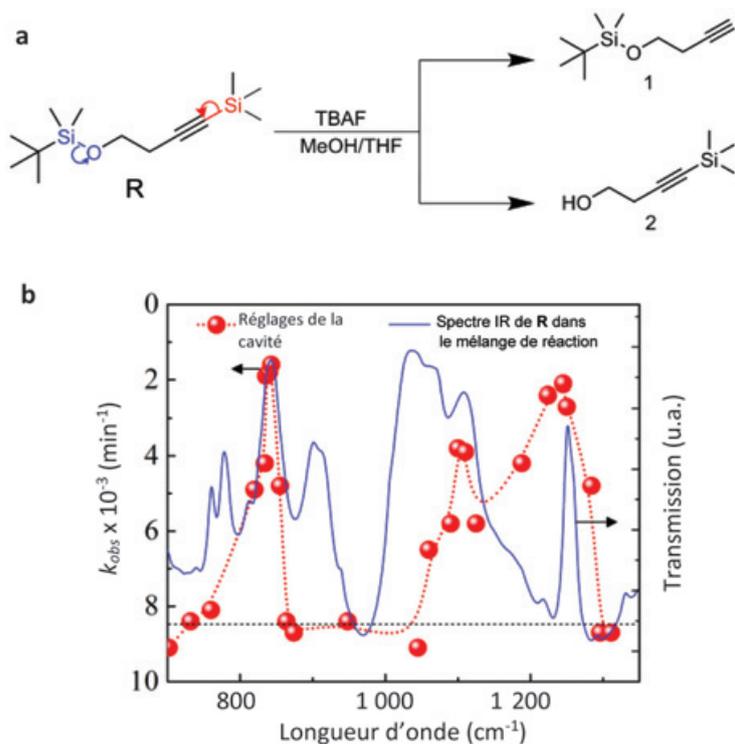


Figure 3 - a) La réaction étudiée (TBAF : fluorure de tétrabutyl ammonium). b) Vitesse observée (points rouges) de la réaction en fonction du couplage fort à différents modes vibrationnels (tracé bleu : spectre IR). La réaction ne ralentit que lorsqu'une des trois vibrations suivantes est couplée : les modes d'étirement Si-C, Si-O et S-CH₃ (reproduit de [6]).

Cette étude a aussi permis de démontrer que le couplage fort vibrationnel permettait de savoir quelle vibration joue un rôle dans la réaction. En effet, comme l'espacement des deux miroirs de la cavité microfluidique est obtenue avec un joint en Mylar flexible, il suffit de serrer plus ou moins quatre vis pour accorder la cavité à différentes vibrations de la molécule (voir vidéo [14]). Comme on peut le voir dans la *figure 3b*, il n'y a que trois modes de vibrations qui jouent un rôle dans la chimie. Le CFV est donc aussi un outil qui aide à comprendre ou vérifier un mécanisme réactionnel.

Depuis que nous avons commencé à analyser la chimie sous CFV, il a été très difficile d'expliquer les très grands changements dans les valeurs thermodynamiques (enthalpie et entropie) d'activation qui sont de l'ordre de 20 kJ/mole ou plus, alors que la perturbation énergétique induite par le CFV, c'est-à-dire la séparation entre les états P+ et P-, n'est que d'environ 1 kJ/mole. De plus, on observe que la vitesse ralentit pour certaines réactions [1, 3, 6, 8-9], alors que pour d'autres, le CFV a un effet catalytique accélérant la réaction jusqu'à un facteur 10⁴ en abaissant la barrière [4-5]. Les nombreuses études théoriques n'ont pas encore pu élucider cette question clé. Nous pensons aujourd'hui que la symétrie peut jouer un rôle fondamental dans la diversité des effets réactionnels observés sous couplage fort.

Grâce aux travaux notamment de Fukui, Woodward et Hoffmann au milieu du siècle dernier, nous savons que la symétrie joue un rôle central dans la réactivité comme l'illustrent les fameux diagrammes de corrélation entre la symétrie des états électroniques des réactifs et des produits. On sait de plus que la symétrie des vibrations peut favoriser ou défavoriser une réaction. Pour vérifier le rôle que la symétrie joue en CFV, nous avons étudié, et c'est le second exemple que je propose ici, une réaction d'équilibre bien connue, celle de la complexation à transfert de charge entre le mésitylène et l'iode :



Le complexe donne lieu à un nouveau pic d'absorption dans l'UV que l'on peut suivre pour extraire la constante d'équilibre K_{DA} de la complexation. Les résultats sont très clairs : non seulement le CFV modifie fortement l'équilibre (1), mais la symétrie du mode vibrationnel détermine à elle seule si la constante d'équilibre augmente ou baisse, comme illustré dans la *figure 4*. La fréquence et la nature de la vibration (e.g. étirement, cisaillement...) n'ont aucun effet. Le CFV des modes de symétrie A' défavorise la réaction alors que celui des modes E' la favorise. Ainsi, le CFV agit sur la symétrie du paysage réactionnel. Si l'on prend en compte la symétrie des molécules en jeu, il apparaît que l'hybridation de la vibration avec le mode de la cavité modifie la stabilité du complexe en agissant sur le diagramme de corrélation électronique par interaction vibronique. Cette étude nous donne une première piste pour expliquer la variété des résultats obtenus et aussi pour pouvoir prédire si une réaction va être accélérée ou ralentie par le CFV.

Les perspectives du couplage fort, au-delà de la chimie

La possibilité de modifier des réactions simplement en les effectuant entre deux miroirs dans l'obscurité ouvre ainsi

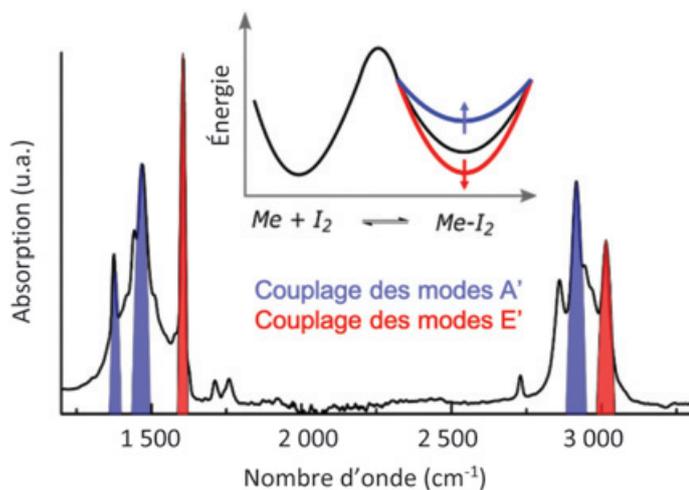


Figure 4 - Le spectre infrarouge du mésitylène et les modifications de l'équilibre avec I_2 en fonction de la symétrie des modes vibrationnels sous couplage fort (reproduit de [7]). Sous CFV, la constante d'équilibre K_{DA} augmente d'un facteur 2,5 pour les vibrations E' et diminue d'un facteur 3 à 4 pour les vibrations A' .

toute une nouvelle perspective pour la chimie. C'est non seulement une nouvelle approche de la synthèse, mais aussi un nouvel outil mécanistique. La technologie pourrait aussi en bénéficier car il n'est pas très difficile de rendre des systèmes microfluidiques massivement parallèles si l'amélioration du rendement ou de la sélectivité est suffisante. Il n'est donc pas surprenant que l'industrie s'y intéresse déjà.

Mais cela ne se limite pas à la chimie. L'activité enzymatique peut en effet être modifiée en couplant les vibrations de l'eau, ouvrant la voie vers la biologie [8]. Les propriétés des matériaux peuvent aussi bénéficier des effets du couplage fort ; plusieurs expériences l'ont déjà montré. La conductivité de semi-conducteurs organiques a été exaltée par la nature délocalisée des états hybrides et la température critique des supraconducteurs a pu être baissée (ou augmentée) par le CFV [13]. Le transfert d'énergie de type Förster peut non seulement être exalté mais aussi s'affranchir de la distance limite d'environ 10 nm en intriquant le donneur et l'accepteur par le couplage fort [11]. Ainsi, s'il est devenu clair depuis une dizaine d'années que le couplage fort a un potentiel exceptionnel pour les sciences moléculaires et celles des matériaux, tout reste à explorer.

- [1] Hutchison J.A., Schwartz T., Genet C., Devaux E., Ebbesen T.W., Modifying chemical landscapes by coupling to vacuum fields, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1592-1596.
- [2] Ebbesen T.W., Hybrid light-matter states in a molecular and material science perspective, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, 2403-2412.
- [3] Thomas A. *et al.*, Ground-state chemical reactivity under vibrational coupling to the vacuum electromagnetic field, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 11462-11466.
- [4] Hiura H., Shalabney A., George J., Vacuum-field catalysis: accelerated reactions by vibrational ultra-strong coupling, **2019**, <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.7234721.v4>
- [5] Lather J., Bhatt P., Thomas A., Ebbesen T.W., George J., Cavity catalysis by cooperative vibrational strong coupling of reactant and solvent molecules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 10635-10638.
- [6] Thomas A. *et al.*, Tilting a ground-state reactivity landscape by vibrational strong coupling, *Science*, **2019**, *363*, 615-619.
- [7] Pang Y. *et al.*, On the role of symmetry in vibrational strong coupling: the case of charge transfer complexation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, <https://doi.org/10.1002/anie.202002527>
- [8] Vergauwe R.M.A. *et al.*, Modification of enzyme activity by vibrational strong coupling of water, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 15324-15328.
- [9] Hirai K., Takeda R., Hutchison J., Uji-I H., Modulation of Prins cyclization by vibrational strong coupling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 5332-5335, <https://doi.org/10.1002/anie.201915632>
- [10] Orgiu E. *et al.*, Conductivity in organic semiconductors hybridized with the vacuum field, *Nat. Mater.*, **2015**, *14*, 1123-1129.
- [11] Zhong X. *et al.*, Energy transfer between spatially separated entangled molecules, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 9034-9038.
- [12] Paravicini-Bagliani G.L. *et al.*, Magneto-transport controlled by Landau polariton states, *Nat. Phys.*, **2019**, *15*, 186-190.
- [13] Thomas A. *et al.*, Exploring superconductivity under strong coupling with the vacuum electromagnetic field, **2019**, arXiv:1911.01459v2.
- [14] <https://seafire.unistra.fr/d/7bb78e5a4607424f94b5>

Thomas W. EBBESEN,

Directeur du Centre international de recherche en chimie (ICFRC) et de l'Institut d'études avancées de l'Université de Strasbourg (USIAS), et membre de l'Institut de science et d'ingénierie supramoléculaires (ISIS).
Il a reçu la Médaille d'or du CNRS en 2019.

*ebbesen@unistra.fr



© Frédérique PLAS/ISI/CNRS Photothèque.



L'affaire Balco, ou quand le couplage LC/MS s'impose dans le contrôle antidopage

Résumé Au cours des années 1990, les constructeurs de spectromètres de masse mettent sur le marché des appareils permettant d'effectuer en routine des analyses où les méthodes séparatives en phase liquide sont directement reliées à la spectrométrie de masse en tandem (LC/MS/MS). Ces nouveaux outils au service de l'analyse chimique offrent des moyens accrus pour mieux dépister des fraudes, notamment pour lutter contre le dopage sportif. La détection de la tétrahydrogestrinone (THG) au Laboratoire d'analyse olympique de l'Université de Californie à Los Angeles révéla ces nouvelles possibilités en dévoilant au grand jour une substance illicite présumée invisible lors des contrôles officiels.

Mots-clés Chimie analytique, impact sociétal, LC/MS/MS, antidopage, tétrahydrogestrinone, Balco.

Abstract **The Balco affair, or when LC/MS coupling is essential in doping control**

During the years 1990, mass spectrometer manufacturers introduced new instruments that could routinely perform liquid-phase separation methods (LC) directly coupled to tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). These new tools provided increased means to better detect frauds, in particular doping in sport. The detection of tetrahydrogestrinone (THG) at the University of California's Olympic Analysis Laboratory in Los Angeles revealed these new possibilities by unveiling an allegedly unseen illicit substance under conventional urine athlete controls.

Keywords Analytical chemistry, societal impact, LC/MS/MS, anti-doping control, tetrahydrogestrinone, Balco.

L'impact de la chimie analytique sur la société

Les méthodes d'analyse chimique étendent les moyens de perception humains pour évaluer l'environnement, au-delà des cinq sens fondamentaux [1]. L'introduction de nouveaux appareils et des protocoles méthodologiques qui leur sont liés modifie souvent cette perception, avec parfois des conséquences sociétales importantes, par exemple dans le domaine économique, légal ou comportemental. Deux exemples ont été décrits précédemment dans *L'Actualité Chimique*, l'un concernait l'identification de traces de benzène dans l'eau de Perrier en 1991 [2], l'autre celle du stanozolol ainsi que l'un de ses métabolites dans l'urine de Ben Johnson, le finaliste déchu de l'épreuve du 100 m des Jeux olympiques de Séoul en 1988 [3]. Dans les deux cas, le déclencheur de l'affaire fut une simple analyse au moyen d'un équipement pour le couplage en ligne de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse (GC/MS).

L'exemple qui suit concerne aussi la lutte antidopage. Il survient alors que les méthodes de contrôle du dopage par les laboratoires accrédités par le Comité international olympique (CIO), basées sur le couplage GC/MS/MS, atteignent leurs limites. D'autres moyens devenaient nécessaires pour dépister les nouvelles formes de fraudes qui avaient émergé à la fin des années 1990. Des molécules pharmaceutiques légales furent parfois détournées de leur usage à des fins de dopage sportif, par exemple des diurétiques utilisés entre autres dans le traitement de l'insuffisance cardiaque, l'hypertension et l'insuffisance rénale. Certains, tel le furosémide, augmentent les volumes urinaires et diluent ainsi les molécules dopantes en dessous de leur seuil de détection. D'autres, au contraire, tel le probénécide, retardent le passage des anabolisants dans les urines avant les analyses.

Il y eut également des molécules de synthèse conçues spécifiquement pour échapper aux contrôles des laboratoires

accrédités, habituellement qualifiées de « designer drugs » tant dans des articles en anglais qu'en français. Celle dont il est question ici fit grand bruit au tournant des années 2000. La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse simple (LC/MS) ou en tandem (LC/MS/MS) s'affirma à cette occasion comme un moyen efficace de confondre des fraudeurs qui pensaient avoir absorbé des dopants indécélables.

« The clear », un produit de synthèse distribué par le laboratoire Balco à des fins de dopage

L'affaire est décrite en détail dans d'innombrables sources documentaires (voir entre autres [4-5]). Ses prémisses se résument ainsi : le laboratoire Balco (Bay Area Laboratory Co-operative) était un établissement situé dans la banlieue de San Francisco, fondé par Victor Conte, un nutritionniste autoproclamé, dépourvu de diplômes universitaires. Ce laboratoire était censé effectuer des analyses de sang ou d'urine, mais son activité majeure était de fournir des compléments alimentaires, notamment à des sportifs de renom à la fin des années 1990. Dès 2002, un agent fédéral du fisc, Jeff Novitsky, particulièrement opiniâtre et tenace, va s'intéresser de près à un possible trafic de substances dopantes, notamment une, surnommée « the clear », réputée être indécélable par le protocole d'analyse des laboratoires accrédités par le CIO [5].

En 2003, cette pression sur le laboratoire Balco pousse Trevor Graham, précédemment entraîneur de l'athlète Marion Jones, à prendre contact de manière anonyme avec l'agence antidopage américaine, située dans le Colorado, et à lui faire parvenir une seringue utilisée, ramassée dans un vestiaire et supposée avoir contenu « the clear ». Un extrait au méthanol du contenu de la seringue est ensuite transmis à Don H. Catlin, directeur du Laboratoire d'analyse olympique de l'Université de



Figure 1 - Don H. Catlin en 2005 dans son laboratoire au « Anti-Doping Research Institute » de l'Université de Californie (Los Angeles). À gauche de la photo : un appareil LC/MS/MS du fabricant Sciex utilisé pour détecter la tétrahydrogestrinone (THG). Photo par Jeff Minton (jeff@jeffminton.com), avec permission d'Oliver Catlin (ocatlin@bscg.org), DR.

Californie à Los Angeles, un laboratoire créé à l'occasion des Jeux olympiques de 1984 dans cette ville (figure 1).

Une recherche sur Google en décembre 2019 avec les seuls termes « affaire Balco + THG » conduit à plus de 35 000 occurrences. Inutile de les résumer tant elles sont nombreuses. L'éclairage que nous donnons ici est différent. Comme précédemment [3], il met en exergue le protocole expérimental et l'instrumentation innovante en spectrométrie de masse adoptée avec succès. Plusieurs publications scientifiques de Don H. Catlin et ses collaborateurs décrivent minutieusement comment la substance contenue dans la seringue, *a priori* inconnue et non détectable, put être identifiée, puis la méthode analytique mise au point pour l'identifier dans l'urine. Ceci est exposé de manière rigoureuse dans *Rapid Communications in Mass Spectrometry* [6], et dans un style « grand public » dans *Chemical Engineering News* [7] puis dans les pages A d'*Analytical Chemistry* [8], deux publications de l'American Chemical Society qui souhaitait mettre en lumière le travail remarquable de Don H. Catlin.

Le mauvais résultat de l'analyse GC/MS

La méthode identique à celle pratiquée lors des Jeux olympiques de 1988 à Séoul, appliquée à l'extrait de la seringue après préparation exhaustive de dérivés per-triméthylsilylés, conduit à une forêt de plus d'une trentaine de signaux

chromatographiques, tous non identifiables, à l'exception d'un seul, estimé être une impureté du produit majeur. Si une substance est présente dans la seringue, elle est bien indécélable par les laboratoires accrédités par le CIO pour l'analyse des stéroïdes anabolisants. Par chance, un spectre de masse clair est obtenu en ne faisant rien d'autre que d'analyser directement la solution, sans préparer de dérivés volatils. Un stéroïde donne parfois un spectre de masse interprétable sous ionisation électronique (EI) s'il présente une structure capable de stabiliser le site initial d'ionisation, tel un cycle aromatique ou un cycle pyrazole, et que l'on dispose d'une quantité suffisante et non de traces [3]. L'analyse directe de la solution inconnue dans un appareil GC/MS quadripolaire à basse résolution révèle un signal chromatographique majeur et un ion moléculaire à m/z 312,2. La mesure de la masse exacte m/z 312,2080 par GC/MS à haute résolution suggère la formule élémentaire $C_{21}H_{28}O_2$. Les fragmentations sont semblables à celles de deux stéroïdes déjà connus comme anabolisants interdits, avec en commun une structure conjuguée 4,9,11-triène 3-one : la trenbolone et la gestrinone (figure 2). L'ensemble de ces résultats oriente vers l'hypothèse d'un dérivé tétrahydrogéné de la gestrinone, abrégé en THG, que confirment la synthèse et les données analytiques par RMN, GC, LC et MS.

Les protocoles habituels ne pouvaient pas déceler la THG

Le groupement -OH en position 17 est stériquement encombré par le groupement éthyle voisin (figure 2), ce qui diminue sa réactivité vis-à-vis d'agents silylants. De plus, un alcool tertiaire est moins réactif à ce type de réaction qu'un alcool primaire ou secondaire. Tout concourt à rendre difficile d'en obtenir un dérivé triméthyl silyl, permettant à la THG d'échapper aux méthodes d'analyse des laboratoires accrédités et d'entretenir sa réputation d'être indécélable. La trentaine de pics inconnus s'explique par des dégradations fréquentes au cours d'étapes de préparation de dérivés silylés, créant de nombreux artéfacts. En clair, la préparation de dérivés volatils par silylation complexifie l'analyse au lieu de la simplifier. Le terme « designer drug » comme résultat d'une conception élaborée est ici abusif, car le chimiste Patrick Arnold a effectué une simple hydrogénation catalytique en une étape sur une molécule connue et qu'il était facile de se procurer, la gestrinone étant un médicament utilisé pour traiter l'endométriose (figure 3) [9].

La solution pour doser la THG : le couplage LC/MS/MS

Analyser directement la THG par GC/MS, sans en préparer un dérivé volatil, n'est possible que si l'on en dispose d'une quantité suffisante. À l'état de traces, la THG est trop

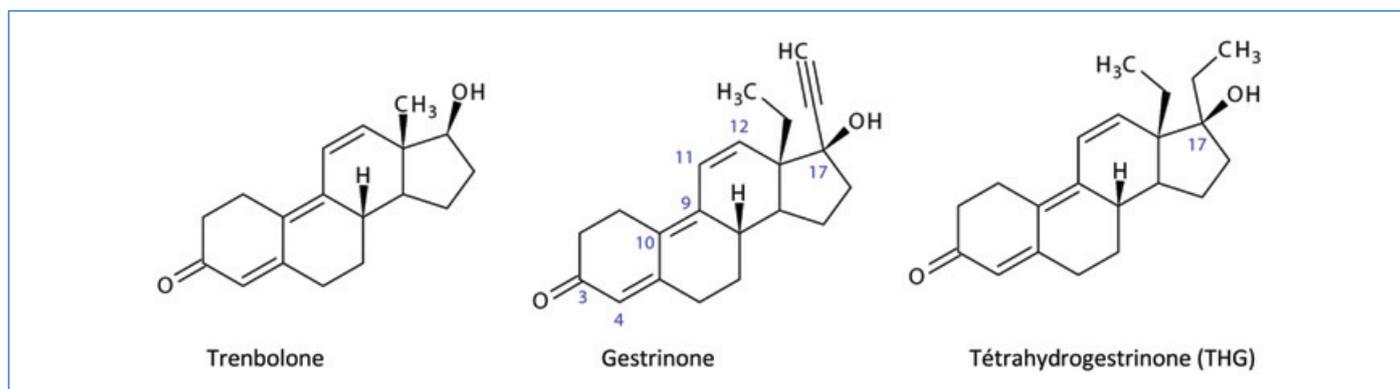


Figure 2 - Stéroïdes anabolisants de la famille triène 4,9,11 3-one.

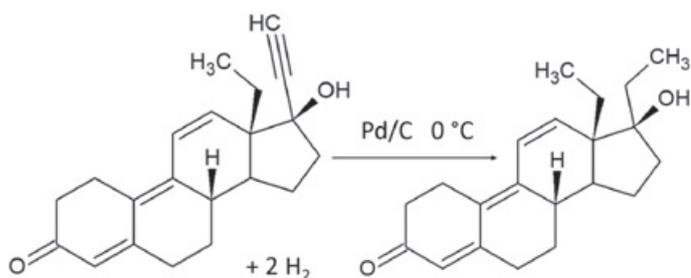


Figure 3 - Synthèse de la tétrahydrogestrinone.

polaire pour ne pas être retenue de manière irréversible par la colonne chromatographique. Avec un appareil pour le couplage LC/MS/MS, tel celui à gauche sur la *figure 1*, l'analyse se simplifie. La THG ($M = 312$) se protone facilement par ionisation électrospray (ESI) en mode positif. Elle forme un ion abondant ($MH^+ = 313$), dissocié ensuite dans la chambre de collision de l'appareil en deux fragments caractéristiques (m/z 241 et 159) sur lesquels s'appuie le dosage.

Après l'identification du contenu de la seringue, une méthode fut mise au point sur l'animal pour détecter la THG, selon un protocole classique en toxicologie. Dans une première étape, des urines de singes de genre babouin sont recueillies. Ces urines « blanches » sont dopées à quantités croissantes connues du stéroïde visé. La THG en solution dans un solvant pur, par exemple de l'acétonitrile, et la même quantité de THG en solution dans de l'urine blanche ne donnent pas le même signal de détection en raison de ce qui est appelé l'« effet de matrice », généralement un signal atténué dans l'urine. Dans une seconde étape, la molécule de THG est administrée à l'animal par injection intraveineuse et par injection intramusculaire. Au cours du métabolisme, elle est excrétée dans l'urine sous forme de glucuronides. L'analyse se simplifie comparée aux méthodes utilisant le couplage GC/MS ; il faut toujours extraire et hydrolyser les glucuronides de la THG, mais il suffit ensuite d'analyser directement la THG libérée par LC/MS/MS, sans devoir préparer un dérivé par un agent silylant, cause majeure de l'échec des protocoles GC/MS.

Il faudrait modérer le rôle du couplage LC/MS/MS utilisé ici, car l'API 300 constitué d'un ensemble de filtres quadripolaires de faible résolution n'aurait pas permis à lui seul d'identifier la THG. Il ne pouvait que donner sa masse moléculaire à une décimale près, un résultat insuffisant pour conduire à une formule chimique élémentaire, puis à une structure moléculaire. Les autres moyens analytiques du laboratoire étaient nécessaires pour baliser le chemin à suivre par l'appareil LC/MS/MS pour retrouver la THG dans une matrice complexe. Toutefois, les articles relatant l'affaire Balco illustrée d'une photo du Dr. Don H. Catlin ([6-8] et *figure 1*) le montrent toujours posant au côté d'un appareil LC/MS/MS, traduisant ainsi le rôle crucial de cet instrument.

Des conséquences dévastatrices pour les fautifs

Le couplage LC/MS/MS venait ainsi de faire une entrée brillante dans le domaine du dépistage du dopage et dévoilait dès lors la présence de la THG dans les échantillons d'urine d'athlètes contrôlés au terme d'épreuves sportives. Comme pour les deux histoires racontées précédemment [2-3], la déflagration fut planétaire. Parmi les 550 échantillons d'urine d'athlètes qui avaient été conservés, vingt furent déclarés positifs, notamment celles d'athlètes de renommée mondiale dont les carrières furent altérées, voire interrompues. Parmi

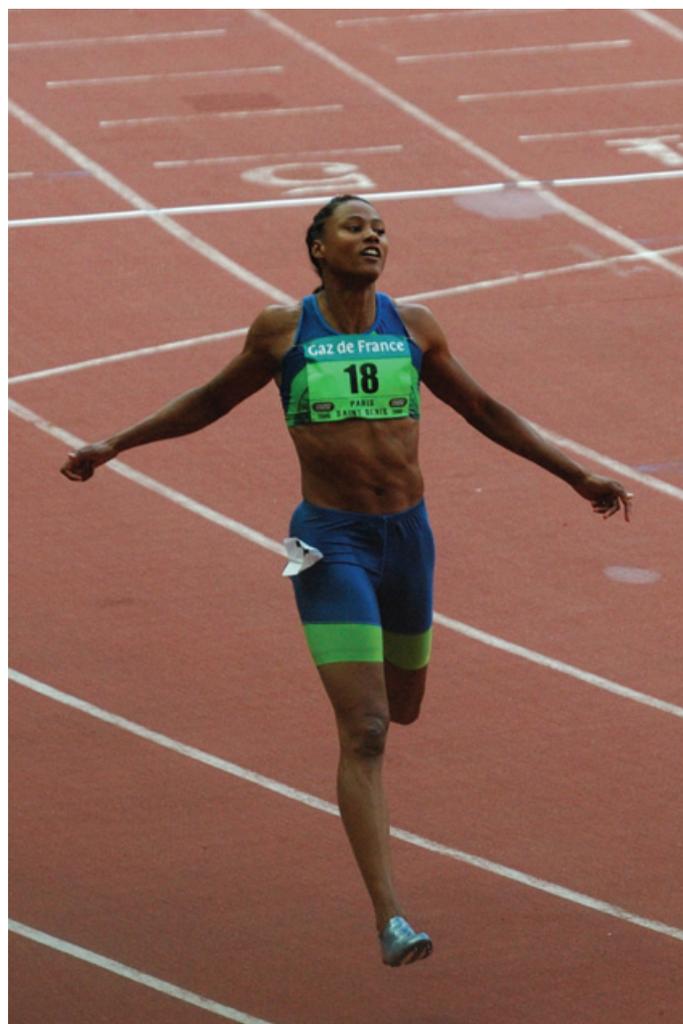


Figure 4 - Marion Jones remporte la finale du 100 m au meeting Gaz de France, Paris Saint-Denis, le 8 juillet 2006. Photo : Wikipédia, licence cc-by-sa-2.0, Thomas Faivre-Duboz.

les plus connues [5] : Barry Bonds (baseball), C.J. Hunter (lancer de poids), et les sprinters Kelli White, Dwain Chambers, Tim Montgomery, Regina Jacobs et Marion Jones. Cette dernière, vainqueur entre autres courses de la finale du 100 m au meeting Gaz de France en 2006 (*figure 4*), rendit en 2007 les trois médailles d'or et les deux médailles de bronze qu'elle avait remportées aux Jeux olympiques de Sydney en 2000. Tous les acteurs de Balco furent condamnés, soit à des peines de prison ferme, soit avec sursis, et à de fortes amendes, que ce soient les dirigeants (Vicor Conte, James Valente), le chimiste Patrick Arnold, les entraîneurs (Greg Anderson, Remi Korchemny), et également Trevor Graham, le lanceur d'alerte ayant expédié la seringue qui avait tout déclenché.

Une pause dans le combat entre la lance et le bouclier, mais pas une fin

Dans les années qui suivirent l'affaire Balco, le couplage LC/MS/MS devint un appareillage présent dans tous les laboratoires de dépistage du dopage humain ou animal, en particulier en France au Laboratoire d'analyses de l'Agence française de lutte contre le dopage (AFLD) (voir *encadré*). Leurs performances ont été continuellement améliorées au cours de la dernière décennie, dans toutes les parties essentielles de l'instrumentation, pour un coût croissant, dans une fourchette allant actuellement de 100 à 600 k€. Dans les années 2000, la spectrométrie de masse à haute résolution

Le département des analyses de l'AFLD en quelques chiffres

Anciennement dénommé Laboratoire national de dépistage du dopage (LNDD), le Laboratoire d'analyses de l'Agence française de lutte contre le dopage (AFLD) est situé de longue date dans le parc du Centre de ressources, d'expertise et de performance sportive (CREPS) Ile-de-France à Châtenay-Malabry (Essonne). Il sera prochainement relocalisé au premier semestre 2023 sur le campus de la Faculté des sciences d'Orsay, dans le bâtiment 409, afin d'être prêt pour les Jeux olympiques et paralympiques de 2024 à Paris.

Les informations fournies par Michel Audran, qui dirigea le laboratoire d'analyses de 2017 à 2019, donnent une idée de l'importance des méthodes séparatives couplées à la spectrométrie de masse (GC/MS et LC/MS) dans la lutte contre le dopage sportif. Le parc instrumental inclut quatorze appareils GC/MS et onze appareils LC/MS, toutes techniques de spectrométrie de masse confondues – basse résolution, haute résolution (HRMS), analyses en tandem (MS/MS), analyses isotopiques.

En 2019, le laboratoire emploie 40 personnes. Il est à même de dépister plus de 650 substances, dont un tiers par GC/MS et deux tiers par LC/MS. Au dernier pointage annuel, 12 000 analyses d'urine et 3 000 analyses de sang y ont été pratiquées. Le nombre d'analyses réalisées et de substances dépistées croît chaque année. Depuis septembre 2019, le laboratoire est dirigé par le Suédois Magnus Ericsson.



Exemples d'équipements LC/MS/MS au Laboratoire d'analyses de l'AFLD à Châtenay-Malabry.

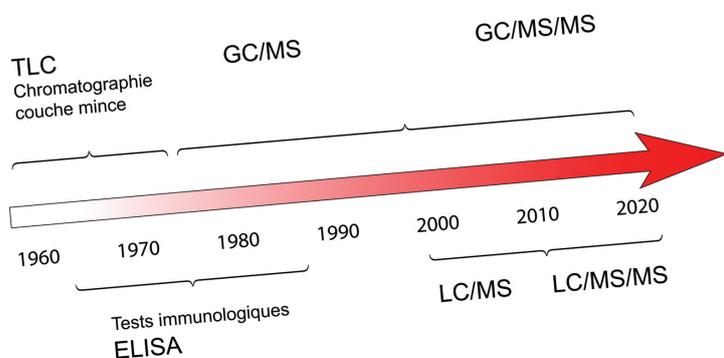


Figure 5 - Évolution des techniques d'analyse pour la détection des stéroïdes (d'après [11]).

était essentiellement pratiquée à l'aide d'appareils à secteurs électriques et magnétiques ; elle est remplacée de nos jours par des analyseurs à temps de vol ou des orbitraps.

Les méthodes GC/MS puis LC/MS permirent de tracer de nombreuses molécules xénobiotiques absorbées à des fins de dopage et de les bannir en les inscrivant dans les registres d'instances officielles du milieu sportif (figure 5), mais ce ne fut qu'une pause. D'autres voies furent explorées par les fraudeurs, telles les molécules naturellement présentes dans l'organisme et susceptibles d'accroître les performances sportives, par exemple l'érythropoïétine (EPO), ouvrant une nouvelle page dans la lutte antidopage [10].

L'auteur remercie Oliver Catlin, président et co-fondateur de Banned Substance Control Group (BSCG), pour la photo de son père en 2005, ainsi que Michel Audran, professeur émérite au Laboratoire de

biophysique et bioanalyse de l'Université de Montpellier et directeur du Laboratoire d'analyses de l'AFLD (2016-2019), pour ses conseils et données (photo de l'encadré).

- [1] Arpino P., La face cachée de la chimie analytique, in *Chimie et expertise : Sécurité des biens et des personnes*, M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier, P. Rigny (coord.), EDP Sciences/Fondation de la Maison de la Chimie, **2015**, p. 113-125, www.mediachimie.org/sites/default/files/expertise_p113.pdf
- [2] Arpino P., Voici 20 ans : Perrier ou l'analyse qui fit pschitt!, *L'Act. Chim.*, **2010**, *341*, p. 46-51.
- [3] Arpino P., Séoul 1988 : l'analyse qui renversa l'idole, *L'Act. Chim.*, **2017**, *422-423*, p. 9-14.
- [4] Balco scandal, *Wikipedia*, https://en.wikipedia.org/wiki/BALCO_scandal, consulté le 4 mars 2020.
- [5] Bourcier N., Affaire Balco sur la piste du dopage, *Le Monde* **2005**, *26 août*, p. 8.
- [6] Catlin D.H., Sekera M.H., Ahrens B.D., Starcevic B., Chang Y.-C., Hatton C.K., Tetrahydrogestrinone: discovery, synthesis, and detection in urine, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004**, *18*, p. 1245-1249.
- [7] Ritter S.K., Designer steroid rocks sport world, *Chem. Eng. News*, **2003**, *81*, p. 66-69.
- [8] Mukhopadhyay R., Catching the bad sports, *Anal. Chem.*, **2007**, *79*, p. 3963-3965.
- [9] Thomas E.J., Cooke I.D., Impact of gestrinone on the course of asymptomatic endometriosis, *Br. Med. J. Clin. Res. Ed.*, **1987**, *294*, p. 272-274.
- [10] Leuenberger N., Reichel C., Lasne F., Detection of erythropoiesis-stimulating agents in human anti-doping control: past, present and future, *Bioanalysis*, **2012**, *4*, p. 1565-1575.
- [11] Decloedt A., Van Landschoot A., Vanhaecke L., Mass spectrometry for the detection of endogenous steroids and steroid abuse in (race) horses and human athletes, *Mass Spectrometry*, IntechOpen, **2017**, p. 229-251, doi: 10.5772/intechopen.68593.

Patrick ARPINO,

Ancien directeur de recherche au CNRS, ancien président de la division Chimie analytique de la Société Chimique de France (2000-2005), élu membre du Bureau du groupe Histoire de la chimie de la Société Chimique de France en mai 2020.

*patrick.arpino@chimieparistech.pls.eu
www.researchgate.net/profile/Patrick_Arpino

Redox anionique pour les batteries à haute énergie

Défis et perspectives

Résumé Notre dépendance croissante vis-à-vis des batteries lithium-ion pour le stockage d'énergie exige une amélioration de leurs électrodes positives (cathodes), qui fonctionnent encore grâce au redox cationique des métaux de transition. L'émergence du redox anionique – une approche transformationnelle qui double la capacité des électrodes positives « Li-riche » – a récemment suscité de grands espoirs mondialement. Toutefois, des questions subsistent sur les origines fondamentales du redox anionique et sur son potentiel dans les applications pratiques. Pour répondre précisément à ces questions, les connaissances de la chimie des solides, de l'électrochimie, de la spectroscopie des rayons X et de la thermochimie sont utilisées. Pour ce faire, à travers des études expérimentales menées à la fois sur un matériau « modèle » (à base de métal 4d) et sur un matériau « pratique » (à base de métal 3d), il est montré dans cet article comment l'interaction fondamentale entre les processus de redox cationique et anionique régit les propriétés pratiques de ces matériaux (hystérésis de tension, performance de vitesse, production de chaleur). Puis sont abordées leurs chances d'implantation sur le marché face aux cathodes lamellaires à base de nickel qui prévalent aujourd'hui.

Mots-clés Batteries lithium-ion, redox anionique, électrochimie, spectroscopie d'absorption des rayons X, spectroscopie de photoélectrons de rayons X, calorimétrie isothermique.

Abstract Anionic redox for high-energy batteries: challenges and outlook

Our increasing dependence on lithium-ion batteries for energy storage applications calls for continual performance improvements of their positive electrodes (cathodes), which have so far relied solely on cationic redox of transition-metal ions for driving the electrochemical reactions. Great hope has recently been placed on the emergence of anionic redox – a transformational approach for designing Li-rich positive electrodes as it leads to a near-doubling of capacity – hence generating worldwide research interest. However, questions have been raised on the fundamental origins of anionic redox and whether its full potential can be realised in applications. This is exactly what this article aims to answer by using the knowledge from the fields of solid-state chemistry, electrochemistry, X-ray spectroscopy, and thermochemistry. Through comprehensive experimental studies that were performed in parallel on one “model” (4d metal based) and one “practical” (3d metal based) material, this article highlights how the fundamental interplay between cationic and anionic redox processes governs the application-wise important properties of these promising battery materials (i.e. voltage hysteresis, rate performance, and heat generation). Lastly, this article summarizes their chances for market implementation in face of the competing nickel-based layered cathodes that are prevalent today.

Keywords Lithium-ion batteries, anionic redox, solid-state electrochemistry, X-ray absorption spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, isothermal calorimetry.

D'où viennent les batteries lithium-ion ? Jusqu'où rouleront-elles ?

L'invention des batteries au lithium dans les années 1970 a été récompensée par le prix Nobel de chimie décerné en 2019 à John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino. Ces batteries ont d'abord permis l'adoption massive de l'électronique portable dans les années 1990, puis des véhicules électriques dans la dernière décennie, tout cela grâce à l'augmentation de leur densité énergétique (multipliée par trois en 25 ans) (*figure 1*) [1-2]. Les batteries électrochimiques se composent d'une électrode positive (cathode) et d'une électrode négative (anode), séparées par l'électrolyte. La différence de potentiel électrochimique des deux électrodes détermine la tension de la cellule, tandis que l'étendue de leurs réactions avec le lithium (quantité de Li qu'elles peuvent incorporer ou libérer) détermine la capacité de stockage. L'énergie stockée est simplement un produit de la tension et de la capacité de la cellule. Par conséquent, la densité d'énergie volumétrique (Wh L^{-1}) et l'énergie gravimétrique

(Wh kg^{-1}) d'une batterie électrochimique rechargeable dépend principalement des capacités spécifiques (mAh g^{-1}) et des potentiels de fonctionnement (V) des deux électrodes. La sélection des bonnes réactions électrochimiques et le réglage des propriétés des matériaux d'électrode sont donc les moyens les plus efficaces pour augmenter la densité d'énergie. Aujourd'hui, les électrodes dans les batteries Li-ion ont des structures permettant l'intercalation réversible du lithium. Avec les recherches en cours sur les matériaux avancés de cathode et d'anode, la densité d'énergie des batteries Li-ion « avancées » devrait continuer d'augmenter (*figure 1*) [2]. Au-delà des technologies Li-ion, il y a également des recherches sur des batteries basées sur d'autres réactions électrochimiques, telles que Na-ion, K-ion, Mg-ion, Li(Na)-soufre, Li(Na)- O_2 , etc. [3-4]. Cependant, les estimations d'ingénierie de système révèlent qu'aucune de celles-ci ne devrait surpasser la performance future du Li-ion en termes de densité d'énergie [5-8]. La technologie Li-ion prévaudra donc dans un avenir proche pour les véhicules électriques, où le volume est d'une importance capitale [2]. Pour des applications où

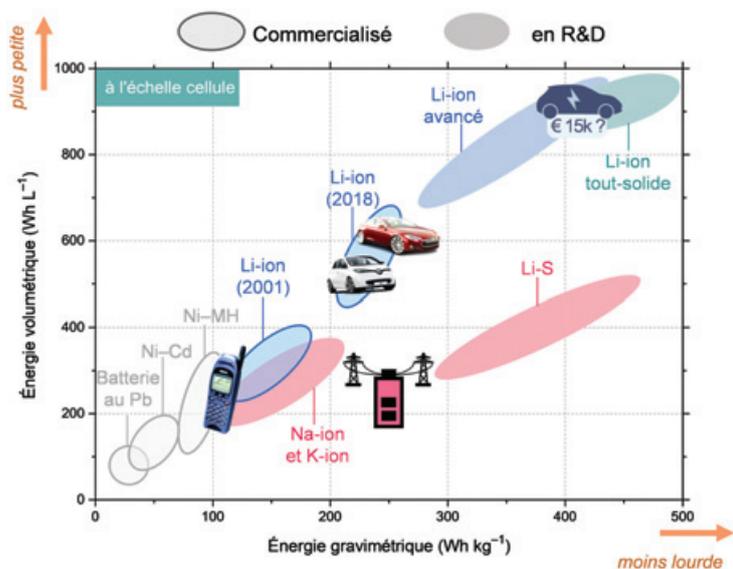


Figure 1 - Évolution des différentes technologies de batteries en termes d'énergie à l'échelle de la cellule. Ces tendances, initialement signalées en 2001 par Tarascon et Armand [9], ont été étendues ici pour montrer le statut actuel et les possibilités futures. Parmi les technologies futures, seules celles avec des cellules prototypes entièrement démontrées ont été incluses.

le volume est moins crucial, telles que le stockage stationnaire, les batteries Na(K)-ion ou Li-S seront potentiellement préférables grâce à l'abondance de leurs éléments et leur faible coût.

L'avenir des batteries Li-ion « avancées » repose en particulier sur les propriétés électrochimiques des matériaux de cathode de nouvelle génération. Pour donner une perspective, revenons en arrière : dans les années 1970, les chalcogénures de métaux de transition 3d/4d sans lithium (TiS_2 , MoS_2 , NbSe_3 ...) ont été identifiés pour la première fois comme cathodes d'insertion pour construire les batteries « Li-métal » [10]. Parmi celles-ci, le système Li/TiS_2 , lancé à Exxon par Whittingham, était le plus prometteur en raison de son faible poids et de l'excellente réversibilité du Li_xTiS_2 ($0 < x < 1$) solution-solide. Malheureusement, en raison des risques de sécurité liés à la croissance du lithium dendritique à l'anode

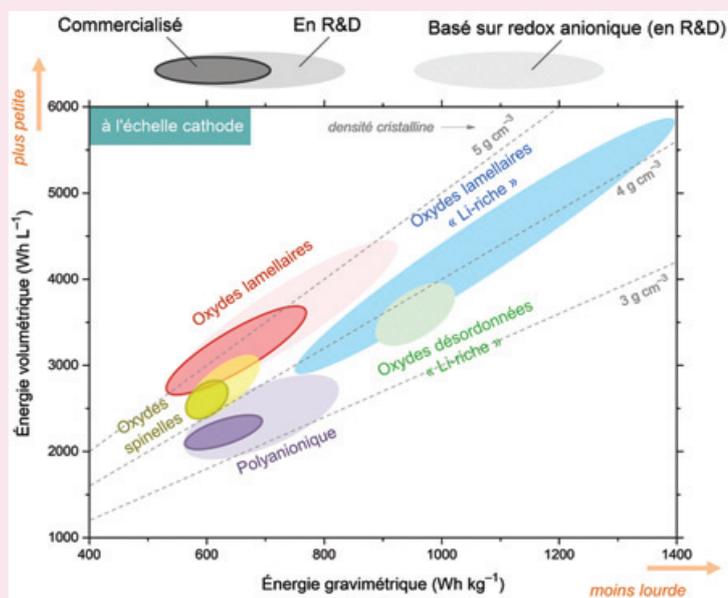
métal-lithium, la batterie d'Exxon n'a jamais pu être commercialisée. Pour contourner ces problèmes, le concept de la technologie Li-ion (ou batterie « rocking chair ») a été proposé dans les années 1980 et sa commercialisation a eu lieu en 1991 [11]. Cette percée a impliqué le remplacement simultané du lithium métal par des matériaux carbonés à l'électrode négative, et des hôtes d'insertion sans lithium par des composés d'insertion d'oxyde à base de lithium à l'électrode positive. Ces électrodes à oxyde offraient un potentiel cellulaire accru en raison d'une électronégativité plus élevée de l'oxygène que du soufre. Les premières batteries commerciales de Sony ont utilisé du LiCoO_2 lamellaire comme électrode positive, en raison de l'excellente réversibilité électrochimique du $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 0,5$) découvert dans le laboratoire de Goodenough en 1980 [12]. Le succès des batteries Li-ion avec LiCoO_2 a ouvert les portes aux chimistes pour tester de nombreux composés cristallins connus et concevoir de nouveaux matériaux de cathode pour les batteries Li-ion « avancées » (listées dans l'encadré) [13].

Comment s'affranchir de la limite d'énergie ? L'avènement du redox anionique

L'étendue de l'intercalation électrochimique du lithium (et donc la limite de stockage d'énergie) dans la plupart des cathodes est principalement régie par le changement de l'état d'oxydation de leurs cations de métaux de transition (TM) [15], i.e. $\text{Co}^{3+/4+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, $\text{Ni}^{3+/4+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$, $\text{Mn}^{3+/4+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, $\text{Fe}^{2+/3+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, et $\text{Mn}^{2+/3+}$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$. Ceci est appelé « redox cationique », par opposition au « redox anionique » où le ligand devient également redox-actif ($\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{O}^{n-}$ dans les oxydes, avec $n < 2$). Une telle chimie redox anionique réversible dans les cathodes « Li-riche » peut offrir une capacité de stockage de charge supplémentaire au-delà du redox cationique, permettant donc des cathodes à plus hautes capacité et énergie (encadré).

Parmi celles-ci, les oxydes lamellaires à base de manganèse tels que $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ (Li-riche NMC) qui sont dérivés de Li_2MnO_3 (également exprimé comme

Cathodes pour batteries Li-ion



Seules les cathodes d'intercalation sont incluses. Les valeurs sont à l'échelle des cathodes, c'est-à-dire seulement normalisées par la masse de cathode. En ce qui concerne l'énergie parmi les cathodes déjà commercialisées, la supériorité des oxydes lamellaires (rouge) sur les oxydes spinelles (jaune) et les cathodes polyanioniques (violet) est évidente.

Cette supériorité devrait se poursuivre dans un proche avenir, car les oxydes lamellaires ont encore des possibilités d'amélioration (zone rouge pâle), en particulier avec les efforts en cours pour permettre des cathodes lamellaires « high-Ni » à haute énergie [14]. Au-delà de cela, les seules cathodes qui peuvent repousser les limites d'énergie sont les cathodes « Li-riche » lamellaires (bleue haché) ou désordonnées (vert haché), qui sont basées sur la redox cationique et anionique combinée.

Liste des composés - Oxydes lamellaires : LiCoO_2 , $\text{Li}[M]\text{O}_2$ avec $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Al}$; Oxydes spinelles : LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$; Polyanionique : LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiVPO_4F ; Oxydes lamellaires « Li-riche » : Li_2MnO_3 , $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2$ avec $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$; Oxydes désordonnés « Li-riche » : $\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$, $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$.

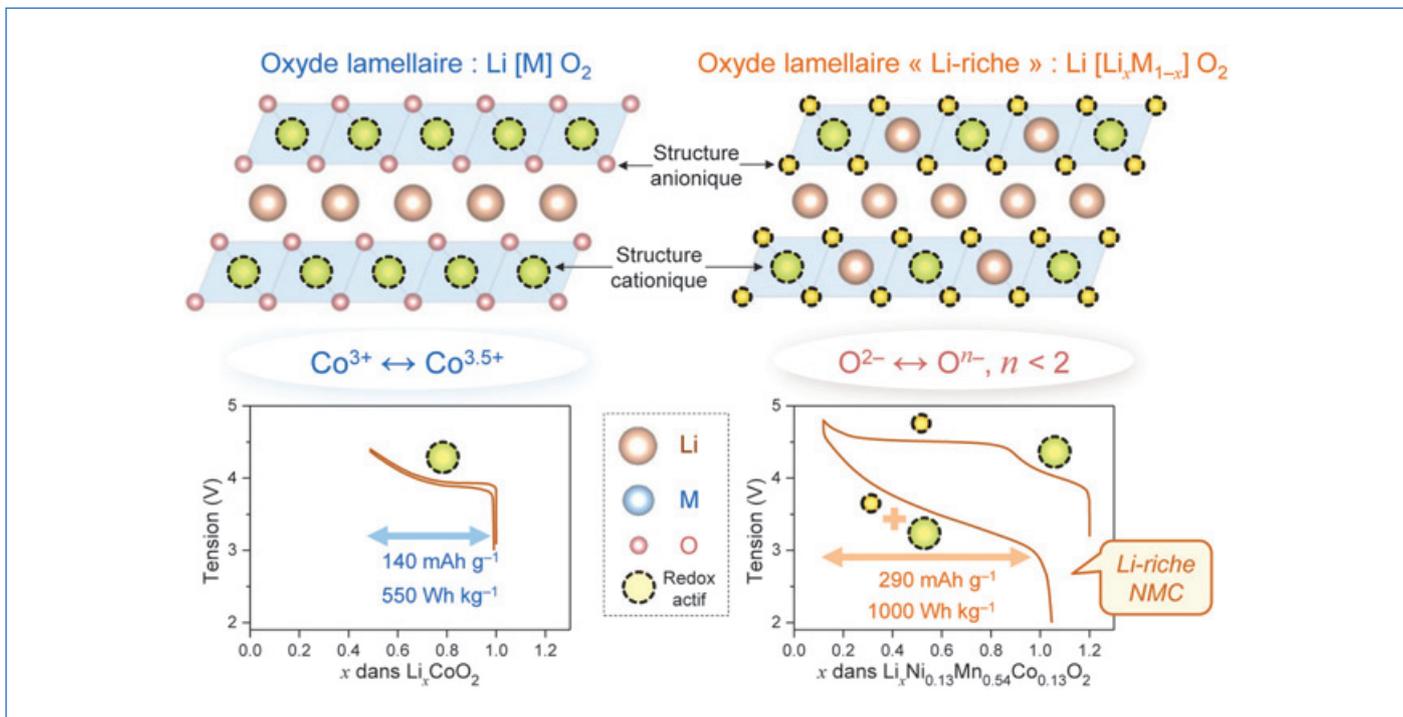


Figure 2 - Comparaison des oxydes lamellaires Li-stœchiométriques (gauche) et « Li-riche » (droite). La structure schématique des oxydes lamellaires, tels que LiCoO_2 , est comparée à celle des « Li-riche », tels que les Li-riche NMC (Ni-Mn-Co). Ces derniers contiennent un excès de Li dans les couches de métaux de transition. Leurs profils de tension indiquent presque un doublement de la capacité et de l'énergie en raison des processus redox cationiques et anioniques cumulatifs, qui se produisent comme indiqué sur les courbes de tension. Les réactions redox formelles sont : $\text{LiCo}^{3+}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{0,5}\text{Co}^{3,5+}\text{O}_2$ et $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}^{2+}_{0,13}\text{Mn}^{4+}_{0,54}\text{Co}^{3+}_{0,13}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{0,1}\text{Ni}^{4+}_{0,13}\text{Mn}^{4+}_{0,54}\text{Co}^{4+}_{0,13}\text{O}^{1,65-}_2$ [20].

$\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2]$ sont connus depuis 2001 [16]. Cependant, la maîtrise de leur électrochimie a été difficile, en partie parce que leur mécanisme de redox pour expliquer la haute capacité n'était pas entièrement compris initialement. Mais à partir de 2012, les chercheurs ont finalement réussi à résoudre le puzzle et ont démontré l'existence de redox anionique réversible, notamment via des matériaux modèles dérivés de Li_2RuO_3 [17] et Li_2IrO_3 [18]. Ceci a renouvelé l'intérêt mondial pour les oxydes lamellaires « Li-riche », conduisant non seulement à leur meilleure compréhension (figure 2) et à la découverte de nouveaux oxydes lamellaires « Li-riche » à base de métaux 3d plus abondants, mais également à l'émergence d'une nouvelle classe de cathodes appelées oxydes désordonnés « Li-riche » [19].

Néanmoins, l'avantage du redox anionique en termes d'énergie est malheureusement éclipsé par plusieurs défis pratiques. Ce travail a tenté de comprendre l'origine fondamentale de ces défis.

Évaluation pratique du redox anionique via un oxyde « modèle » LRSO

Malgré la promesse d'une grande capacité due au redox anionique, les efforts de recherche d'une décennie sur la commercialisation de cathodes Li-riche NMC (Ni-Mn-Co) sont restés infructueux. Cette capacité supplémentaire présente en effet des inconvénients pratiques indésirables, tels que l'hystérésis de tension et une faible cinétique ou rapidité de charge/décharge. L'hystérésis de tension, c'est-à-dire un grand écart entre les profils de tension de charge et de décharge, pénalise l'efficacité énergétique de la batterie. En outre, une faible cinétique réduit la puissance de la batterie. De plus, ces phénomènes peuvent générer de la chaleur irréversible. Ces problèmes sont-ils inhérents au redox

anionique ? Pour répondre à cette question, un oxyde lamellaire Li-riche $\text{Li}_2\text{Ru}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{O}_3$ (LRSO) dérivé de Li_2RuO_3 a été utilisé comme cathode « modèle » car il présente des propriétés redox beaucoup plus simples par rapport au Li-riche NMC, tout en conservant des caractéristiques structurales et électrochimiques similaires (figure 3). Cette simplicité vient du fait que Ru (cationique) et O (anionique) sont les seuls éléments redox-actifs dans le composé LRSO.

Grâce à un arsenal de techniques électrochimiques avancées, nous avons révélé que le redox anionique est à l'origine des

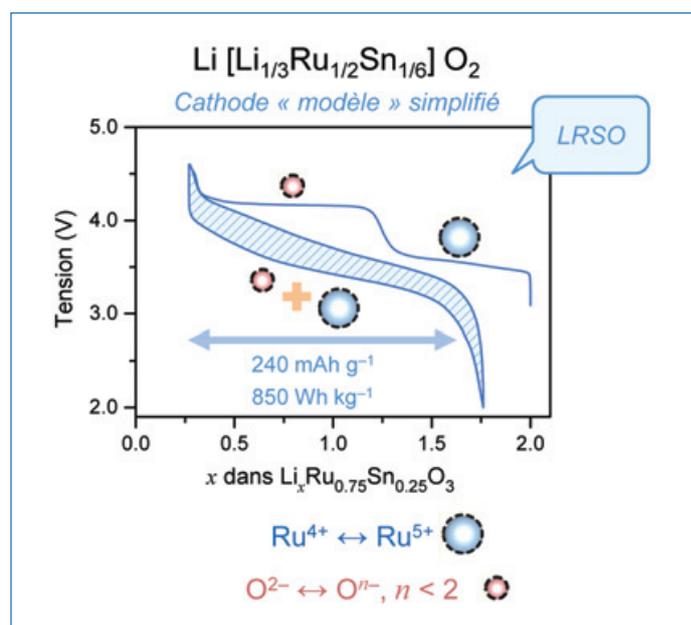


Figure 3 - Propriétés électrochimiques du « Li-riche » LRSO. La courbe de tension ressemble à celle du Li-riche NMC. La réaction redox formelle est : $\text{Li}_2\text{Ru}^{4+}_{0,75}\text{Sn}^{4+}_{0,25}\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Li}_{0,25}\text{Ru}^{5+}_{0,75}\text{Sn}^{4+}_{0,25}\text{O}^{1,67-}_3$.

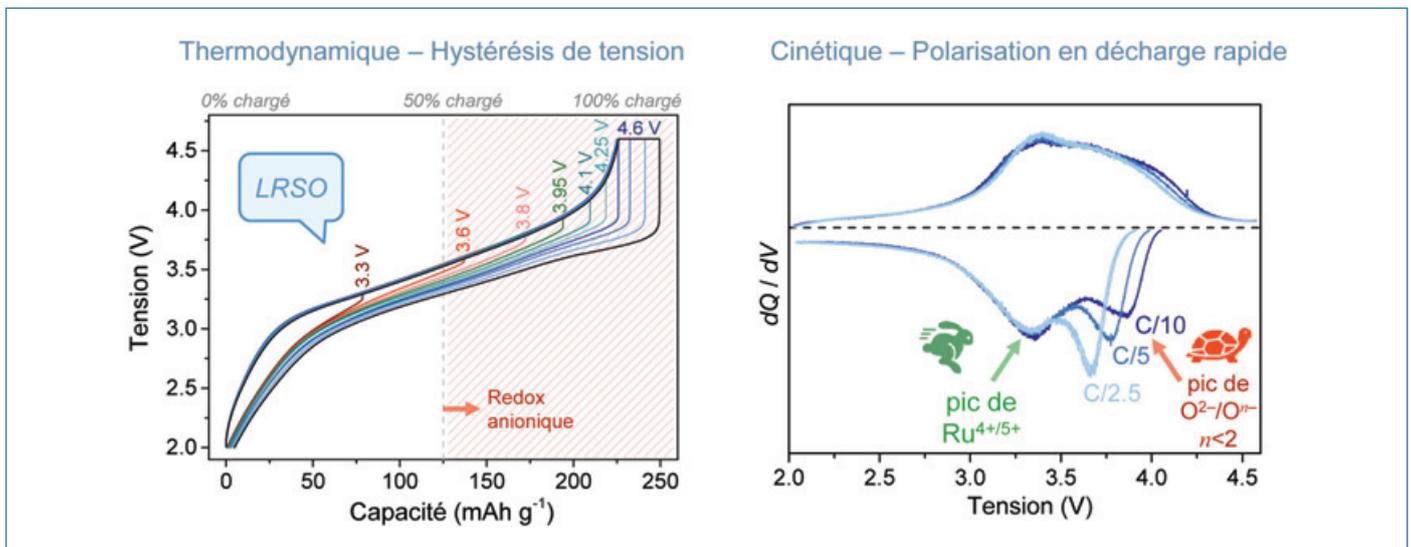


Figure 4 - Étude électrochimique des problèmes pratiques dans le « modèle » LRSO. Le panneau de gauche montre que le chargement jusqu'aux hauts potentiels pour accéder à la capacité élevée due au redox anionique déclenche une hystérésis thermodynamique de tension. Le panneau de droite montre la cinétique lente du redox anionique (plus de polarisation du pic à 3,8 V, c'est-à-dire plus de mouvement du pic quand on passe de C/10 = 10 heures de décharge à C/2.5 = 2,5 heures), contrairement au redox cationique rapide (pic à 3,4 V constant).

principaux problèmes pratiques observés dans les oxydes lamellaires Li-riche [21]. Ainsi, la forte augmentation de la capacité lorsqu'on charge aux tensions élevées pour exploiter le redox anionique a un prix : elle déclenche simultanément une hystérésis de tension, comme le montre la figure 4. De plus, une analyse des courbes de capacité différentielle (dQ/dV), permettant la comparaison de la sensibilité de tension à la vitesse de balayage, a révélé que la décharge est cinétiquement beaucoup plus lente pour le processus redox anionique que pour le processus cationique.

Pour compléter ces découvertes électrochimiques, une étude détaillée par la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) a été effectuée afin de suivre les évolutions de la structure électronique du LRSO ainsi que de sa structure cristalline locale pendant la charge et décharge (figure 5). Nous avons révélé les changements dans l'état d'oxydation de Ru et visualisé la distorsion entraînée par redox anionique dans le réseau d'oxygène autour des atomes de Ru qui conduit à un raccourcissement des distances O-O [22]. En particulier, grâce à une méthodologie chimiométrique pour l'analyse quantitative

des données XAS, nous avons soigneusement découplé les réactions redox cationiques-anioniques pour expliquer les caractéristiques redox dans les courbes dQ/dV de LRSO, soutenant davantage les résultats électrochimiques sur l'hystérésis de tension par spectroscopie directe. Une telle utilisation quantitative de l'« operando » XAS pourrait être utile pour les systèmes électrochimiques au-delà des batteries.

La situation est-elle la même dans la Li-riche NMC, la cathode « pratique » ?

Ayant jusqu'à présent compté sur un matériau « modèle » (LRSO) pour une compréhension fondamentale, il était nécessaire d'étudier le matériau « pratique » (Li-riche NMC) pour explorer les similitudes et les différences entre ces deux cathodes. À cette fin, nous avons d'abord élucidé le mécanisme complexe de compensation de charge, c'est-à-dire les redox cationique $Ni^{2+/3+/4+}$, $Co^{3+/4+}$ et anionique $O^{2-/n-}$, dans le Li-riche NMC en utilisant la spectroscopie photoélectronique à rayons X durs (HAXPES) grâce à la radiation synchrotron (figure 6) [20, 23]. Ensuite, avec les méthodes électrochimiques similaires à celles appliquées sur le LRSO (figure 4), nous avons en effet trouvé que la mauvaise cinétique électrochimique du redox anionique et son rôle néfaste dans le déclenchement de l'hystérésis de tension sont également valables pour les Li-riche NMC. Ces observations ressemblantes ont ainsi permis le rapprochement des systèmes « modèles » et « pratiques ».

L'énigme de l'hystérésis de tension dévoilée par la thermochimie

Parmi les problèmes pratiques des cathodes Li-riche, la question de l'origine de l'hystérésis de tension est restée la plus énigmatique. Rappelons qu'à cause de l'hystérésis de tension, une énergie plus élevée est nécessaire pour charger la batterie par rapport à une quantité inférieure récupérée lors de la décharge (inefficacité énergétique). Grâce à des études parallèles sur Li-riche NMC et LRSO, il est apparu sans ambiguïté que le redox anionique est en effet associé à l'hystérésis de tension. Cependant, il fallait encore répondre

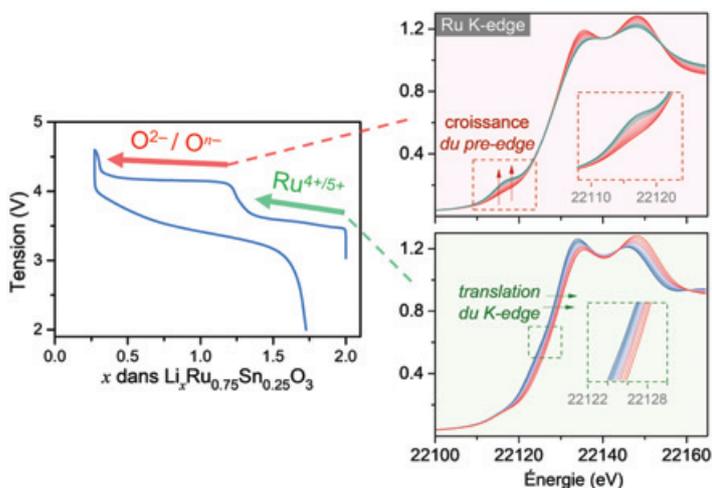


Figure 5 - « Operando » XAS appliqué au « modèle » LRSO pour découpler les processus redox. Le redox cationique $Li_2Ru^{4+}_{0.75}Sn_{0.25}O_3 \leftrightarrow Li_{1.25}Ru^{5+}_{0.75}Sn_{0.25}O_3$ accompagne une translation de Ru K-edge XAS. Par ailleurs, le redox anionique $Li_{1.25}Ru^{5+}_{0.75}Sn^{4+}_{0.25}O^{2-}_3 \rightarrow Li_{0.25}Ru^{5+}_{0.75}Sn^{4+}_{0.25}O^{1.67-}_3$ accompagne une croissance du pré-pic dans le Ru K-edge XAS à cause de la distorsion du réseau d'oxygène autour des atomes de Ru.

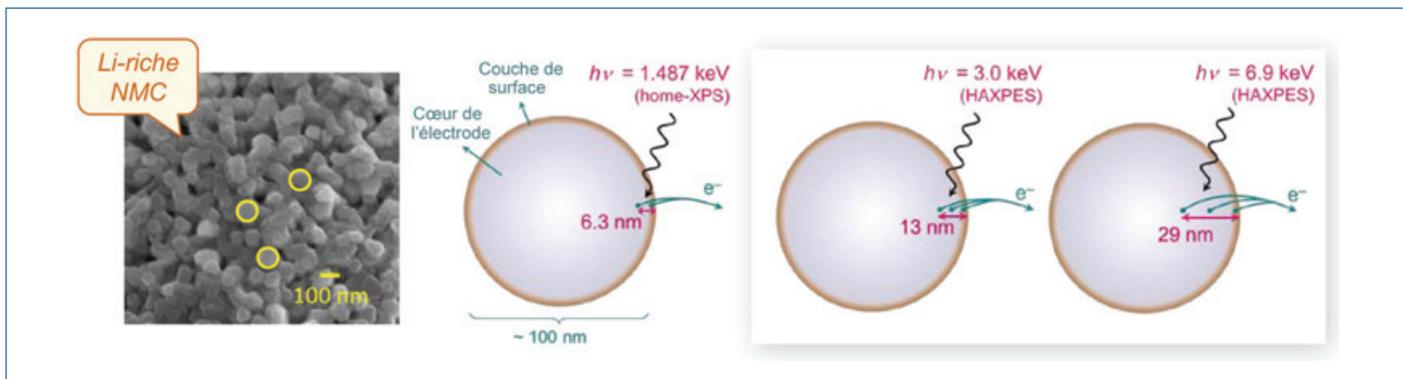


Figure 6 - **Caractérisation HAXPES des processus redox dans le Li-riche NMC.** La micrographie électronique de gauche montre les cristallites nanométriques dans le Li-riche NMC. Les schémas à droite montrent l'augmentation de la profondeur du signal de photoélectrons lors de l'utilisation de rayons X à plus haute énergie. La capacité de HAXPES à augmenter systématiquement la profondeur du signal [24] permet de distinguer les effets de surface des effets de cœur de l'électrode.

à deux questions : comment l'énergie électrique perdue est-elle dissipée sous forme de chaleur, et quels sont le mécanisme sous-jacent et les conditions thermochimiques correspondantes qui conduisent à l'hystérésis ? Les réponses à ces questions pourraient nous permettre de mieux concevoir les systèmes de gestion de tension et de chaleur pour les batteries fabriquées à partir de cathodes Li-riche.

Pour répondre à ces questions, nous avons effectué des mesures de calorimétrie isothermique pendant le cyclage d'une cathode Li-riche lamellaire (figure 7) [25]. Cette technique permet de mesurer simultanément la génération de chaleur au cours des différentes étapes électrochimiques de ces cathodes. De manière thermodynamiquement cohérente, nous avons démontré que le travail électrique perdu à cause de l'hystérésis de tension est en effet dissipé sous forme de chaleur. De plus, une nette asymétrie thermique entre la charge et la décharge a été observée, de sorte que ce dégagement de chaleur est plus élevé lors de la décharge. Ceci indique donc que l'inversion des réarrangements structurels provoqués par l'oxydation anionique nécessite une pénalité énergétique plus importante. Enfin, les données de calorimétrie ont aidé à proposer un schéma de réaction consistant en plusieurs étapes pour expliquer le processus hors équilibre de redox anionique.

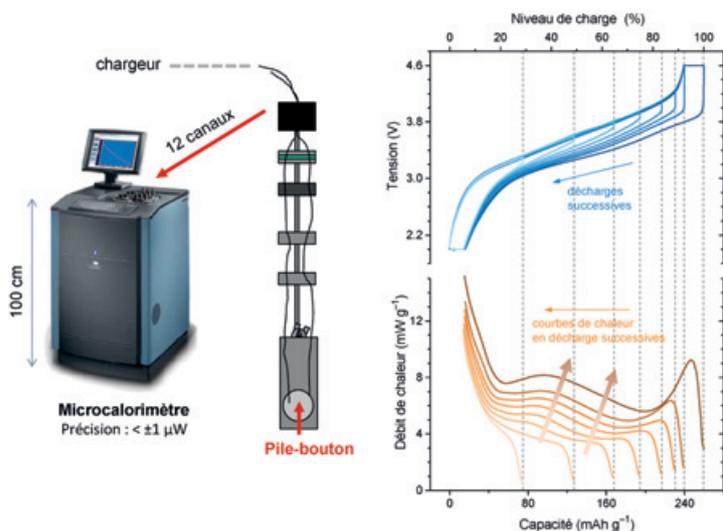


Figure 7 - **Caractérisation calorimétrique isothermique du redox anionique.** À gauche : la configuration expérimentale [26], à droite : les courbes de débit de chaleur dégagée par la cellule lors des décharges successives à partir de niveaux de charge de plus en plus élevés. Ces courbes démontrent la corrélation entre le déclenchement de l'hystérésis et la perte de chaleur en fonction de l'activation du redox anionique par les charges de plus en plus profondes.

Verdict final sur la viabilité du redox anionique

Grâce aux avancées théoriques et expérimentales au niveau mondial, le nouveau concept de redox anionique a mûri, mais pas encore assez pour atteindre le marché. Quid de la viabilité et de l'avenir des cathodes Li-riche NMC (avec redox anionique) par rapport à la cathode « NMC 811 » (sans redox anionique) (figure 8) [27] ?

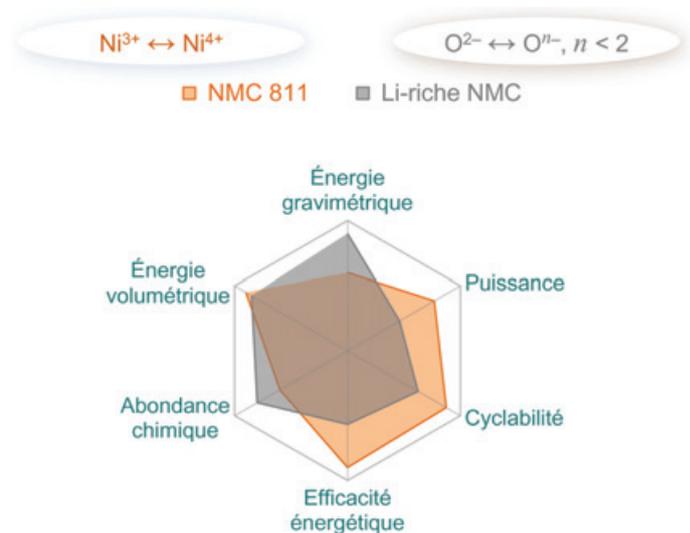


Figure 8 - **Analyse comparative de la cathode Li-riche NMC par rapport à la NMC 811 stœchiométrique.** Les matériaux des électrodes sont comparés en termes de six qualités importantes pour les applications pratiques.

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ (NMC 811), la cathode lamellaire stœchiométrique en Li, devrait être commercialisée d'ici 2021. Néanmoins, étant basée sur l'élément abondant Mn, la cathode Li-riche NMC restera toujours bon marché et peut donc concurrencer la NMC 811. Bien que l'énergie gravimétrique du Li-riche NMC soit plus élevée en raison du redox anionique, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour convertir cet avantage au niveau volumétrique en surmontant la difficulté de fabriquer des électrodes denses. Outre l'énergie plus élevée et l'abondance du manganèse, les problèmes d'hystérésis de tension, de cinétique lente et de chute de la tension sont devenus des préoccupations majeures pour le Li-riche NMC, car ces problèmes détériorent respectivement l'efficacité énergétique, la puissance et la cyclabilité. En particulier, la faible efficacité énergétique de Li-riche NMC n'est pas souhaitable pour les grosses batteries (par exemple les

voitures électriques, le stockage stationnaire) où le coût de l'énergie gaspillée ainsi que la génération de chaleur associée deviendraient importants. En revanche, ce problème pourrait être moins critique dans les batteries plus petites (par ex. appareils électroniques portables, outils électriques) [28]. La *figure 8* indique que les attentes enthousiastes générées par les phases Li-riche NMC en raison de leur énergie spécifique exceptionnelle provenant du redox anionique et en raison de leur abondance élémentaire devront peut-être être reconsidérées en fonction de l'application finale, car des travaux supplémentaires sont nécessaires sur d'autres frontières.

Vers la conception de nouveaux matériaux

Les connaissances fondamentales sur la redox anionique acquises seront indispensables pour améliorer les cathodes Li-riche. La méthodologie développée fournit des lignes directrices pour évaluer les avantages de nouvelles cathodes à haute énergie à base d'oxydoréduction anionique. Les travaux mettent en évidence la valeur ajoutée des systèmes « modèles », révélant des informations fondamentales. Dans ce contexte, il convient de noter les rapports récents de redox anionique de soufre (au lieu d'oxygène) dans un « modèle » soufre lamellaire Li-riche et un « modèle » oxyde d'iridium tridimensionnel Li-riche [29-30]. Enfin, il a été montré comment les concepts de la thermochimie peuvent rationaliser un nouveau mécanisme et guider la conception de nouveaux matériaux. Nous espérons que ce travail aidera à faire avancer les cathodes basées sur le redox anionique pour les batteries à haute énergie du futur.

L'auteur remercie ses encadrants, Jean-Marie Tarascon et Charles Delacourt, ses collaborateurs, Antonella Iadecola, Rémi Dedryvère, Stephen Glazier, Sujoy Saha et Paul Pearce, ainsi que le réseau RS2E du CNRS pour le financement de cette thèse.

[1] Grimaud A., Tarascon J.-M., Les batteries : évolution et vision, *L'Ac. Chim.*, **2016**, 408-409, p. 24-29, www.lactualitechimique.org/Les-batteries-evolution-et-vision.
 [2] Schmich R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M., Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries, *Nat. Energy*, **2018**, 3, p. 267-278, doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2
 [3] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M., Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science*, **2011**, 334, p. 928-935, doi.org/10.1126/science.1212741
 [4] Choi J.W., Aurbach D., Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1, art. 16013, doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13
 [5] Gallagher K.G. et al., Quantifying the promise of lithium-air batteries for electric vehicles, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, p. 1555-1563, doi.org/10.1039/C3EE43870H
 [6] Berg E.J., Villevieille C., Streich D., Trabesinger S., Novák P., Rechargeable batteries: grasping for the limits of chemistry, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2468-A2475, doi.org/10.1149/2.0081514jes
 [7] Gröger O., Gasteiger H.A., Suchsland J.-P., Review - Electromobility: batteries or fuel cells?, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, p. A2605-A2622, doi.org/10.1149/2.0211514jes
 [8] Whittingham M.S., Siu C., Ding J., Can multielectron intercalation reactions be the basis of next generation batteries?, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, 51, p. 258-264, doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00527
 [9] Tarascon J.-M., Armand M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **2001**, 414, p. 359-367, doi.org/10.1038/35104644
 [10] Whittingham M.S., Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, **1976**, 192, p. 1126-1127, doi.org/10.1126/science.192.4244.1126
 [11] Blomgren G.E., The development and future of lithium ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, p. A5019-A5025, doi.org/10.1149/2.0251701jes
 [12] Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B., Li_xCo_2 ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.*, **1980**, 15, p. 783-789, doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4

[13] Whittingham M.S., Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, p. 4271-4302, doi.org/10.1021/cr020731c
 [14] Li W., Song B., Manthiram A., High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, p. 3006-3059, doi.org/10.1039/C6CS00875E
 [15] Goodenough J.B., Kim Y., Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, p. 587-603, doi.org/10.1021/cm901452z
 [16] Lu Z., MacNeil D.D., Dahn J.R., Layered cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]_2\text{O}_2$ for lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, 4, A191, doi.org/10.1149/1.1407994
 [17] Sathiya M. et al., Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes, *Nat. Mater.*, **2013**, 12, p. 827-835, doi.org/10.1038/nmat3699
 [18] McCalla E. et al., Visualization of O-O peroxy-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries, *Science*, **2015**, 350, p. 1516-1521, doi.org/10.1126/science.aac8260
 [19] Yabuuchi N., Solid-state redox reaction of oxide ions for rechargeable batteries, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, p. 412-422, doi.org/10.1246/cl.161044
 [20] Assat G., Foix D., Delacourt C., Iadecola A., Dedryvère R., Tarascon J.-M., Fundamental interplay between anionic/cationic redox governing the kinetics and thermodynamics of lithium-rich cathodes, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, art. 2219, doi.org/10.1038/s41467-017-02291-9
 [21] Assat G., Delacourt C., Corte D.A.D., Tarascon J.-M., Practical assessment of anionic redox in Li-rich layered oxide cathodes: a mixed blessing for high energy Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, 163, p. A2965-A2976, doi.org/10.1149/2.0531614jes
 [22] Assat G., Iadecola A., Delacourt C., Dedryvère R., Tarascon J.-M., Decoupling cationic-anionic redox processes in a model Li-rich cathode via operando X-ray absorption spectroscopy, *Chem. Mater.*, **2017**, 29, p. 9714-9724, doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03434
 [23] Assat G., Iadecola A., Foix D., Dedryvère R., Tarascon J.-M., Direct quantification of anionic redox over long cycling of Li-rich NMC via hard X-ray photoemission spectroscopy, *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, p. 2721-2728, doi.org/10.1021/acsenerylett.8b01798
 [24] Philippe B., Hahlin M., Edström K., Gustafsson T., Siegbahn H., Rensmo H., Photoelectron spectroscopy for lithium battery interface studies, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, 163, p. A178-A191.
 [25] Assat G., Glazier S.L., Delacourt C., Tarascon J.-M., Probing the thermal effects of voltage hysteresis in anionic redox-based lithium-rich cathodes using isothermal calorimetry, *Nat. Energy*, **2019**, 1, p. 647-656, doi.org/10.1038/s41560-019-0410-6
 [26] Glazier S.L., Nelson K.J., Allen J.P., Li J., Dahn J.R., The effect of different $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)_2\text{O}_2$ positive electrode materials and coatings on parasitic heat flow as measured by isothermal microcalorimetry, ultra-high precision coulometry and long term cycling, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, p. A1203-A1212.
 [27] Assat G., Tarascon J.-M., Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries, *Nat. Energy*, **2018**, 3, p. 373-386, doi.org/10.1038/s41560-018-0097-0
 [28] Meister P., Jia H., Li J., Klöpsch R., Winter M., Placke T., Best practice: performance and cost evaluation of lithium ion battery active materials with special emphasis on energy efficiency, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, p. 7203-7217, doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02895
 [29] Saha S. et al., Exploring the bottlenecks of anionic redox in Li-rich layered sulfides, *Nat. Energy*, **2019**, 4, p. 977-987, doi.org/10.1038/s41560-019-0493-0
 [30] Pearce P.E. et al., Anionic and cationic redox processes in $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ and their structural implications on electrochemical cycling in a Li-ion cell, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, p. 2771-2781, doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10195

Gaurav ASSAT,

Actuellement ingénieur de recherche chez Saint-Gobain Recherche à Paris, il a effectué sa thèse sous la direction de Jean-Marie Tarascon au laboratoire Chimie du Solide et de l'Énergie (UMR 8260 CNRS, Collège de France, Paris), membre du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E).



Il a reçu le Prix de thèse « Recherche chimie et énergie » 2019 de l'interdivision Énergie de la Société Chimique de France.

*gaurav.assat@utexas.edu

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

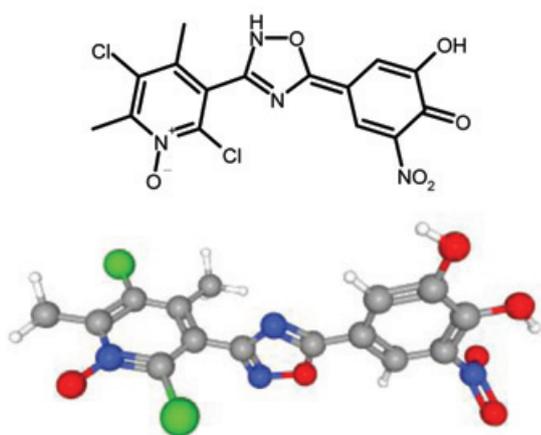
Bilan des approbations FDA de mars et avril 2020

Au cours de ces deux mois, six nouvelles molécules de synthèse et deux nouvelles molécules biologiques ont été approuvées.

« Petites » molécules

Principe actif	Compagnie	Indication
Osilodrostat phosphate	Novartis Pharma Corp	Syndrome de Cushing
Ozanimod hydrochloride	Celgene	Sclérose en plaques
Selumetinib sulfate	AstraZeneca LP	Neurofibromatose de type I
Tucatinib	Seattle Genetics	Cancer du sein HER 2 positif
Pemigatinib	Incyte Corp	Cancer de la vésicule biliaire avancé
Opicapone	Neurocrine Biosciences	Maladie de Parkinson

L'**opicapone** est un inhibiteur du métabolisme de la lévodopa (ou L-dopa, traitement de base de la maladie de Parkinson) ; il est coadministré avec cette dernière pour en augmenter les taux circulants et améliorer ainsi l'efficacité du traitement.

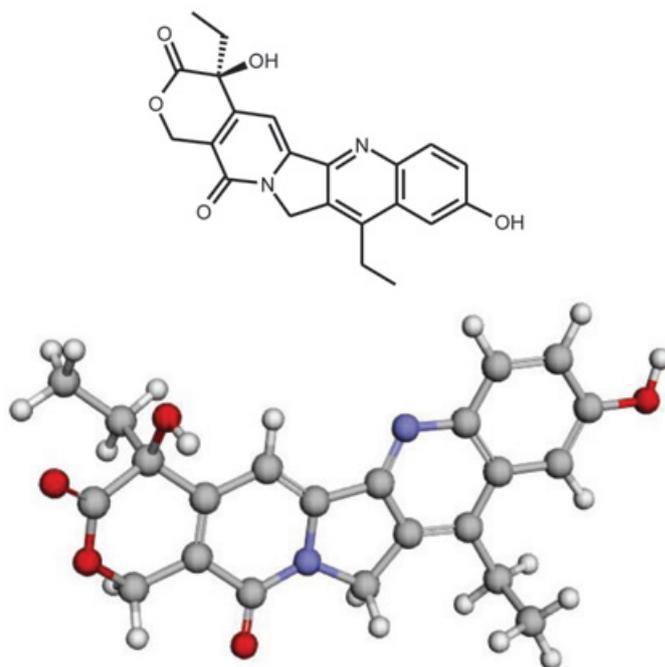


Structure de l'opicapone. N° CAS : 923287-50-7 ; nom IUPAC : (4Z)-4-[3-(2,5-dichloro-4,6-diméthyl-1-oxido-3-pyridinyl)-1,2,4-oxadiazol-5(2H)-ylidène]-2-hydroxy-6-nitro-2,5-cyclohexadien-1-one. La représentation 3D provient du site PubChem (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/opicapone>).

Molécules d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Isatuximab-irfc	Anticorps monoclonal humain	Sanofi US	Myélome multiple en rechute ou réfractaire
Sacituzumab govitecan-hziy	Anticorps monoclonal humanisé couplé à un cytotoxique	Immunomedics	Cancer du sein triple négatif de stade métastatique

Le **sacituzumab govitecan** est un conjugué anticorps-médicament (« antibody drug conjugate »). L'anticorps est dirigé contre une protéine transmembranaire surexprimée dans certains cancers. Le cytotoxique est un métabolite de l'irinotécan, molécule utilisée dans le traitement des cancers colorectaux.



Structure du SN-38 (métabolite de l'irinotécan). N° CAS : 86639-52-3 ; nom IUPAC : (19S)-10,19-diéthyl-7,19-dihydroxy-17-oxa-3,13-diazapentacyclo[11.8.0.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{15,20}]henicosal-1(21),2(11),3,5,7,9,15(20)-heptaène-14,18-dione. La représentation 3D provient du site Drugbank⁽¹⁾ (www.drugbank.ca/drugs/DB05482).

(1) Drugbank est une banque de données sur les principes actifs accessible sur Internet : Wishart D.S. *et al.*, DrugBank 5.0: a major update to the DrugBank database for 2018, *Nucleic Acids Res.*, **2018**, 46, p. D1074-D1082, <https://doi.org/10.1093/nar/gkx1037>

Nouvelles substances actives phytopharmaceutiques

Retraits

Quatre produits d'usages professionnels ont été retirés du marché en mai 2020 : un adjuvant-herbicide, deux herbicides et un insecticide. L'adjuvant était à base d'amines grasses de suif éthoxylées, les deux herbicides étaient à base d'oxyfluorène associé à la pendiméthaline, et l'insecticide était à base de cyromazine.

Nouvelles autorisations

Trois produits sont autorisés pour usages professionnels : une phéromone attractive en viticulture agissant par confusion sexuelle, l'acétate de (E,Z)-7,9-dodécadiène-1-yle ; un fongicide à base de fenpicoxamide en concentré émulsionnable pour grandes cultures ; un fongicide à base de tébuconazole en émulsion aqueuse en grandes cultures et plantes aromatiques, plantes à parfum, médicinales et condimentaires.

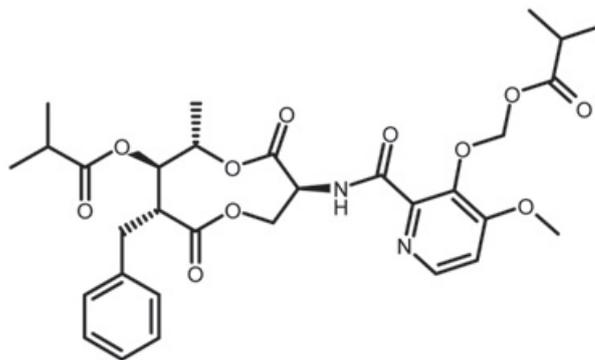
Un produit est autorisé pour usages amateurs à base d'huile essentielle d'orange, en microémulsion, utilisable en arboriculture, viticulture, plantes aromatiques, plantes à parfum, médicinales et condimentaires, cultures légumières et ornementales.

Modifications d'AMM et renouvellements

Sont autorisés un adjuvant herbicide à base de diméthylpolysiloxane et un adjuvant fongicide à base d'esters méthyliques d'acides gras C16-C18 et C18 insaturés avec modification des conditions d'emploi pour usages professionnels ; deux fongicides à usages professionnels, respectivement à base de trifloxystrobine associée au fluopyrame pour modification d'emploi et à base de mancozèbe pour renouvellement ; deux insecticides respectivement à base de spiromésifène pour modification des conditions d'emploi et à base de pyrèthrine

pour réexamen après renouvellement d'approbation d'une des substances actives.

La **fenpicoxamide** est inscrite sur la liste européenne depuis octobre 2018. Elle est issue de la recherche de Dow AgroSciences, maintenant Corteva AgriScience, et est produite par une souche de *Streptomyces sp.* (bactérie du sol). Elle agit sur la respiration cellulaire au niveau du complexe III (mode d'action Qil, « quinone inside inhibitor »).



Structure de la fenpicoxamide (fongicide). N° CAS : 517875-34-2 ; nom IUPAC : isobutyrate de (3S,6S,7R,8R)-8-benzyl-3-[3-[(isobutyryloxy)méthoxy]-4-méthoxypyridine-2-carboxamido]-6-méthyl-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-yle.

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).

**Congrès
de la Société
Chimique
de France**

28 – 30 juin 2021

Chimie, Lumière, Couleur



**Cité des Congrès
de Nantes**

Construire un colorimètre et évaluer l'incertitude des méthodes de dosage par étalonnage

Résumé À travers l'élaboration d'un colorimètre à partir d'un microcontrôleur Arduino et l'évaluation de ses performances par les étudiants eux-mêmes, il est possible de relier instrumentation et information, de donner du sens à de nombreux concepts et de doter les étudiants d'un esprit critique sur la valeur du résultat d'une mesure. L'approche pédagogique proposée est basée sur l'utilisation de microcontrôleurs à bas coût associés à une diode électroluminescente et une photodiode employée comme capteur. Elle permet de revisiter les schémas traditionnellement utilisés pour présenter la spectrophotométrie, puis de traiter un aspect indispensable à l'analyse : la détermination des incertitudes associées au résultat d'une méthode de dosage par étalonnage.

Mots-clés Enseignement, étalonnage, microcontrôleur, colorimètre, chimie analytique.

Abstract **DIY colorimeter and uncertainty evaluation associated to calibration methods**

Through the development of an Arduino based colorimeter and the evaluation of its performance by the students themselves, it is possible to link instrumentation and information, to give meaning to many concepts, and to develop a critical mind about the value associated to the result of a measurement. The proposed pedagogical approach is based on low-cost microcontroller associated with a light-emitting diode and a photodiode used as a sensor. It allows to discuss the diagram traditionally used to introduce spectrophotometry, and then to deal with an essential aspect of analysis: the determination of uncertainties associated with the result of a calibration method.

Keywords Teaching, calibration, microcontroller, colorimeter, analytical chemistry.

Un article récemment publié dans *L'Actualité Chimique* proposait de revisiter l'enseignement des sciences analytiques afin de recentrer la formation sur les évolutions de l'instrumentation et les compétences associées aux nouvelles pratiques professionnelles [1]. L'approche pédagogique proposée était organisée autour de la construction et de l'évaluation des performances d'un titrateur automatique. Ce type de modalité pédagogique est devenu possible grâce à la disponibilité commerciale de microcontrôleurs à bas coût et à leur intégration récente dans les enseignements du lycée. Ceci permet maintenant d'engager les étudiants, dès les premières années post-baccalauréat, dans une dynamique de projet afin d'aborder l'instrumentation et les aspects physiques associés, et de discuter de la qualité des résultats analytiques obtenus. Le contenu de cet article s'inscrit dans la continuité du développement de cette démarche, orientée ici autour de la colorimétrie, de l'étalonnage et des incertitudes de mesure associées.

Méthodes de dosage : du titrage à l'étalonnage

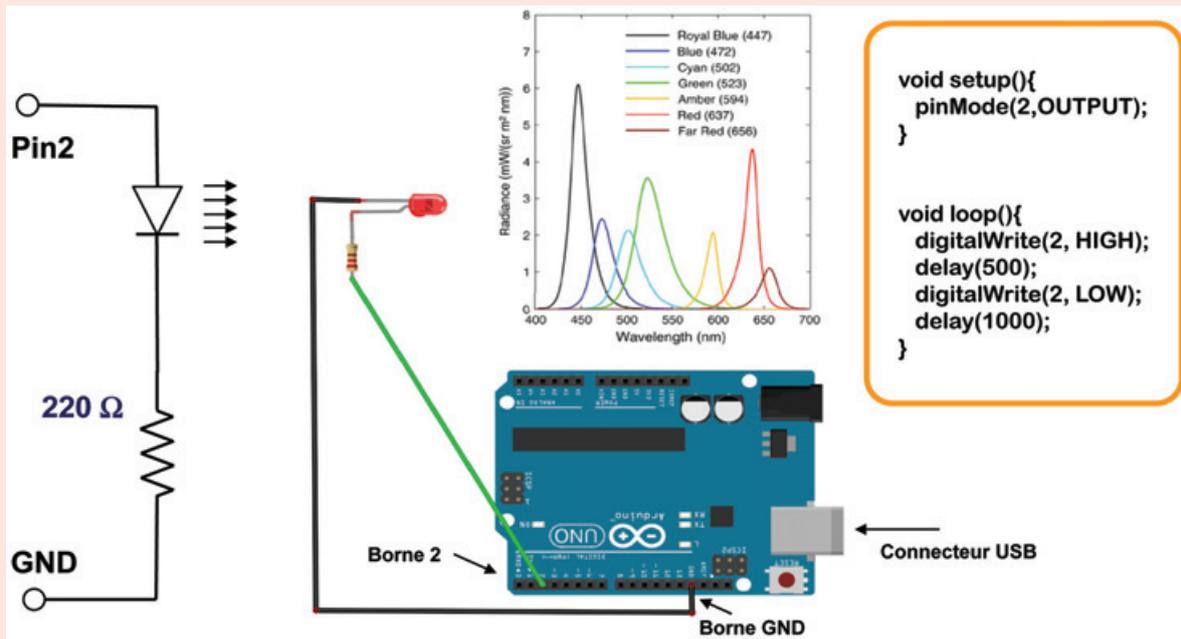
Si les méthodes de dosage par titrage ont fait l'objet d'une intense utilisation au XX^e siècle, force est de constater qu'elles sont très souvent remplacées aujourd'hui par des méthodes de dosage par étalonnage. Par exemple, si la quantification d'ions halogénures en mélange dans une solution reste possible par un dosage par les ions argent avec suivi potentiométrique, la méthode de choix pour un tel dosage est actuellement basée sur une séparation des ions halogénures par chromatographie ionique avec détection conductimétrique (la quantification se fait alors au travers d'un étalonnage reliant la surface des pics à la concentration de l'ion dans la solution injectée). Du point de vue de la formation, les méthodes de dosage par étalonnage sont présentées dès

le lycée au travers de mesures conductimétriques et spectrophotométriques. La spectrophotométrie, et plus spécifiquement la colorimétrie (spectrophotométrie dans le domaine de longueurs d'onde correspondant au domaine du visible, 400-700 nm), est une technique de choix pour discuter autour de l'instrumentation et des activités qui doivent être menées par le chimiste pour obtenir une information de qualité. Ainsi, la colorimétrie est abordée dès le lycée, en lien avec la perception de la couleur des objets, et elle est alors exploitée par exemple pour le dosage de colorants alimentaires. L'élaboration d'un colorimètre [2-13] puis l'évaluation de ses performances par les étudiants eux-mêmes permettent de discuter de nombreux aspects liés à la mesure, comme le choix de la longueur d'onde de travail, les modalités d'acquisition de l'information, le traitement des données acquises pour les transformer dans une grandeur pertinente à l'utilisateur (l'absorbance), l'étalonnage, et finalement l'incertitude associée à la concentration retrouvée de l'analyte pour une solution à doser.

Du choix à la mise en œuvre d'une source lumineuse à longueur d'onde définie

Les tout premiers circuits électroniques qui sont réalisés en début de formation à l'usage des microcontrôleurs Arduino sont généralement orientés vers l'utilisation de diodes électroluminescentes (LED). En effet, le microcontrôleur Arduino est équipé de nombreuses broches sur lesquelles des fils peuvent être connectés pour créer des circuits, et la simple mise en série d'une résistance et d'une LED entre les broches « masse » (« GND-ground ») et « 5 V » permet l'émission de lumière par la diode. Comme le microcontrôleur possède des broches qui peuvent être portées à 0 (« LOW ») ou 5 V (« HIGH ») via un programme, dès le collège, les élèves sont à même de faire

Faire clignoter une diode électroluminescente à une longueur d'onde choisie



Le programme Arduino présenté ci-dessus exécute les opérations suivantes afin de faire clignoter une LED :

- Définition des entrées/sorties, « void setup » délimitée par des accolades (la borne 2 est définie comme une broche pilotable).
- Boucle, « void loop » délimitée par des accolades : dans le programme proposé, la borne 2 est portée à 5 V (la LED s'allume), puis le microcontrôleur attend 500 ms, puis la borne 2 est portée à 0 V (la LED s'éteint), puis le microcontrôleur attend 1 000 ms. Cette boucle va se répéter indéfiniment lorsque le programme sera lancé sur le microcontrôleur, provoquant le clignotement de la LED.

clignoter cette diode en connectant l'ensemble résistance-LED entre les broches « masse » (« GND-ground ») et une broche pilotable. Le microcontrôleur est simplement relié à un ordinateur via un port USB et, avec un logiciel installé sur l'ordinateur, un programme est envoyé au microcontrôleur qui l'exécute ensuite de manière autonome (encadré 1).

Dans les kits commerciaux, quatre LED de couleurs différentes (bleu 472 nm, vert 523 nm, jaune 594 nm et rouge 637 nm) sont généralement proposées parmi les sept types classiques de LED. Ainsi, pour rediscuter des propriétés d'absorption de la lumière par une solution colorée, la simple intercalation d'un flacon contenant la solution entre une série de LED de différentes couleurs et l'œil de l'observateur permet d'observer « l'extinction » des LED jaune et rouge (figure 1).

Le choix de la LED à utiliser pour élaborer un colorimètre adapté à la couleur de la solution à analyser pourra ainsi être réalisé par une simple observation visuelle sur un montage basique où plusieurs LED sont allumées, reliant couleur perçue, longueur d'onde d'émission des LED et longueur d'onde absorbée par la solution.

Du signal à l'information

Comme le microcontrôleur Arduino permet de mesurer une tension (entre 0 et 5 V) en un point d'un circuit électrique par l'intermédiaire d'un convertisseur analogique/numérique codé sur 10 bits (1 024 pas), le microcontrôleur peut être utilisé pour obtenir un signal dépendant du flux lumineux arrivant sur un capteur (figure 2). Ainsi, en utilisant une photodiode comme capteur, associée en série avec une résistance entre les broches GND et 5 V, le signal mesuré sur la broche A0 est directement proportionnel au flux de photons arrivant sur

la photodiode. La lecture du signal sur la broche A0 se fait avec la simple commande « analogRead(A0) » qui renvoie une valeur dans l'intervalle 0-1023 proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue par la photodiode. Tous les éléments sont ainsi rassemblés pour développer un colorimètre avec un coût inférieur à 10 € (ce qui est en fait le prix du microcontrôleur, lui-même réutilisable pour d'autres applications, sachant que tous les autres éléments ont un coût de quelques centimes), et surtout pour échanger avec les étudiants autour du principe de fonctionnement de cet instrument.

À partir du montage de la figure 2, qui intègre une partie émission de photons et une partie mesure de l'intensité lumineuse, il apparaît ainsi possible d'obtenir la valeur de l'absorbance d'une solution aqueuse contenant uniquement un colorant bleu (qui absorbe vers 640 nm) après avoir allumé une diode rouge (qui émet à 640 nm). « Pour obtenir la valeur de l'absorbance de la solution, il suffit de mesurer le signal I_0 et le signal I et de réaliser le calcul $A = \log(I_0/I)$. » Cette phrase, aussi simple qu'elle puisse paraître en première lecture, est en fait à la source de très nombreux échanges entre et avec les étudiants. Autant la mesure du signal I ne semble pas poser de question particulière, autant celle du signal I_0 est à l'origine de discussions car plusieurs hypothèses de travail se dessinent en fonction des préconceptions des étudiants :

- Hypothèse 1 : pour mesurer le signal I_0 , je dois mettre la cuve remplie d'eau sur le trajet optique entre la LED et la photodiode.
- Hypothèse 2 : pour mesurer le signal I_0 , je dois mettre la cuve vide sur le trajet optique entre la LED et la photodiode.
- Hypothèse 3 : pour mesurer le signal I_0 , je ne dois pas mettre la cuve sur le trajet optique entre la LED et la photodiode.

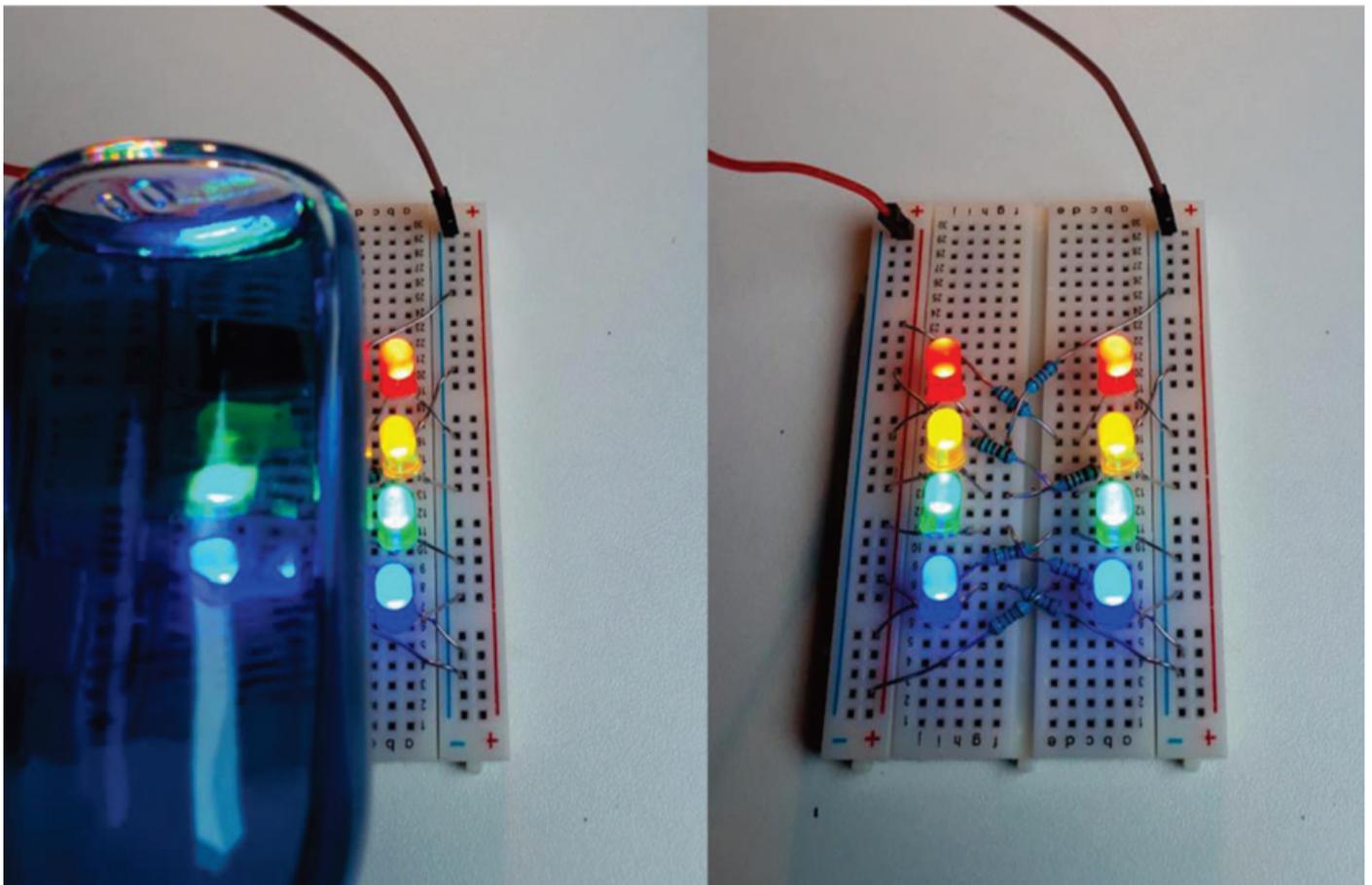


Figure 1 - Deux séries de quatre LED montées en parallèle. Sur l'image de gauche, une solution contenant un colorant bleu a été intercalée, montrant « l'extinction » de la LED jaune et de la LED rouge.

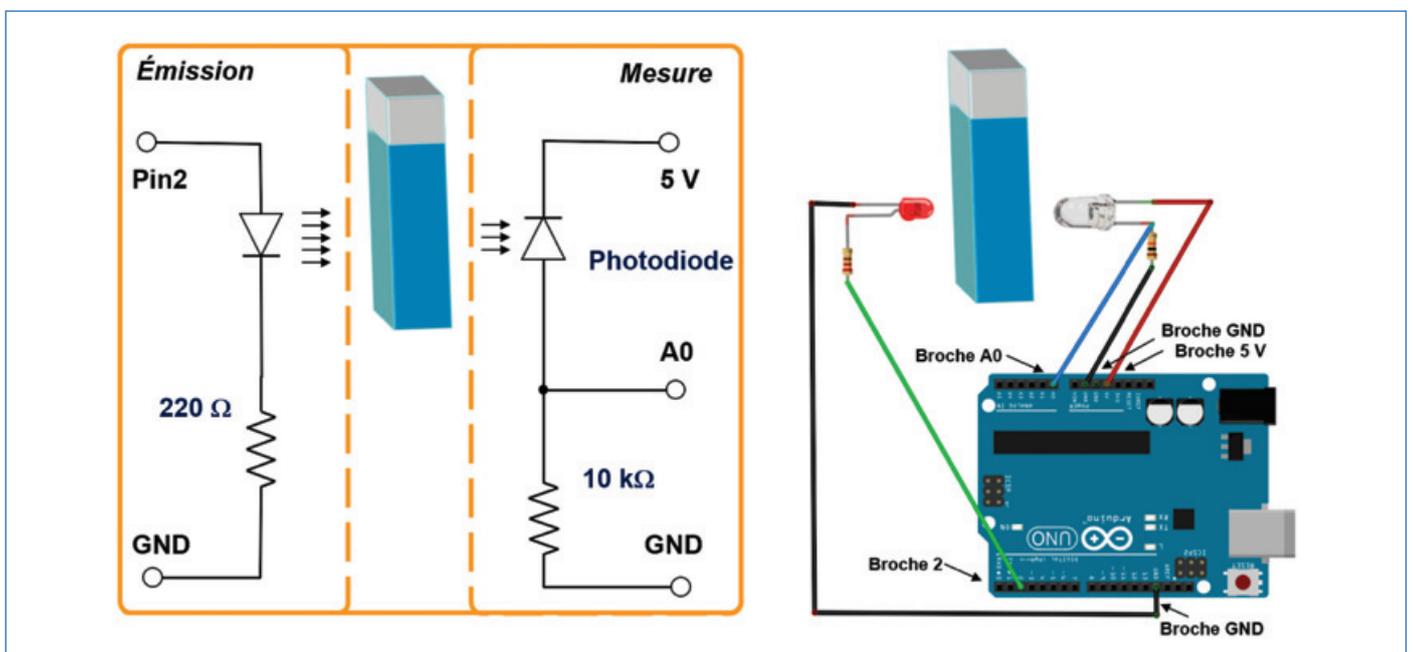


Figure 2 - Schéma électrique et montage expérimental d'un colorimètre sur la base d'un microcontrôleur Arduino (une LED rouge a été choisie pour mesurer l'absorbance d'une solution bleue).

Malheureusement, force est de constater que l'hypothèse 3 est la seule qui soit en adéquation avec l'unique schéma de principe d'un spectrophotomètre que les lycéens et étudiants n'ont jamais vu ! Le schéma qui est présenté dans tous les ouvrages traitant de chimie analytique, de fait quasiment aussi dans tous les enseignements, et donc le seul que les étudiants ont à leur disposition, est celui de la figure 3A.

D'un point de vue du principe de la spectrophotométrie, le schéma de la figure 3A symbolise bien le phénomène d'absorption de la lumière que l'on souhaite enseigner. Mais ce schéma est en fait celui d'un expert qui est capable de faire abstraction de ce qui apparaît comme une cuve contenant l'échantillon. En effet, dans ce schéma, la cuve n'existe pas même si elle semble représentée, et seul le soluté est présent

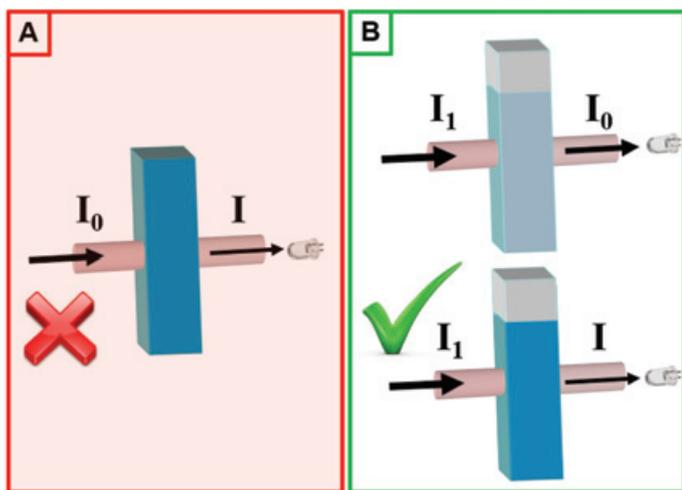


Figure 3 - Schéma classique (A) et schéma opératoire (B) de la spectrophotométrie.

entre le faisceau incident et le capteur. C'est un schéma purement conceptuel, mais certainement pas un schéma opératoire ! Si on le considérait comme un schéma opératoire avec une cuve contenant la solution colorée, il faudrait effectivement choisir l'hypothèse 3... et enlever la cuve pour faire la mesure de I_0 sur le capteur !

Ces échanges avec les étudiants montrent que le niveau d'abstraction qui n'est pas explicité lors de l'utilisation du schéma 3A doit être complètement réinterrogé pour ajuster le graphique à l'usage que l'on souhaite en faire. Dans tout document support à une activité expérimentale, et même pour la présentation générale de la spectrophotométrie, le schéma 3B devrait ainsi être préféré. En effet, il permet de mettre en évidence la différence entre l'intensité du faisceau incident I_1 et celle effectivement observée par le capteur en l'absence de soluté absorbant, I_0 . Le schéma 3B illustre aussi le fait que I_0 tel que représenté est dépendant de la nature, de la géométrie et du contenu de la cuve lors de la « mesure du zéro ». Il en découle qu'il faudra donc toujours utiliser la même cuve pour faire les mesures de I et I_0 , et qu'il faudra mettre dans la cuve « tout sauf le colorant » lors de la mesure de I_0 . Ce schéma permet ainsi de dissocier temporellement l'étape de mesure de I_0 et l'étape de mesure de I , ce qui correspond effectivement à la réalisation pratique qui est demandée à l'opérateur. Avec ce schéma, l'hypothèse 1 apparaît naturellement comme la procédure à réaliser, et le geste pratique requis est en adéquation avec le schéma utilisé.

Ainsi, après avoir sélectionné la LED à utiliser et défini le protocole opératoire avec les schémas associés, l'élaboration d'un programme permettant d'obtenir l'absorbance ne présente pas d'obstacle particulier (voir [1] pour un premier exemple simple de programme d'acquisition et de traitement de données utilisé lors de l'élaboration d'un thermomètre). Un programme structuré autour d'une étape de mesure, d'une étape de traitement du signal et d'une étape d'affichage de l'absorbance est disponible en *annexe**.

Et l'incertitude de mesure ?

L'élaboration d'un colorimètre par les étudiants ayant permis d'aborder les concepts de base de la spectrophotométrie, l'évaluation des incertitudes de mesure peut être abordée dans le cas des méthodes d'étalonnage. Les notions d'incertitude-type et de fidélité peuvent être introduites en s'appuyant sur des données acquises par l'étudiant lui-même. L'étudiant

réalise alors un calcul de moyenne et d'écart-type sur ses propres données, ce qui est un facteur de motivation très important comparé à des données qui lui seraient fournies de façon non contextualisée.

L'usage principal d'un colorimètre vise à déterminer la concentration d'un composé dans une solution à analyser au travers d'une fonction d'étalonnage. Ainsi, plusieurs solutions d'étalonnage sont élaborées dans une gamme de concentration ciblée et l'absorbance de chacune de ces solutions est mesurée afin de tracer un modèle de type « absorbance = $f(\text{concentration})$ ». Une relation affine est très souvent utilisée pour modéliser les données expérimentales, et à partir de ce modèle et de la mesure de l'absorbance d'une solution échantillon, il est possible de déterminer la concentration de l'espèce d'intérêt dans cette solution. Si cette pratique est largement répandue dans les enseignements de chimie analytique, elle n'est que très rarement associée à la détermination de l'incertitude sur la concentration retrouvée via la méthode d'étalonnage. Or pour le demandeur d'une analyse, recevoir un résultat sans incertitude associée n'a aucune utilité, car une valeur sans incertitude ne permettra pas une comparaison avec une valeur de référence ou une valeur seuil. Si par exemple, la valeur de référence de la quantité de paracétamol dans un comprimé est annoncée dans l'intervalle [480-520] mg, et que l'analyste a trouvé 465 mg dans un comprimé, peut-on conclure à une non-conformité du comprimé ? Malheureusement, aucune conclusion ne peut être tirée ici avec un résultat formulé sans incertitude. En revanche, si le résultat de la mesure est formulé avec une incertitude (465 ± 40) mg, $k = 2$, il est possible d'appliquer un test statistique (probabilité 95 %) et de conclure que le comprimé ne peut pas être déclaré non conforme à la vue de ces données (cela ne signifie pas non plus que le comprimé est conforme). Si le résultat avait été (465 ± 5) ou (440 ± 10) mg, $k = 2$, le comprimé aurait été déclaré non conforme dans les deux cas. Il est donc indispensable d'introduire dans l'enseignement des pratiques pédagogiques qui conduisent à la quantification de l'incertitude sur la concentration retrouvée via une fonction d'étalonnage. Le coefficient de détermination r^2 ne permet nullement d'atteindre cet objectif, et son usage doit être abandonné au profit d'autres approches.

Le guide Eurachem [14], actuellement dans sa troisième version publiée en 2012 en accord avec la troisième édition du *Vocabulaire international de métrologie* [15], propose une approche pratique et efficace, facilement appropriable par des étudiants pour calculer l'incertitude de mesure sur la concentration retrouvée de l'analyte dans la solution à doser (*encadré 2*). Après avoir mesuré l'absorbance de plusieurs solutions étalons et procédé à l'ajustement des paramètres du modèle par la méthode des moindres carrés (un tutoriel très détaillé sur les modalités de mise en œuvre de cette méthode a été publié par Bettencourt da Silva en 2016 [16]), la concentration de l'analyte dans la solution échantillon peut être retrouvée à partir de la mesure de l'absorbance de cette solution. À la concentration de l'analyte est associée une incertitude-type, dont on pourra déduire l'incertitude élargie en la multipliant par le facteur d'élargissement associé au nombre de solution de la gamme d'étalonnage et à la probabilité souhaitée. Le résultat du dosage par étalonnage est alors présenté sous la forme $XX, X \pm X, X$ ou sous la forme d'un intervalle de confiance $[YY, Y - Z, ZZ]$.

Il est intéressant de constater que la valeur de l'incertitude élargie $U(x)$, en fonction de la concentration de l'analyte

Détermination de l'incertitude à partir des données d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est caractérisée par une fonction $A = b_0 + b_1 \cdot c$, où A représente l'absorbance, c la concentration de l'espèce, b_0 l'ordonnée à l'origine et b_1 la pente de la droite obtenue par ajustement linéaire par la méthode des moindres carrés sur un ensemble de n solutions d'étalonnage.

La solution inconnue est caractérisée par une absorbance observée A_{obs} . La concentration de l'analyte dans la solution est ainsi égale à :

$$c_{pred} = \frac{A_{obs} - b_0}{b_1},$$

avec une incertitude-type :

$$u(c_{pred}) = \frac{S}{b_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_{pred} - \bar{c})^2}{S_{xx}}},$$

où p est le nombre de mesures pour déterminer c_{pred} (répétition de mesure de l'absorbance dont la valeur moyenne est A_{obs}), \bar{c} la valeur moyenne de la concentration des différents étalons (n nombre de mesures), S l'écart-type résiduel donné par :

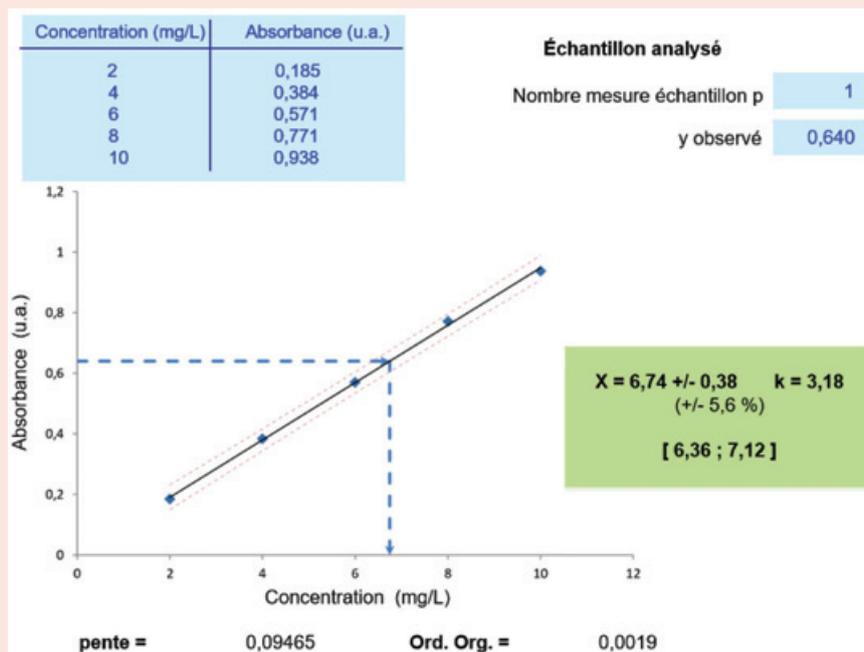
$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (b_0 + b_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}},$$

qui peut être obtenu par la fonction Excel « ERREUR.TYPE.XY(y_connus;x_connus) », et S_{xx} la somme des carrés des écarts donnée par :

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2,$$

qui peut être obtenue par la fonction Excel « SOMME.CARRES.ECARTS(x_connus) ».

Tout ceci peut être intégré dans une seule formule Excel pour obtenir l'incertitude-type : $u(c_{pred}, A_{obs}) = \text{ERREUR.TYPE.XY}(y_connus; x_connus) / \text{PENTE}(y_connus; x_connus) * \text{RACINE}(1/p + 1/n + ((c_{pred} - \text{MOYENNE}(x_connus))^2) / \text{SOMME.CARRES.ECARTS}(x_connus))$. Cette incertitude type est finalement multipliée par le facteur d'élargissement, pour obtenir l'incertitude élargie et l'intervalle de confiance.



Exemple de feuille de calcul élaborée à partir du guide Eurachem [14] (fichier disponible en annexe*).

à doser dans la solution échantillon (figure 4), passe par un minimum pour une concentration correspondant à la moyenne des concentrations des solutions utilisées pour l'étalonnage (pour des points de gamme régulièrement répartis, cette valeur correspond au milieu de la gamme d'étalonnage).

Toutefois, l'analyste cherche souvent à minimiser l'incertitude relative sur la concentration retrouvée $U(x)/x$, et pour cela, il sera préférable que la concentration de l'analyte dans la solution échantillon se situe dans le tiers supérieur de la gamme d'étalonnage. Si cela est possible, il sera donc judicieux d'adapter la dilution de la solution à analyser pour atteindre cet objectif.

Une valeur d'incertitude élargie relative de 5 % (qui d'ailleurs est associée ici à un coefficient de détermination $r^2 = 0,9991$), qui peut paraître importante à nombre de formateurs, est en général tout fait satisfaisante par rapport au cahier des charges du client demandeur de la mesure. En effet, dans la très grande majorité des cas, une incertitude élargie relative de 10 % est déjà bien suffisante pour que le client puisse prendre une décision.

Jamais de résultat d'analyse sans incertitude

La réalisation d'un projet incluant construction d'un colorimètre et évaluation de ses performances est tout à fait

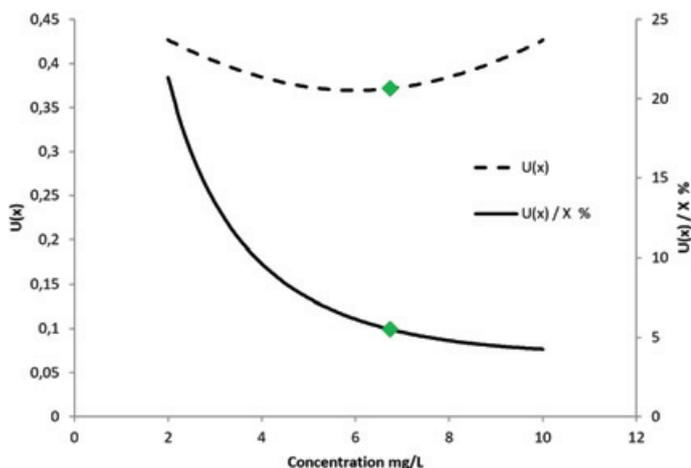


Figure 4 - Incertitude élargie (valeur absolue et valeur relative) sur la concentration de l'analyte à doser dans la solution échantillon en fonction de la concentration (données de l'encadré 2).

réalisable aujourd'hui par des étudiants, permettant de revisiter ou d'aborder de nombreux concepts autour de la spectrophotométrie et de sa mise en œuvre. Ce type d'approche pédagogique ne nécessite qu'un investissement très faible (une vingtaine de systèmes Arduino-LED-photodiode peuvent être construits pour moins de 250 €), sans réduction significative de la qualité des résultats. En effet, l'incertitude élargie retrouvée avec un colorimètre Arduino-LED-photodiode est quasiment identique à celle obtenue avec un colorimètre commercial.

De façon générale, l'évaluation quantitative de l'intervalle de confiance lié au résultat par une méthode de dosage par étalonnage, quelle qu'elle soit, est indispensable pour tout scientifique. Cette évaluation des incertitudes doit être intégrée au plus tôt dans la formation (un exemple a été présenté ici à l'occasion de l'évaluation du colorimètre Arduino-LED-photodiode, mais ce calcul est transposable à tout étalonnage). En effet, l'incertitude relative associée à un résultat est un critère qui objective la performance liée à la réalisation d'un dosage (ici par étalonnage), car elle intègre de très nombreux éléments de la méthode en termes de choix des conditions opératoires (nombre de points d'étalonnage, préparation des solutions étalons, réalisation des mesures, position de l'inconnu sur la gamme...). Une procédure très opérationnelle comme l'usage d'une feuille de calcul telle que celle proposée doit être systématiquement mise en place lors des activités pédagogiques à caractère expérimental. Bien sûr, la description de toutes les sources d'incertitude est une tâche bien plus vaste, mais ce simple calcul permettra déjà de donner à tout chimiste un regard plus critique sur le résultat de ses mesures.

* Annexe en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org (page liée à cet article).

- [1] Randon J., Repenser l'enseignement des sciences analytiques au travers de la construction et l'évaluation d'instruments, *L'Act. Chim.*, **2020**, 451, p. 42.
- [2] Albert D.R., Constructing, troubleshooting, and using absorption colorimeters to integrate chemistry and engineering, *J. Chem. Educ.*, **2020**, 97, p. 1048, <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00548>
- [3] Kovacic M., Asperger D., Low-cost turbidimeter, colorimeter, and nephelometer for the student laboratory, *J. Chem. Educ.*, **2019**, 96, p. 2649.
- [4] O'Donoghue J., Simplified low-cost colorimetry for education and public engagement, *J. Chem. Educ.*, **2019**, 96, p. 1136.
- [5] Adams-McNichol A.L., Shiell R.C., Ellis D.A., Accurate, photoresistor-based, student-built photometer and its application to the forensic analysis of dyes, *J. Chem. Educ.*, **2019**, 96, p. 1143.
- [6] Place B.J., Activity analysis of iron in water using a simple LED spectrophotometer, *J. Chem. Educ.*, **2019**, 96, p. 714.
- [7] Wilson M.V., Wilson E., Authentic performance in the instrumental analysis laboratory: building a visible spectrophotometer prototype, *J. Chem. Educ.*, **2017**, 94, p. 44.
- [8] Bougeot-Robin K., Paget J., Atkins S.C., Edell J.B., Optimization and design of an absorbance spectrometer controlled using a Raspberry Pi to improve analytical skills, *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, p. 1232.
- [9] Clippard C.M., Hugues W., Chohan B.S., Sykes D.G., Construction and characterization of a compact, portable, low-cost colorimeter for the chemistry lab, *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, p. 1241.
- [10] Kvittingen E.V., Kvittingen L., Sjursnes B.J., Verley R., Simple and inexpensive UV-photometer using LEDs as both light source and detector, *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93, p. 1814.
- [11] Asheim J., Kvittingen E.V., Kvittingen L., Verley R., A simple, small-scale Lego colorimeter with a light-emitting diode (LED) used as detector, *J. Chem. Educ.*, **2014**, 91, p. 1037.
- [12] McLain R.L., Construction of a photometer as an instructional tool for electronics and instrumentation, *J. Chem. Educ.*, **2014**, 91, p. 747.
- [13] Anzalone G.C., Glover A.G., Pearce J.M., Open source colorimeter, *Sensors*, **2013**, 13, p. 5338.
- [14] EURACHEM/CITAC Guide CG4 - Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd ed., **2012**, www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf, Traduction française sous l'égide du Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), Guide EURACHEM/CITAC CG4 - Quantifier l'incertitude des Mesures Analytiques, 3^e éd., www.lne.fr/system/files/pdf/QUAM%20Eurachem%202012_VF%2023052016.pdf
- [15] International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd ed., **2012**, français et anglais, www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf
- [16] Bettancourt da Silva R.J.N., Spreadsheet for designing valid least-squares calibrations: a tutorial, *Talanta*, **2016**, 148, p. 177.

Jérôme RANDON,

Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques (UMR CNRS 5280), Villeurbanne.

*randon@univ-lyon1.fr



Les défis de la Chimie

Lundi 16 novembre 2020



Déchet ou Matière Première d'Avenir ?



Fondation de la Maison de la Chimie

<https://inscriptions.maisondelachimie.com/defisdelachimie/evenements/colloque-co2>

Conception graphique : CD DEFRETH | Photo : © Igaras2 - alexandre - Sergey - Olivier Le Mail / Adobe Stock | le 18/03/20

La prévision de l'acte chimique

De l'affinité aux chaleurs de réaction

Résumé De tout temps, la question s'est posée de savoir pourquoi il y a ou non réaction lorsqu'on met en présence certains composés chimiques. Les premières explications ont reposé sur la règle des affinités. Pour quantifier ces affinités, on a inventé la mesure des chaleurs des transformations chimiques à l'aide de calorimètres. C'est ainsi qu'est née la thermochimie, qui débouche sur l'idée que seule une réaction qui dégage de la chaleur peut se produire d'elle-même. Mais cette idée sera mise à mal par l'identification de réactions qui se produisent d'elles-mêmes tout en absorbant de la chaleur.

Mots-clés Affinité, calorimétrie, chaleurs de réaction, thermochimie.

Abstract Predicting the chemical act: from affinity to heat of chemical reactions

It has always been a question of why there is a reaction or not when certain chemical compounds are mixed. The first explanations were based on the rule of affinities. To quantify these affinities has been imagined the measurement of the heat of chemical transformations using calorimeters. Thus was born thermochemistry that leads to the idea that only a reaction can occur on its own if it gives off heat. But this idea will be undermined by the identification of self-generated reactions while absorbing heat.

Keywords Affinity, calorimetry, reaction heat, thermochemistry.

L'acte chimique expliqué par l'affinité

Jusqu'au XVIII^e siècle, le principe de « la règle des affinités », qui affirme l'attraction du semblable par le semblable, est sous-jacent à toute description, traduction, explication de l'action chimique. Selon Maurice Daumas (1946), à cette époque : « L'acte chimique élémentaire se présentait à l'esprit comme un combat brutal, une sorte de lutte, d'étreinte dans laquelle succombait l'un des antagonistes ; ou bien comme une union célébrée avec éclat » [1, p. 18]. L'affinité représente une qualité, une prédisposition qui fait que deux corps mis en présence s'unissent et établissent des liens solides entre eux.

Claude Louis Berthollet (1748-1822) a mis en évidence (1803) que l'affinité (force d'attraction chimique) n'intervenait pas seule dans la prévision des résultats d'une réaction chimique. D'autres facteurs devaient être pris en considération : les « proportions pondérales » des corps en présence, les forces de cohésion et d'expansibilité. La conséquence en a été que les chimistes, à l'image de Louis Jacques Thenard (1777-1857), ont été amenés à s'interroger sur la validité de ce concept : « M. Gay-Lussac, ayant développé il y a quelques années, les conséquences de la loi découverte par Berthollet, a cru pouvoir établir que dans les phénomènes qui nous occupent l'affinité a fort peu de part. [...] Mais est-ce à dire que l'affinité n'intervienne en rien dans ces réactions ? C'est ce que je n'ai jamais admis » [2, t. 5, p. 503]. Une autre découverte, la théorie des substitutions, conduisait à une remise en cause de l'affinité : « Si tous les atomes d'une combinaison pouvaient être remplacés par d'autres de n'importe quelle nature, cela serait en contradiction flagrante avec la loi d'affinité chimique qu'on considère comme fondamentale dans les combinaisons minérales » [3, p. 76].

Les considérations sur l'affinité vont réapparaître lorsque les chimistes vont entrevoir de nouvelles grandeurs leur permettant de la quantifier. Germain Henri Hess (1802-1850) envisage en 1840 une approche basée sur la mesure des chaleurs de réaction : « [...] au moins la thermochimie promet-elle de nous

dévoiler les lois encore secrètes de l'affinité » [4, p. 763]. Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) et son compatriote Peter Waage (1833-1900) ont pour objectif, dans leur mémoire *Étude sur les affinités chimiques* de 1867, de trouver une méthode pour déterminer la grandeur des affinités à partir de l'étude des équilibres chimiques. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, dans leurs *Recherches sur les affinités* de 1862, y ajouteront des considérations cinétiques.

Mais de quelle affinité s'agit-il ? De l'affinité comme aptitude à réagir ou de l'affinité de liaison entre atomes (ou atomocité) adoptée par les chimistes organiciens de l'époque ? Par exemple, dans le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, Georges Salet définit ainsi l'affinité : « On appelle affinité la cause quelle qu'elle soit des combinaisons chimiques. Quand un mélange de chlore et d'hydrogène se transforme en acide chlorhydrique, il y a phénomène chimique, et l'on dit que l'affinité a réuni les deux corps primitifs en un composé unique » [5, t. 1, p. 69]. Dans le discours préliminaire de ce même dictionnaire, Charles Wurtz (1817-1884) écrit : « Le plus souvent l'affinité s'exerce entre des atomes divers, mais elle peut se manifester entre des atomes de même nature » [5, t. 1, p. LXXV]. Cette ambiguïté sera à l'origine de nombreux problèmes d'interprétation.

La mesure des chaleurs de réaction

On peut, avec Marcelin Berthelot (1827-1907) [6, p. 99] ou James R. Partington (1886-1965) [7, p. 426] faire remonter les fondements de la thermochimie au *Mémoire sur la chaleur* d'Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) et Pierre Simon Laplace (1749-1827) publié en 1783 [8]. Les auteurs y posent un principe qui sera adopté par les premiers thermochimistes – Hess (1840), Regnault (1840), Andrews (1841), Favre et Silbermann (1845), Thomsen (1853) –, celui de la conservation de la chaleur : « Si, dans une combinaison ou dans un changement d'état quelconque, il y a une diminution de chaleur libre, cette chaleur réapparaîtra toute entière lorsque les substances

reviendront à leur premier état, et, réciproquement, si dans la combinaison ou dans le changement d'état, il y a une augmentation de chaleur libre, cette nouvelle chaleur disparaîtra dans le retour des substances à leur état primitif » [8, p. 287]. Ce principe est applicable aussi bien en considérant la chaleur comme un fluide (le calorique) que comme résultant de la « force vive » des molécules en mouvement. Ils donnent en outre une définition de la « chaleur spécifique » des corps : « [...] la chaleur spécifique n'est, [...] à proprement parler, que le rapport des différentielles des quantités absolues de chaleur (pour un même accroissement de température) » [8, p. 308].

Pour Lavoisier et Laplace, la mesure des quantités de chaleur devrait permettre de comparer entre elles les affinités (forces de cohésion) : « L'affinité des molécules de l'eau tend à les réunir et à dégager la chaleur qui les écarte ; or il est très probable que leur disposition dans l'état de glace est celle dans laquelle cette force d'affinité s'exerce avec le plus d'avantage. [...] L'équilibre entre la chaleur qui tend à écarter les molécules des corps, et leurs affinités réciproques, qui tendent à les réunir, peut fournir un moyen très précis de comparer entre elles ces affinités » [8, p. 317]. Comme Lavoisier utilisait un calorimètre à glace, il exprime le plus souvent la quantité de chaleur par la masse de glace fondue. Lavoisier et Laplace ont été les premiers à avoir une idée précise de ce que peut être une unité de quantité de chaleur, qu'ils définissent par la chaleur nécessaire pour élever une livre d'eau de 0 à 80° [8, p. 296]⁽¹⁾.

D'autres, comme Louis Médard et Henri Tachoire (1994) [9, p. 14], considèrent que le fondateur de la thermochimie est un physicien et chimiste de l'Université de Glasgow, Joseph Black (1728-1799). En effet, outre ses travaux sur la chimie, Black a réalisé des recherches importantes sur la chaleur dans les années 1760-1770. On lui doit les premières déterminations des « capacités pour la chaleur » (nos chaleurs spécifiques) des corps (en 1764, il énonça le fait que des masses égales de corps différents requièrent des quantités de chaleur différentes pour passer d'une certaine température à une autre température bien définie), l'introduction des notions de chaleur latente de changement d'état et de quantité de chaleur comme grandeur mesurable, et la mise en évidence de l'importance de l'action de la chaleur sur les phénomènes chimiques. Il fut suivi à Glasgow par Adair Crawford (1748-1795) qui publia en 1779 un ouvrage ayant connu un grand succès, *Experiments and observations on animal heat, and the inflammation of combustible bodies*. Dans cet ouvrage, Crawford énonce la conclusion que la combustion, la calcination des métaux et la respiration sont des phénomènes faisant intervenir un processus chimique commun. Idée qui sera soutenue également par Lavoisier sur des bases expérimentales plus solides et reprises par Pierre Louis Dulong (1785-1838).

Après Lavoisier, Benjamin Thompson, comte de Rumford (1753-1814), ou Hess utilisèrent des calorimètres à eau (figure 1). Il en résulte une modification de la définition de l'unité de quantité de chaleur. Selon Médard et Tachoire, la dénomination de calorie a été utilisée pour la première fois par Nicolas Clément en 1824 dans le cours qu'il professait aux Arts et Métiers : « La petite calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré centigrade la température d'un kilogramme d'eau » [9, p. 19].

En 1840, Hess, qui a retenu de sa rencontre avec Dulong à Paris en 1837 les conclusions de ce dernier sur ses expériences thermochimiques, publie le résultat de ses *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques*. Il introduit le terme de « thermochimie » et énonce la loi, qu'il

appela « Principe de la constante des sommes » en 1842, connue aujourd'hui de tous les étudiants : « Une combinaison ayant eu lieu, la quantité de chaleur dégagée est constante, soit que la combinaison s'opère directement, soit qu'elle ait lieu indirectement et à reprises différentes » [10, p. 89]. Il applique cette loi tout au long de ses recherches pour calculer des quantités de chaleur qui ne peuvent être mesurées directement ou pour procéder à des vérifications.

Entre 1841 et 1848, le chimiste irlandais Thomas Andrews (1813-1885) effectue également des mesures de calorimétrie chimique. Ses travaux ont porté sur : les chaleurs de réaction en solution aqueuse entre des acides, des bases et des métaux ; les chaleurs de réaction en vase clos entre le chlore, le brome ou l'iode et le zinc ou le fer, en présence d'eau ; les chaleurs de combustion dans l'oxygène ou dans le chlore [11]. Lors de ses recherches sur les solutions d'acides et de bases, il choisit fort pertinemment de travailler sur des solutions diluées de manière à éviter les effets thermiques qui accompagnent la dilution de solutions concentrées. Pour la détermination des chaleurs de réaction en vase clos, il applique intuitivement la loi de Hess pour calculer la chaleur d'une réaction. Par exemple, si x est la quantité de chaleur correspondant à la réaction (en écriture actuelle) $Zn(s) + Cl_2(g) = ZnCl_2(s)$, A la quantité de chaleur associée à la réaction de dissolution $ZnCl_2(s) + Aq = ZnCl_2(aq) + Aq$, et B la quantité de chaleur correspondant à la transformation $Zn(s) + Cl_2(g) + Aq = ZnCl_2(aq) + Aq$; alors $x = B - A$. Notons qu'Andrews introduit pour la première fois la symbolisation Aq pour représenter une grande quantité d'eau.

Entre 1852 et 1853, Pierre Antoine Favre (1813-1880) et Jean-Thiébauld Silbermann (1806-1865) publient leurs nombreux travaux relatifs à la mesure des chaleurs de réaction de combustion, de décomposition, de combinaison par voie humide, réalisés depuis 1845 [14] (voir figure 1). Comme Hess, ils ont pour objectif de percer les lois de l'affinité. Ce lien entre chaleur de réaction et affinité est mentionné dès le premier mémoire, mais il apparaît de façon plus explicite dans un mémoire intitulé *Recherches sur les affinités chimiques*, présenté par Favre et Charles du Queylar à l'Académie des sciences en 1860 : « Étudier les réactions de la chimie en tenant compte des quantités de chaleur qu'elles mettent en jeu, c'est, à notre avis, la meilleure, la seule voie peut être qui permette d'arriver à se former une idée juste de la force qu'on désigne sous le nom d'affinité et de la mesurer... » [15]. Dans la quatrième partie de leur mémoire de 1853 [14b], « Remarques sur les effets thermiques dans leur rapport avec l'affinité des corps et la stabilité des composés », Favre et Silbermann présentent un tableau contenant, exprimés en calories (quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 gramme d'eau de 1 degré), les « équivalents calorifiques » (chaleur dégagée par le poids équivalent de la combinaison qui se forme) de différentes combinaisons binaires formées, équivalent à équivalent, entre des réducteurs (hydrogène, potassium, sodium, zinc, fer, cuivre, plomb, argent) et l'oxygène, le chlore, l'iode et le soufre. De la comparaison de ces équivalents, ils concluent : « Le composé le plus stable paraît être celui dont la formation a été accompagnée du plus grand dégagement de chaleur » [14b, p. 485]. Il semble donc que pour Favre et ses collaborateurs, l'affinité dont il s'agit est l'affinité union (ou de valence). Favre et Silbermann parlent d'« énergie des affinités ». Il est fort probable, comme le souligne Michèle Goupil (1991) [16], que le mot « énergie » doit être compris au sens d'« intensité » plutôt qu'au sens actuel du terme.

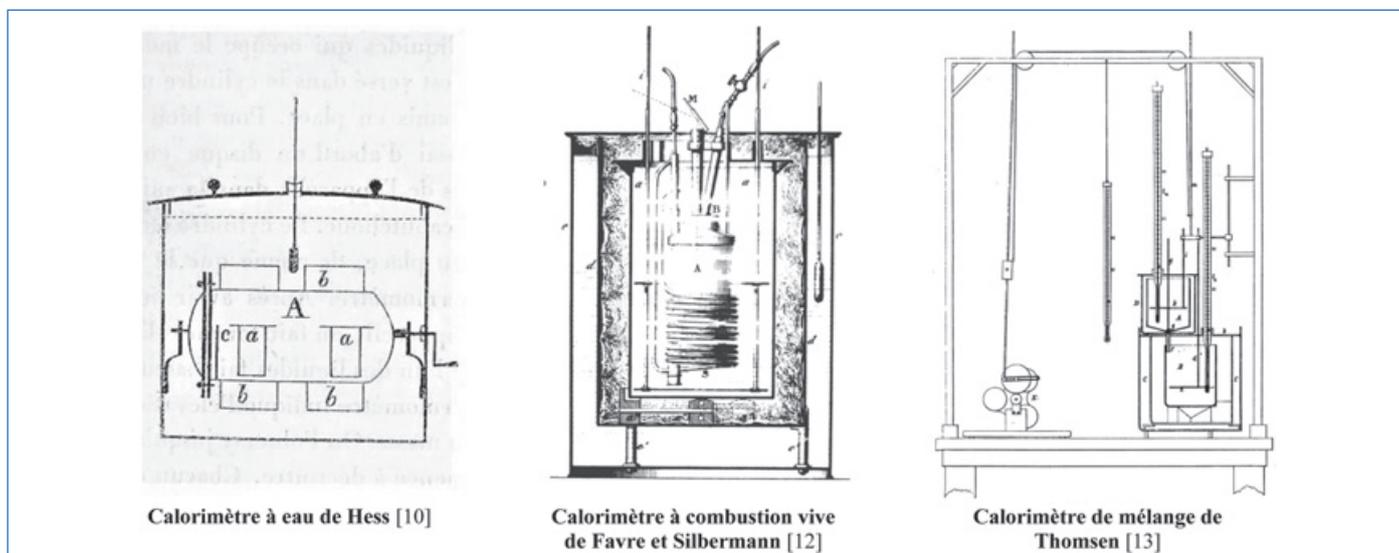


Figure 1 - Quelques types de calorimètres.

Pour tous ces expérimentateurs, les quantités de chaleur associées aux transformations étudiées sont affichées pour une température déterminée : 0 °C si elles sont déterminées à l'aide d'un calorimètre à glace, entre 14 et 22 °C pour celles réalisées à la température du laboratoire avec les autres calorimètres. Il n'est pas tenu compte de l'influence de la température sur les chaleurs de transformation.

Les chaleurs de transformation dépendent de la température

Black fut suivi dans ses mesures de « capacités pour la chaleur », à Glasgow, notamment par son élève William Irvine (1743-1787), et surtout par Crawford qui réalisa un grand nombre de déterminations de capacités pour la chaleur de corps variés. John Dalton (1766-1844) reprend la question dans le premier chapitre, intitulé « On heat or caloric », de son ouvrage *A New System of Chemical Philosophy* (1808-1810). La capacité pour la chaleur des corps de Black y est remplacée par la « chaleur spécifique », chaleur spécifique qui, pour Dalton, doit varier avec la température. Sur la base de ce principe, il va tenter, sans grand succès, de rechercher le « zéro naturel de température », c'est-à-dire la température pour laquelle un corps est totalement privé de chaleur.

La première loi de variation d'une chaleur de transformation (la fusion des corps) en fonction de la température est proposée en 1847 par Charles-Cléophas Person (1801-1884), professeur au Collège Royal de Rouen, sous la forme : $(n + t) \delta = l$, où l désigne la chaleur latente de fusion d'un corps, n une constante, t la température de fusion, et $\delta = C - c$, la différence des chaleurs spécifiques à l'état liquide et à l'état solide [17]. Pour Person, n , la distance entre le « zéro absolu » et le zéro ordinaire, est égale à - 160° ; le « zéro naturel de température » cherché par Dalton sera fixé à - 273° en 1848 par William Thomson, mieux connu sous le nom de Lord Kelvin (1824-1907). On notera que Person raisonne en caloriste pour qui le fluide calorique est indestructible (« Il faudra toujours lui enlever toute la chaleur qu'on lui a donnée » [9, p. 301]). Un raisonnement identique, mais sur des bases nouvelles (le premier principe de la thermodynamique), sera effectué par Gustav Kirchhoff (1824-1887). En 1858, ce dernier propose, pour une réaction s'effectuant à volume constant, la relation suivante reliant la quantité de chaleur de réaction Q dégagée

à la température t à la quantité Q_1 dégagée à la température t_1 : $Q_1 = Q + (\gamma' - \gamma) (t_1 - t)$. Dans cette relation, γ représente la chaleur spécifique à volume constant.

À partir de 1840, le champ théorique de la thermodynamique évolue. Les travaux de Julius Robert von Mayer (1814-1878) et de James Prescott Joule (1818-1889) mettent en évidence que chaleur et travail doivent être considérés comme différentes formes d'énergie. Le principe de l'équivalence entre chaleur et travail mécanique est précisé par une détermination expérimentale de la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur (von Mayer, 1842 ; Joule, 1843, 1845). Par exemple, la valeur proposée par Joule en 1845 est de $4,155 \text{ J cal}^{-1}$. La découverte de l'équivalent mécanique de la chaleur sera accompagnée du principe de conservation de l'énergie. Von Mayer le formulera de la façon suivante : « [...] une 'force' [comprendre énergie], une fois qu'elle existe ne peut être anéantie, elle peut seulement changer sa forme » [18b, p. 374]. Ce « principe de conservation de la force », accompagné d'une formulation mathématique rigoureuse et complète, est présenté par Hermann von Helmholtz (1821-1894) à la Société Berlinoise de Physique en 1847. Il sera accueilli avec une certaine réticence. En 1850, Rudolf Clausius (1822-1888) donne au nouveau principe sa forme quasi définitive. Lors d'une transformation ouverte, la quantité totale de chaleur échangée lors de la transformation s'exprime par la relation :

$$Q = U_1 - U_2 + AT + A (\Sigma \frac{1}{2} m v_1^2 - \Sigma \frac{1}{2} m v_2^2)$$

A est l'équivalent mécanique de la chaleur (en fait $1/J$), T est le travail effectué par les forces extérieures, $\Sigma \frac{1}{2} m v^2$ est la force vive du système dans l'état considéré, et U est une certaine quantité qui prend une valeur déterminée lorsque le système prend un état déterminé (Clausius ne lui donne pas de dénomination particulière). En 1860, Gustav Zeuner (1828-1907) nommera la fonction U « chaleur interne », puis en 1865, Clausius adoptera le nom d'« énergie interne ».

La thermochimie pour la prévision d'une transformation chimique

Dans leur désir de relier les chaleurs de réaction à l'affinité des corps, les thermochimistes vont se heurter à un obstacle : la croyance que toute combinaison de deux corps doit dégager de la chaleur. C'était l'opinion de Dalton, et elle est partagée par Eilhard Mitscherlich (1794-1863) [3] et par Hess

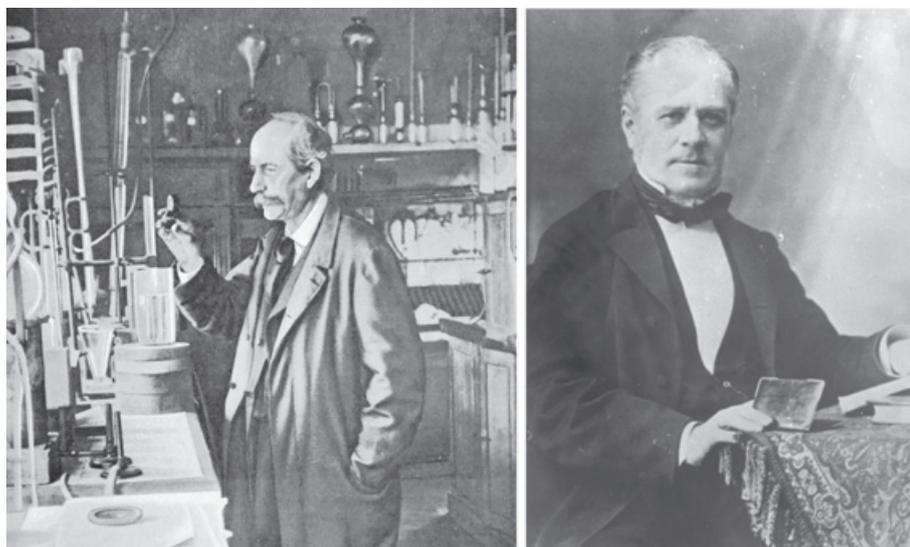


Figure 2 - Marcelin Berthelot (1827-1907) (à gauche ; dans son laboratoire de Meudon, photo prise par Valérien Gribayedoff extraite d'un article de la *Revue illustrée* de 1902) et Julius Thomsen (1826-1909) (à droite ; circa 1900) : la thermochimie pour prévoir l'évolution des systèmes chimiques.

qui écrit : « *Le dégagement de chaleur qui accompagne toute combinaison chimique [...]* » [10, p. 80]. C'est ainsi que lors de leur étude de la combustion du carbone dans l'hémioxyde (le protoxyde) d'azote, Favre et Silbermann, constatant que la décomposition de l'hémioxyde d'azote en ses constituants dégage de la chaleur, émettent des hypothèses ad hoc pour interpréter ce fait contraire à ce qui était communément admis [9, p. 105-109].

L'année même où paraissent les travaux de Favre et Silbermann dans les *Annales de Chimie et de Physique* de 1853 [14b], Julius Thomsen (1826-1909) (figure 2) publie un mémoire intitulé *Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems (Les caractères fondamentaux d'un système thermo-chimique)*, où il fait référence aux travaux de Lavoisier et Laplace, Hess, Favre et Silbermann et applique le principe de conservation de l'énergie à la chaleur dégagée lors des réactions chimiques [19]. Nous présentons ci-après quelques extraits traduits de ce mémoire figurant dans l'ouvrage de Pierre Duhem (1861-1916) [20]. Il faut noter, comme le souligne Duhem, que Thomsen n'emploie pas explicitement le mot « travail » mais celui de « force » (« Kraft »), comme les scientifiques de son époque, et que l'expression « intensité » des forces chimiques a été remplacée par celle de « potentiel » de ces mêmes forces : « *Pour un même corps, à une température invariable, le potentiel des forces chimiques a une valeur déterminée. Si le potentiel des forces chimiques diminue pour une cause quelconque, de telle sorte que le corps se transforme en un corps différent au point de vue thermo-chimique, il se développe une quantité plus ou moins grande de travail. La grandeur du travail ainsi développé est susceptible d'une mesure absolue ; ce n'est autre chose que la chaleur mise en liberté par la transformation* » [20, p. 30].

Thomsen définit la « tonalité thermique » comme étant la somme algébrique des quantités de chaleur mises en jeu dans une transformation, somme où les quantités de chaleur dégagées sont comptées positivement et les quantités de chaleur absorbées négativement. Il énonce ensuite, à propos de la chaleur de réaction, le principe de l'état initial et de l'état final, ce qui revient à lui donner le statut d'un potentiel : « *La chaleur résultante est toujours la même, que l'on produise la combinaison à partir de ses éléments, successivement ou en une seule fois* » [20, p. 3]. Enfin, il convient de noter que lors de

l'étude de la chaleur de dissolution des acides dans l'eau, comme Andrews, Thomsen ajoute à la symbolisation des substances chimiques le symbole Aq pour représenter les substances dissoutes dans une grande quantité d'eau.

Dans un deuxième mémoire publié en 1854 [21], Thomsen va utiliser la thermochimie pour prévoir le caractère de spontanéité d'une réaction chimique. Son argumentation part de l'idée que : « *L'affinité de deux corps se manifeste par le pouvoir qu'ils ont de se combiner directement ; lorsque la combinaison se produit, il se dégage une quantité de chaleur proportionnelle à l'affinité des deux corps* » [20, p. 38]. La chaleur d'une réaction représente la différence d'« énergie » contenue dans un système chimique avant et après la réaction. Par analogie avec un système mécanique, une réaction chimique peut être définie par le travail des forces chimiques

et la diminution du potentiel de ces forces.

Donc, d'après la théorie de Thomsen, seule une réaction qui dégage de la chaleur peut se produire d'elle-même, une réaction qui en absorbe ne peut se produire spontanément ; c'est une réaction que l'on ne peut obtenir qu'à l'aide d'actions étrangères au système. Il précise d'autre part que sa théorie suppose essentiellement toutes les réactions accomplies à température constante : « *Mais l'affinité n'est pas une quantité constante ; elle varie avec la température. Nous ne connaissons pas la variation que l'affinité éprouve par un changement de température, ou du moins nous ne pouvons pas l'exprimer en nombres. Si donc nous voulons soumettre la théorie au contrôle de l'expérience, il est nécessaire de considérer seulement les phénomènes qui se produisent de telle sorte que les deux températures limites soient égales* » [20, p. 40].

Pour terminer ce tour d'horizon de la thermochimie, il convient de présenter la contribution de Marcelin Berthelot (figure 2). Il commence à s'intéresser à la thermochimie à partir de 1864 et entre 1865 et 1879, il va publier plus de deux mille pages dans les *Annales de Chimie et de Physique* puis un ouvrage bilan en 1879, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* [22]. Berthelot fonde sa mécanique chimique sur trois principes déjà formulés dans son premier mémoire en 1865 [23].

Le principe des travaux moléculaires

Berthelot admet l'exactitude, dans le domaine de la chimie, des idées formulées de manière générale en 1850 par Clausius : « *On admet aujourd'hui qu'au moment de la combinaison chimique il y a précipitation des molécules les unes sur les autres, avec une grande vitesse : de là résulte un dégagement de chaleur, comparable à celui qui a lieu au moment du choc entre deux masses sensibles [...]* » [23, p. 292]. Cela l'amène à la formulation de son premier principe : « *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction* » [23, p. 295].

Le principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques

« *Si un système de corps simple ou composé, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques*

ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système ; elle est la même quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires » [22, p. 7]. Cela n'est autre que le principe de l'état initial et de l'état final de ses prédécesseurs, dont Berthelot ne cite aucunement les noms.

L'application de ces deux principes l'amène à formuler une loi de variation de la quantité de chaleur dégagée dans les réactions en fonction de la température, dans le cas où les corps réagissant sont pris dans un état identique pour tous, de la forme :

$$Q_T - Q_t = U - V = (\Sigma c - \Sigma c_t) (T - t)$$

Dans cette relation, Q_T est la quantité de chaleur (exprimée en calories) dégagée par une réaction d'un système quelconque de corps pris à la température initiale T , Q_t est la quantité de chaleur dégagée à une autre température initiale t , U est la chaleur absorbée par les composants du système pris séparément et avant la réaction lorsqu'on les porte de t à T , V est la chaleur dégagée par les composés pris après la réaction lorsqu'on les ramène de T à t , Σc et Σc_t représentent respectivement les sommes des chaleurs spécifiques (atomiques en 1865 puis moléculaires en 1879) moyennes des corps primitifs, ou pour le système final, dans l'intervalle de température où aucun des corps n'éprouve de changement d'état. Berthelot signale que cette relation ne diffère de celle de Kirchhoff que par l'introduction de la chaleur spécifique définie comme étant la chaleur spécifique d'un corps dans un état déterminé (solide, liquide, gazeux) multipliée par l'équivalent.

Le principe du travail maximum

« Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur » [22, p. XXIX]. Il fait la distinction entre les réactions exothermiques et les réactions endothermiques (termes introduits par Berthelot en 1865) : les premières sont les seules qui puissent se produire spontanément et conduire à des composés stables en dégageant de la chaleur ; les secondes absorbent de la chaleur et sont donc impossibles d'elles-mêmes, elles nécessitent un apport de travail extérieur et conduisent à des composés instables.

On peut remarquer une ressemblance entre ce critère et celui déjà formulé par Thomsen en 1854. Berthelot n'y fera jamais référence, ce qui conduira Thomsen à publier une très vive réclamation de priorité en 1873 [20 (p. 47), 24]. Il convient de signaler que, bien que les systèmes thermodynamiques de Thomsen et Berthelot soient tous les deux basés sur la théorie mécanique de la chaleur et ont généralement beaucoup en commun, les deux chimistes diffèrent par leur point de vue sur l'atomisme. Thomsen est un défenseur de la théorie atomique de la matière, alors que Berthelot, bien que disposé à supposer que les réactions chimiques peuvent être interprétées en termes d'interactions entre particules, se refuse à les appeler atomes ou molécules qui ne sont que des constructions hypothétiques [24, 25 (p. 168)].

Mais durant cette période, la prévision de la spontanéité d'évolution d'un système chimique sur le critère de dégagement de la chaleur était en train d'être démentie par les réactions qui se produisent d'elles-mêmes tout en absorbant de la chaleur et les réactions de dissociation à haute température (réactions endothermiques spontanées). Les

caractéristiques des réactions de dissociation posent en effet un problème : le fait que deux réactions inverses l'une de l'autre (une endothermique et l'autre exothermique) puissent avoir lieu spontanément et simultanément dans les mêmes conditions pour conduire à une limite est en contradiction avec le principe du travail maximum. Thomsen eut la sagesse de ne pas se cramponner au principe du travail maximum qui n'était utilisé par lui que pour justifier le lien entre les affinités et les dégagements de chaleur et non pour prédire l'action chimique. Par contre, ce n'est qu'en 1894 que Berthelot admit que son principe n'était qu'approximativement vrai, sans être convaincu que l'entropie pourrait être un outil théorique supérieur à la chaleur pour la prévision des réactions chimiques. En 1883, la Royal Society of Chemistry décerna la médaille Davy à Thomsen et Berthelot pour leur contribution, comme pionniers, à la thermochimie.

Note 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>).

[1] Lavoisier et Laplace utilisent un thermomètre à mercure gradué de 0 à 80 degrés, soit de la glace fondante à l'eau bouillante. Leurs mesures sont rapportées à une pression atmosphérique de référence de 28 pouces de hauteur du mercure (soit 75,80 m).

[1] Daumas M., *L'acte chimique*, Éditions du Sablon, Bruxelles-Paris, 1946.

[2] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire, théorique et pratique*, 5 tomes, Éd. Crochard et Cie, Paris (édition de 1834 sur Gallica).

[3] Mitscherlich E., Sur l'affinité chimique, *Comptes rendus mensuels de l'Académie de Berlin*, 1841, traduction dans les *Annales de chimie et de physique*, 1842, 3^e série, t. 4, p. 67-76, et 1843, 3^e série, t. 7, p. 5-34.

[4] Hess G.H., Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques, Lettre de M. Hess à M. Arago, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (CRAS)*, 1840, t. 10, p. 759-763.

[5] Wurtz A., *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, Hachette, Paris, 1869, t. 1 (Gallica).

[6] Berthelot M., *La révolution chimique – Lavoisier*, Félix Alcan, Paris, 1890 (Gallica).

[7] Partington J.R., *A History of Chemistry*, vol. III, Macmillan, Londres, 1962.

[8] Lavoisier A.L., Laplace P.S., Mémoire sur la chaleur (1783), in *Œuvres de Lavoisier*, t. II, p. 283-333, Imprimerie impériale, 1862 (Gallica et www.lavoisier.cnr.fr).

[9] Médard L., Tachoire H., *Histoire de la Thermochimie*, Presses de l'Université de Provence, 1994.

[10] Hess G.H., Recherches thermochimiques, Extraits du *Bulletin Scientifique* publié par l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg, 1840, t. 7, p. 257, in *Annales de Chimie et de Physique*, 1840, t. 75, p. 80-103 (Gallica).

[11] Andrews T., On the heat developed during the combination of acids and bases (1841), *The Transactions of the Royal Irish Society*, 1843, t. 19, p. 228-248. Voir *The Scientific Papers of Thomas Andrews*, P.G. Tait, A. Crum Brown (eds), Macmillan and Co., Londres, 1889 (Internet Archive).

[12] Favre P.A., Silbermann J.T., Recherches sur la chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques, *CRAS*, 1845, t. 21, p. 944-950.

[13] Thomsen J., *Thermochemische Untersuchungen*, 1882-1886, Barth, Leipzig, vol. 1 (archive.org).

[14] Favre P.A., Silbermann J.T., Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires, *Annales de Chimie et de Physique*, a) 1852, 3^e série, t. 34, p. 357-450 (Gallica) ; b) 1853, 3^e série, t. 37, p. 406-509.

[15] Favre P.A., du Queylar C., Recherches sur l'affinité chimique, *CRAS*, 1860, t. 50, p. 1150-1154 (dans cet article, du Queylar avait été renommé par erreur du Quillard, ce qui est signalé en p. 1235 du tome 50).

[16] Goupil M., *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, Éditions du Comité des Travaux Scientifiques et Historiques, Paris, 1991.

[17] Person C.-C., Recherches sur la chaleur latente de fusion, *Annales de Chimie et de Physique*, 1847, 3^e série, t. 21, p. 295-335.

[18] Mayer J.R., a) Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1842, t. 42, 2, p. 233-240 ; b) Remarks on the force of inorganic nature, *Philosophical Magazine*, 1862, t. 24, p. 371-377 (Hathitrust.org).

[19] Thomsen, J., Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems, *Annalen der Physik und Chemie*, 1853, t. 88, p. 349-363.

[20] Duhem P., *Introduction à la mécanique chimique*, G. Carré, Paris, 1893 (Gallica).

[21] Thomsen U., Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems, *Poggendorff's Annalen*, 1854, t. XCII, p. 34-57.

[22] Berthelot M., *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, Dunod, Paris, 1879 (Gallica).

[23] Berthelot M., Recherches de thermochimie, *Annales de Chimie et de Physique*, 1865, 4^e série, t. 6, p. 290-464.

[24] Antzoulatos V., Berthelot's pathway from synthesis to thermochemistry, *Ambix* (revue de la Society for the History of Alchemy and Chemistry, SHAC), 2019, t. 66, p. 51-71.

[25] Kragh H., *Julius Thomsen: A Life in Chemistry and Beyond*, The Royal Danish Academy of Sciences and Letters, Scientia Danica, Series M, Mathematica et Physica, vol. 2, 2016.

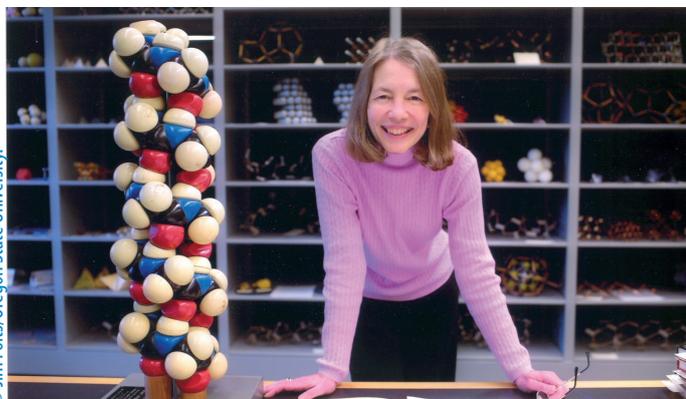
Alain DUMON,
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

*alain.dumon@neuf.fr

Distinctions

Prix Franklin-Lavoisier 2020

© Jim Folts/Oregon State University.



Créé en 2007 par la Fondation de la Maison de la Chimie et le Science History Institute (ex Chemical Heritage Foundation), le prix Franklin-Lavoisier est décerné tous les deux ans alternativement à Paris et à Philadelphie. Il a pour vocation de récompenser une personnalité, un groupe de personnes ou un organisme ayant contribué de manière exemplaire, par leurs actions ou leurs publications, à préserver et mettre en valeur le patrimoine scientifique et industriel en France et aux États-Unis, et plus largement mondial, dans le domaine de la chimie et de ses applications, à promouvoir une meilleure connaissance de l'histoire des sciences et industries chimiques et moléculaires, à favoriser le resserrement des liens franco-américains et la promotion d'actions marquantes dans le domaine des sciences et industries chimiques.

Le prix 2020 est décerné conjointement à deux professeurs américains :

- **Mary Jo Nye**, membre émérite du département d'histoire de l'Oregon State University de Corvallis (E.-U.), pour sa contribution à l'histoire des sciences chimiques depuis le XVIII^e siècle, principalement aux États-Unis, en France, en Angleterre et en Allemagne, et à la compréhension des relations entre les découvertes scientifiques et les phénomènes politiques et sociaux qui en a résulté. Elle a reçu de nombreuses récompenses pour ses livres, ouvrages remarquablement documentés et très appréciés dans les milieux scientifiques par la rigueur de leur rédaction s'appuyant sur des documents nombreux et de grande qualité scientifique.

- **Alan Rocke**, membre émérite du département d'histoire de la Case Western Reserve University de Cleveland (Ohio, E.-U.), pour ses travaux de recherche historique consacrés au développement de la chimie en Europe au XIX^e siècle (France, Grande-Bretagne, Allemagne) qui ont conduit à la publication de nombreux ouvrages de très grande qualité qui font désormais référence.

Le prix, d'un montant total de 15 000 €, accompagné d'une médaille en argent frappée spécialement à l'effigie d'Antoine Laurent de Lavoisier et de Benjamin Franklin, leur sera remis le 4 novembre prochain à la Maison de la Chimie à Paris, à l'occasion d'une cérémonie solennelle qui se déroulera dans le cadre d'un colloque organisé par la Fondation.

• Source : Fondation de la Maison de la Chimie, 12/05/20.

Pour en savoir plus sur les lauréats : <https://actions.maisondelachimie.com/les-prix-de-la-fondation/prix-franklin-lavoisier/les-laureats-de-lannee>

Médailles de cristal 2020 du CNRS

La Médaille de cristal distingue des femmes et des hommes, personnels d'appui à la recherche, qui par leur créativité, leur maîtrise technique et leur sens de l'innovation, contribuent à l'avancée des savoirs et à l'excellence de la recherche française.

Parmi les 24 lauréats, ont été distingués cette année :

- **Nicolas Elie**, spécialiste en techniques d'analyse chimique à l'Institut de chimie des substances naturelles (CNRS, Gif-sur-Yvette).
- **Thierry Pain**, ingénieur en conception instrumentation à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (INSA Rennes/CNRS/ENSC Rennes/Université Rennes 1).
- **Farah Savina**, spécialiste en synthèse chimique à l'Institut des sciences moléculaires d'Orsay (CNRS/Université Paris-Saclay).

Nous reviendrons sur leurs parcours prochainement.

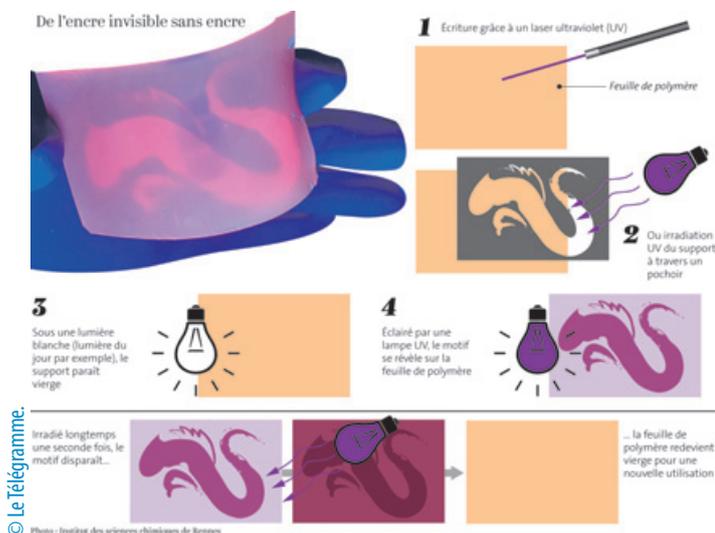
• www.cnrs.fr/fr/personne/medailles-de-cristal-2020,19/05/20.

Recherche et développement

L'encre invisible du futur

Une équipe pluridisciplinaire de l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR, CNRS/INSA Rennes/ENSC Rennes/Université Rennes 1), coordonnée par Yann Molard, a mis au point un matériau capable de stocker des informations invisibles à la lumière du jour, mais qui se révèlent sous un éclairage ultraviolet. Il a l'avantage d'être réutilisable : la durée de vie des données imprimées peut être programmée – quelques minutes ou plusieurs jours, au choix – en ajustant certains paramètres, par exemple le temps d'exposition et la puissance d'irradiation. Une fois les données effacées, le support est de nouveau disponible pour une nouvelle impression.

Le matériau développé est une feuille de polymère (polyméthacrylate de méthyle, PMMA) dans laquelle sont incorporés un composé émetteur organique (bleu-vert) et un composé émetteur inorganique (rouge). Pour cela, les chimistes ont mis au point une synthèse par copolymérisation qui donne une feuille de PMMA incorporant les deux types



Rappel : Covid-19, la chimie solidaire

En cette période de crise sanitaire liée au Covid-19, la Société Chimique de France a mis en place une action de veille pour vous tenir informés sur des actions du monde de la chimie et de la recherche en général. Cette liste (développée en quatre thèmes : édition scientifique, industrie, recherche, ressources documentaires) est loin d'être exhaustive car ces actions sont nombreuses, et de nouvelles sont mises en ligne très régulièrement : à suivre en Une du site*.

* www.societechimiquedefrance.fr

d'émetteurs, distribués de manière homogène et stable [1]. Ce procédé est simple et peu coûteux, et de plus, contrairement aux dispositifs émissifs disponibles actuellement, il a une faible toxicité car les composés utilisés ne contiennent ni cadmium, ni plomb, ni terre rare.

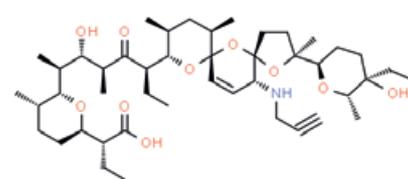
Son développement est poursuivi par l'intégration d'autres types d'émetteurs, en faisant varier leur concentration dans le polymère, mais aussi en explorant d'autres polymères susceptibles de donner naissance à des matériaux émissifs capables de réagir de manière réversible à un stimulus externe, comme par exemple des peintures luminescentes réagissant à la pression.

Parmi ses applications potentielles : le stockage d'informations cryptées et la lutte anticontrefaçon.

• Sources : CNRS la lettre innovation du 23/04/20 et site de l'ISCR : <https://iscr.univ-rennes1.fr/invisible-ink-future-invented-brittany>

[1] Khelifi S. *et al.*, Self-erasable inkless imprinting using a dual emitting hybrid organic-inorganic material, *Mater. Today*, 2020, sous presse, doi.org/10.1016/j.mat.2019.12.002

L'ironomycine, une molécule pour éliminer les cellules cancéreuses récalcitrantes



Structure de l'ironomycine.

Une équipe de chercheurs du laboratoire Chimie et biologie de la cellule (CNRS/Institut Curie/Inserm, Paris) a mis au point une molécule, l'ironomycine, capable

de détruire de manière sélective les cellules cancéreuses persistantes à l'origine des récidives et de métastases.

Se basant sur les travaux de Raphaël Rodriguez, directeur de recherche au CNRS à l'Institut Curie, les chercheurs ont montré que ce type de cellules, métaboliquement plus actives que les autres, ont besoin de plus de fer pour assurer leur caractère persistant. L'idée était donc de combattre ces cellules en ciblant le fer. Or l'ironomycine perturbe l'équilibre en fer de la cellule souche cancéreuse en séquestrant celui-ci dans les lysosomes et finit par la détruire.

Les chercheurs sont partis d'une molécule naturelle qu'ils ont modifiée afin de la rendre optimale : plus stable, plus puissante et moins toxique. Cette voie originale a été brevetée et a fait l'objet de tests in vitro (sur des cultures de cellules primaires de patients ou lignées cellulaires) et in vivo (sur des modèles animaux), qui ont montré l'efficacité de la nouvelle

molécule. La startup SideROS, cofondée en janvier 2019 pour développer ce type de traitement par Raphaël Rodriguez (qui en est le directeur scientifique), poursuit le développement préclinique (pharmacologie, pharmacocinétique, toxicologie) et travaille sur la faisabilité de la production industrielle de la molécule. La première administration chez un patient est prévue début 2022.

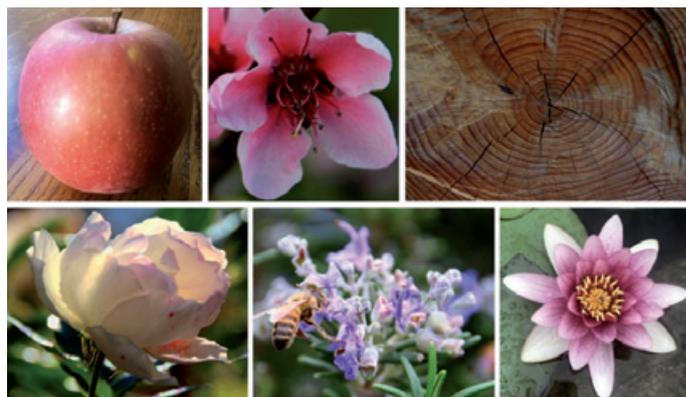
Pour financer ces développements, la startup – lauréate du concours i-Lab 2019 organisé par le ministère de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation et Bpifrance et qui bénéficie d'une bourse French Tech Emergence 2019 de Bpifrance – finalise une levée de fonds d'amorçage auprès de business angels. Le CNRS, via CNRS Innovation, a également pris une participation au capital de l'entreprise.

En 2018, Raphaël Rodriguez a obtenu pour l'ensemble de ses travaux, non seulement le grand prix scientifique de la Fondation Charles Defforey de l'Académie des sciences, mais aussi le prestigieux « Tetrahedron Young Investigator Award », prix international réservé aux chercheurs de moins de 40 ans, devenant ainsi le premier scientifique français à recevoir cette distinction.

• Source : CNRS la lettre innovation du 23/04/20.

Vidéo présentant l'innovation développée par SideROS : www.youtube.com/watch?v=EA_8gx1mYd8

De l'or pour de nouvelles molécules odorantes



Exemples d'« odeurs » associées aux énols bicycliques.

© Romain Laher et Véronique Michelet.

Les parfumeurs classent les odeurs par grandes familles (hespéridé, balsamique, floral, aromatique...), puis selon les éléments qu'elles évoquent. Ils constituent une roue des odeurs : des cercles concentriques de plus en plus précis allant par exemple du fruité au fruit rouge puis à la framboise. Pour entrer dans la palette des parfumeurs, les molécules doivent non seulement posséder une odeur intéressante capable d'enrichir un parfum, mais aussi présenter une plus-value économique et olfactive.

Des chercheurs de l'Institut de Chimie de Nice (ICN, CNRS/Université Côte d'Azur) et de la société Expressions Parfumées ont imaginé de nouveaux composés volatils au squelette de type énoles bicycliques (oxa-bicyclo[4.1.0]-hept-4-ène) et proposé une synthèse efficace, dans un concept de développement durable et de chimie verte, de cette famille de composés odoriférants. Ces composés ont également pu être transformés en éthers cycliques aux propriétés odorantes intéressantes.

Ces molécules offrent des parfums évoquant des notes fleuries, vertes et fruitées, comme la jacinthe, le citron, la cerise, l'amande et la noisette, mais aussi des choses plus surprenantes comme le pneu. Les chimistes en ont optimisé la synthèse grâce à un catalyseur non toxique à base d'or qui permet une réaction de cycloisomérisation – à économie d'atome – sans production de déchets. Ce procédé vert n'utilise qu'une faible quantité de catalyseur et l'équipe a obtenu jusqu'à 25 grammes de ces molécules, démontrant ainsi l'industrialisation potentielle de ce type de procédé.

• Source : ICN, CNRS, 28/04/20.

Réf. : Laher R., Marin C., Michelet V., When gold meets perfumes: synthesis of olfactive compounds via gold-catalyzed cycloisomerization reactions, *Org. Lett.*, 2020, sous presse, doi.org/10.1021/acs.orglett.0c00843

Enseignement et formation

Mastère spécialisé « Chef de projets sites et sols pollués »

Malgré des perspectives favorables et des progrès techniques notables recensés ces quinze dernières années, la gestion durable des sites et sols pollués (SSP) demeure un défi. Les techniques de traitement évoluent, de même que leur mise en œuvre, avec notamment de plus en plus de chantiers traités sur site ou in situ. Les contextes de durcissement de la réglementation, de raréfaction en matières premières et d'optimisation recherchée des ressources foncières (souvent situées en zones urbaines) donnent de surcroît des perspectives de croissance forte à la filière.

Pour répondre à cette problématique, Mines Saint-Étienne ouvre à la rentrée prochaine (**octobre 2020**) un nouveau « Mastère Spécialisé® Chef de projet Sites et Sols Pollués » (MS SSP), spécifiquement conçu pour répondre à une demande clairement identifiée d'expertise en matière de gestion et de filières de traitement SSP en octroyant les outils permettant de solutionner tout problème ou défi liés au traitement de ce secteur en constante et perpétuelle mutation. Son champ d'activité couvre autant l'accompagnement, l'orientation et le développement économique d'un site à réhabiliter, que la validation des études, le suivi du projet depuis les phases amont jusqu'aux phases aval, et la participation au retour d'expérience.

Formation à vocation professionnelle, le MS SSP a pour objet de donner en douze mois (dont six de stage en entreprise) une double compétence ou de développer une expertise transversale en ingénierie de dépollution SSP pour les besoins des entreprises tout en répondant aux exigences environnementales. Accréditée par la Conférence des Grandes Écoles (CGE), cette formation, labellisée par le pôle de compétitivité Chimie-Environnement AXELERA, bénéficie également du soutien de l'Union des Professionnels de la Dépollution des Sites (UPDS) et d'IDfriches.

• www.mines-stetienne.fr/formation/mastere-specialise-sites-et-sols-pollues

Master « Chimie verte et éco-innovations »

L'Université Savoie Mont Blanc lance une nouvelle formation en Master autour de la chimie verte, en alternance et en formation continue, sur le campus de Bourget-du-Lac en Savoie. Cette formation ouvrira en **septembre 2021**. Pour en savoir plus, participer ou soutenir le Master, suivez le compte LinkedIn dédié ou contactez le secrétariat de l'université par mail*.

* www.linkedin.com/company/master-chimie-verte-et-eco-innovations

Secretariat.Chimie@univ-smb.fr

Les expos express du CEA



Des panneaux richement illustrés à destination des collégiens et lycéens pour comprendre l'essentiel, c'est le format des expositions express réalisées par le CEA et présentées dans l'espace « Ressources pédagogiques » de son site*. Une dizaine d'expositions sont déjà en ligne, dont « Chimie express » pour découvrir en huit panneaux la chimie et ses nombreuses applications dans les domaines de l'énergie, du bâtiment, de la santé... Elles peuvent être fournies sur demande, pour une utilisation pédagogique en classe.

On trouve également dans cet espace de ressources de nombreux contenus pédagogiques et supports multimédias, à explorer par matière, par niveau ou par support.

* www.cea.fr/comprendre/enseignants/Pages/ressources-pedagogiques/presentation-des-expositions.aspx

Industrie

Propositions pour relocaliser et réindustrialiser la chimie pharmaceutique

La chaîne de valeur de la production de médicaments est complexe et mondiale et l'industrie pharmaceutique européenne est aujourd'hui particulièrement dépendante de l'Asie (Inde et Chine), notamment pour la production de principes actifs, d'intermédiaires pharmaceutiques et de matières premières réglementées. La crise du Covid-19 a mis en exergue cette dépendance et la vulnérabilité de la chaîne d'approvisionnement des matières premières.

Pour SICOS Biochimie, le syndicat de l'industrie chimique organique de synthèse et de la biochimie, membre de France Chimie, il est urgent que la France et l'Europe se dotent d'une politique industrielle compétitive, innovante et hautement performante. Les industriels fabricants d'intermédiaires de synthèse et de principes actifs, qui constituent un maillon essentiel de la chaîne de fabrication des médicaments, jugent indispensable de redynamiser, moderniser et développer en France et en Europe les sites existants de ce secteur et proposent dix mesures-clés en ce sens à découvrir sur leur site.

* Source : Communiqué SICOS Biochimie, 06/05/20.

Pour en savoir plus : <http://chimiefine-biochimie.fr/Re-industrialisation-du-secteur-de>



150 years of periodic tables at the University of Barcelona

S. Álvarez, C. Mans (eds)

263 p., 28 €

Universitat de Barcelona, 2019

Au cours du travail mené dans le cadre de l'exposition « La quête des éléments » à la collection des minéraux de Sorbonne Université, j'ai reçu de mes collègues de l'Université de Barcelone cet ouvrage trilingue (catalan, espagnol et anglais) imprimé en trois couleurs, dans un format à l'italienne. C'est une occasion rare de découvrir des concepts de base de la chimie en trois langues. Sous une élégante couverture gris argenté, de nombreuses figures en couleur, venant à l'appui des démonstrations, agrémentent encore la lecture.

Le titre ne recouvre qu'imparfaitement le contenu, bien plus riche. On y trouve bien sûr, comme annoncé, les tables périodiques qui ont marqué les enseignements à Barcelone pendant ces cent cinquante ans avec une très belle collection de tables historiques de divers éditeurs, en couleur, y compris les classifications « de poche » (chap. 6, S. Alvarez). Mais on y trouve aussi bien d'autres tables présentes dans les établissements d'enseignement ou dans les musées scientifiques de la province de Barcelone (chap. 3 et 8, C. Mans) et d'autres régions espagnoles, comme la classification périodique murale de l'Université de Murcia, considérée comme la plus grande du monde.

Le livre comporte neuf chapitres, enrichis de nombreuses références. Le premier, par Miquel Seco, répond à la question de savoir pourquoi la classification périodique, icône pour les chimistes, est devenue un terrain de jeu privilégié des graphistes et infographistes. Le deuxième, par Santiago Alvarez, répond à la question « Comment déchiffrer une classification périodique ? ». C'est une synthèse critique de l'évolution de la présentation de la classification périodique en

colonnes, avec les appellations parfois contradictoires que les chimistes ont connues (en I, II..., A et B), de la date de découverte des éléments, de leurs noms successifs avec leurs dates d'utilisation. Ces données peuvent permettre d'établir la date d'impression d'une classification périodique d'origine inconnue. On y trouve comme exemple une table murale originale, non datée, photographiée à l'Université de Strasbourg. Autre petit exercice pour les lecteurs : date de la classification périodique du musée du lycée Louis le Grand où figurent masurium et illinium en place du technétium et du prométhium ?

Le chapitre 3 relate l'histoire de l'introduction du concept de « classification périodique » dans les manuels catalans et espagnols. D'autres chapitres, distribués entre les éditeurs, s'intéressent à l'étude de tables particulières, notamment les murales céramiques de la Faculté de chimie, l'un où figurent des symboles alchimiques des éléments et ceux de J. Dalton, atomiques et moléculaires, l'autre de l'artiste Francesc Fornells-Pla. La table murale « Hommage aux éléments » de l'artiste Eugenia Balcells, élaborée en 2011 pour l'Année internationale de la chimie et dont chaque case comporte le spectre d'émission de l'élément, est l'objet du chapitre 5.

De beaux textes de la philosophe Eulàlia Bosch (chap. 5) et du poète thermodynamicien et académicien David Jou (chap. 9) proposent des approches originales, philosophiques et poétiques, de ce monument de connaissances qu'est la classification périodique. « *Regardez-les : ici ces briques du monde alignées en étages, étagères, en propriétés régulièrement répétées, où se devine une structure plus profonde, ce n'est plus matériau éternel et immuable, mais histoire dans les étoiles, traces de tentations, des édifices avec niveaux et sous-niveaux, nuages d'incertitudes, fleurs combinatoires. Nous venons au-delà de ces espèces, où nous allons, nous ne savons pas, mais quelle joie qu'à travers elles nous ayons été capables de comprendre la beauté d'une logique du monde* » (David Jou, *Joc d'ombres*, Barcelona, Columna, 1999, traduction libre MV).

En résumé, le livre repose sur une longue tradition d'enseignement et de diffusion de la chimie – notamment quantique – à l'Université de Barcelone, en collaboration avec les bibliothèques universitaires. C'est un texte scientifique, très documenté et joliment illustré, qui donne à penser les éléments et leur classification autrement qu'en termes simplement utilitaristes (à quoi ça sert ? combien de tonnes et de dividendes ?) dont nous sommes trop souvent victimes et parfois acteurs.

Michel Verdaguer



L'odyssée des champignons

F. Le Tacon, J.-P. Maurice

144 p., 22 €

Éditions Quæ, 2019

Étudier les champignons est rien moins qu'un détail : les 130 000 espèces décrites par les mycologues forment déjà une importante cohorte, qui n'est que la face visible d'une diversité totale spéculée entre 1,5 et 33 millions d'espèces. De plus en plus, l'utilisation de l'ADN pour les détecter révèle leur présence dans tous les environnements, surtout terrestres, dans une extraordinaire biodiversité de niches et de rôles écologiques. Bien que souvent inaperçus, ils sont abondants : la biomasse totale de leur mycélium avoisine l'équivalent de vingt vaches à l'hectare ! Ils influencent tout l'environnement terrestre, y compris les organismes vivants eux-mêmes, avec lesquels ils entretiennent des interactions étroites et durables – qu'on pense aux champignons mycorrhiziens, comme les cèpes et les amanites, associés aux racines de 90 % des plantes qu'ils aident à exploiter le sol. Comprendre les champignons, c'est commencer à appréhender une biodiversité microscopique par la taille, mais géante par ses effets. Car ce qu'on appelle communément champignon n'est que l'organe reproducteur, producteur de spores qui régénèrent de nouveaux individus un

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° 1024 (mai 2020)

- Scolie sur la révision du SI, ou, la disparition du grand K et ce qu'Amedeo y gagna, par D. Rouvel.
- Stabilité du noyau et limite du tableau périodique, par J.-C. Pain.
- Étude cinétique d'un composé photochrome, par J. Piard et J. Sowa.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

peu plus loin, après dispersion. Elles germent en filaments microscopiques, qui se développent en se ramifiant, en refusionnant ici et là, engendrant un réseau microscopique, le mycélium. La vie végétative des champignons est microscopique, même si certaines espèces (pas toutes du reste) forment des organes reproducteurs massifs. Ainsi, partiellement visibles, les champignons sont-ils une porte vers la compréhension des milieux et des écosystèmes, car ils font accéder à la puissance du monde microscopique.

C'est le pari très réussi de ce livre. François Le Tacon, directeur de recherche émérite à l'INRA où il a travaillé

sur les champignons du sol, et Jean-Paul Maurice, pharmacien et surtout remarquable identificateur de champignons, nous livrent ici un ouvrage très complet et même érudit, qui passe en revue, dans un style limpide et clair, de nombreux aspects de la biologie des champignons. Inscrite dans une vision évolutive de ce groupe, ils montrent les champignons entre opportunités (antibiotiques, levures, espèces comestibles, agents biotechnologiques...) et dangers (espèces toxiques et pathogènes) pour l'humanité. Le texte, basé sur une large documentation, est synthétique et d'une grande rigueur.

J'ai juste regretté l'idée de champignons primitifs versus supérieurs, alors que tous les organismes actuels ont autant évolué, même s'ils revêtent des complexités variables. Et j'ai été ennuyé de relire le mythe de Fleming découvreur des antibiotiques, alors qu'il n'avait pas perçu l'application médicale de la pénicilline, tandis que le Français Dubos avait fait émerger le concept bien avant. D'aussi menues remarques ne sauraient retrancher au plaisir d'un livre bien tourné, très richement illustré, dont les multiples monographies (truffe, armillaire, mildiou, vinification...) raviront un large lectorat, même non initié.

Marc-André Selosse

CHIMIE ET...

Une collection intelligente à vocation pédagogique
à mettre entre toutes les mains !



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edpsciences

Agenda

30 août-4 septembre 2020

Chemreactor 24

XXIV International conference
on chemical reactors

Milan (Italie)

<http://conf.nsc.ru/CR-24>

31 août-3 septembre 2020

ESHS 2020

9th International conference of the Euro-
pean Society for the History of Science

Online

<https://sites.google.com/view/eshsbologna2020/home>

6-10 septembre 2020

SSC 2020

14th International conference
on solid state chemistry

Trencin (Slovaquie)

<https://funglass.eu/ssc2020>

7-10 septembre 2020

17^e Colloque du Groupe français de bioélectrochimie

Banyuls-sur-Mer

www.bioelectrochimie.fr/les-colloques-du-gfb

8-11 septembre 2020

Spectr'Atom 2020

Le rendez-vous de
la spectrométrie atomique

Pau

Voir n° 447, p. 60.

www.spectratom.fr

9-10 septembre 2020

2^e Congrès Matériaux polymères pour la mobilité du futur

Bordeaux

www.sfiip-plastic.org/evenements/1629

10-11 septembre 2020

Ozone days

Beauvais

<https://ozone-days-2020.com>

15-19 septembre 2020

Engineering materials for catalysis

EFCATS summer school

Portorož-Portorose (Slovénie)

<https://skd2020.chem-soc.si/en/2020-efcats-summer-school>

16-17 septembre 2020

16th Carbon dioxide utilization summit

Montréal (Canada)

www.wplgroup.com/aci/event/co2-canada

20-23 septembre 2020

6th International symposium on green chemistry, sustainable development and circular economy

Thessalonique (Grèce)

<http://greenchem6.civil.auth.gr>

20-25 septembre 2020

SECO 57

Semaine d'études de chimie organique

Léon

Voir n° 448, p. 57.

www.congres-seco.fr

21-23 septembre 2020

Young chemists summit 2020

Innsbruck (Autriche)

<https://jungchemikergipfel.com>

21-24 septembre 2020

Italian-French international conference on magnetic resonance

Milan (Italie)

<https://iupac.org/event/italian-french-international-conference-on-magnetic-resonance>

21-25 septembre 2020

Chemistry and climate

Snow cover, atmospheric precipitation,
aerosols

Irkoutsk (Russie)

<https://iupac.org/event/snow-cover-atmospheric-precipitation-aerosols-chemistry-and-climate-2>

21-25 septembre 2020

XVI Weurman flavour research symposium

Dijon

<https://symposium.inrae.fr/weurman2020>

23-24 septembre 2020

Future of surfactants summit

Boston (MA, États-Unis)

www.wplgroup.com/aci/event/surfactants-summit-america

23-24 septembre 2020

Gasification summit 2020

Lyon

www.wplgroup.com/aci/event/gasification

27-30 septembre 2020

MSB 2020

36th International symposium on
microscale separations and bioanalysis

Saint-Malo

www.msb2020.com

28-30 septembre 2020

Paintistanbul & Turkcoat 2020

8th International paint and
paint raw materials congress

Istanbul (Turquie)

www.turkcoat-paintistanbul.com

28 septembre-2 octobre 2020

GECOM-CONCOORD 2020

Camaret-sur-Mer

Voir n° 447, p. 60.

<https://gecomconcoord20.sciencesconf.org>

30 septembre 2020

Forum international de la météo et du climat

« Changement climatique : anticiper
pour s'adapter »

Paris

<https://forumeteoclimat.com/programme/colloque-2020>

5-8 octobre 2020

Quoi de neuf en chimie du solide ?

Lacanau

Voir p. 49.

<https://qncs2020.sciencesconf.org>

Report de date

28 août-1^{er} septembre 2022

ECC8

8th EuChemS chemistry congress

Lisbonne (Portugal)

www.euchems2022.eu

En raison des mesures sanitaires liées au Covid-19, certaines manifestations peuvent être annulées et/ou reportées.

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique Manifestations.

En direct du Bureau

Actions innovantes : deux projets retenus

Le Bureau de la SCF a lancé en ce début d'année 2020 un nouvel appel d'offres baptisé « Actions innovantes ». Afin d'encourager les entités à se renouveler dans leurs actions, il entend créer un effet d'amorçage leur permettant de toucher un public différent et de tisser de nouveaux liens entre entités ou avec des sociétés savantes sœurs. Grâce à une enveloppe globale de 20 000 euros, son ambition est de contribuer au développement de la structuration et du rayonnement de la SCF. Ce dispositif vient compléter le soutien aux manifestations scientifiques déjà proposé : alors que les subventions au fil de l'eau accompagnent les manifestations jouissant d'une certaine reconnaissance, le nouvel appel d'offres appuie le lancement d'évènements inédits.

En réponse à la première vague d'appels, deux dossiers ont été retenus sur les quatre soumis. L'un, présenté par le Réseau régional des jeunes chimistes Rhône-Alpes, porte sur l'organisation des « Cafés de la chimie » à l'automne prochain. Cette action grand public réunit les villes de Lyon, Grenoble et Chambéry autour d'un fil conducteur, Chimie et alimentation. S'inscrivant dans une dynamique nationale, elle bénéficiera d'une subvention de 500 euros.

L'autre projet, porté par la division Chimie du solide, propose la création d'une formule appelée « **Quoi de neuf en chimie du solide ?** », inspirée du concept des « Gordon Conferences ». Programmé à Lacanau du 5 au 8 octobre, ce congrès recevra une aide de 1 500 euros. Il a pour vocation de mettre en avant la génération montante tout en lui faisant bénéficier de la culture des chercheurs expérimentés. Priorité sera donnée aux longs échanges autour de résultats en cours de publication afin de favoriser une dynamique en recherche exploratoire fédérant l'ensemble de la communauté nationale en chimie du solide.

Animé par la volonté de continuer à promouvoir l'attractivité de la SCF, le Bureau lancera prochainement une seconde vague d'appel d'offres pour des évènements prévus fin 2020 et début 2021.

Pandémie Covid-19 : prolongation des contrats doctoraux et postdoctoraux

Le 23 avril dernier, Frédérique Vidal, ministre de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, a indiqué la volonté de l'État de prolonger les contrats doctoraux et postdoctoraux afin de tenir compte de l'impact de la pandémie sur les acteurs et sur l'avancée de la recherche.

Un projet de loi portant diverses dispositions urgentes pour faire face aux conséquences de l'épidémie de Covid-19 a été présenté à l'Assemblée nationale le jeudi 14 mai.

Afin de peser dans le débat parlementaire, la Société Chimique de France s'est engagée et a soutenu une lettre ouverte de sociétés savantes et d'associations de jeunes chercheurs, envoyée à une sélection de parlementaires ainsi qu'à Philippe Baptiste, conseiller scientifique du Premier ministre, Thierry Coulhon, conseiller scientifique du Président de la République, et Frédérique Vidal.

Cette lettre est disponible sur le site web des sociétés savantes*.

* <https://societes-savantes.fr/lettre-ouverte-aux-parlementaires-a-la-veille-de-lexamen-du-projet-de-loi-portant-diverses-dispositions-urgentes-pour-faire-face-aux-consequences-de-lepidemie-de-covid%E2%80%99119>

Prix des divisions 2020

Chimie organique

Prix de la division



• Jeanne Crassous

Jeanne Crassous a effectué ses études supérieures à l'École normale supérieure de Lyon, où elle a été reçue à l'agrégation de sciences physiques, option chimie, en 1992. Elle a préparé une thèse de doctorat à l'ENS Lyon (1996), sous la direction d'André Collet, sur la configuration absolue du bromochlorofluorométhane, avant d'effectuer un postdoctorat à l'ETH Zürich (Suisse) sous la direction de François Diederich sur la chiralité dans les fullerènes (1997).

En 1998, elle est recrutée comme chargée de recherche au CNRS à l'ENS Lyon et collabore avec Jean-Pierre Dutasta et Laure Guy. En 2005, elle rejoint le groupe de Régis Réau à l'Institut des sciences chimiques de Rennes (ISCR) et en 2010, elle est promue directrice de recherche au CNRS. Avec Ludovic Favreau, elle anime un groupe autour des systèmes π -conjugués chiraux. En parallèle, elle s'implique dans l'administration de la recherche comme membre du Bureau de la section 12 du CoNRS depuis 2016. Elle dirige le GDR « CHIRAFUN » et coordonne le Projet européen Marie Curie ITN « HEL4CHIROLED ». Elle est membre de l'Editorial Board du journal *Chirality* (Wiley) et membre de comités exécutifs de congrès scientifiques (JACC, Chirality et Circular Dichroism). Elle a été nommée membre distinguée junior de la SCF en 2013.

Dès le début de sa carrière scientifique, elle se passionne pour les problématiques liées à la chiralité. Elle examine les problèmes de stéréochimie dans des structures chirales très variées, comme les hétérohalogénométhanés, les fullerènes, les cryptophanes et hémicryptophanes, les hélicènes, ou encore les complexes organométalliques*. Avec des physiciens de Villetaneuse, elle s'intéresse à des phénomènes fondamentaux : les effets de violation de la parité dans les molécules chirales. Elle étudie également les énantiomères purs par des techniques spectroscopiques dites chiroptiques (dichroïsmes circulaires électronique et vibrationnel, luminescence polarisée circulairement). À Rennes, elle développe la chimie des hélicènes hétéroatomiques et organométalliques, et crée ainsi des structures hélicoïdales originales aux propriétés innovantes, pour des applications comme commutateurs chiroptiques ou émetteurs chiraux dans les OLED.

*Voir son article « Les hélicènes et les ions métalliques : une combinaison gagnante », *L'Act. Chim.*, 2020, 449, p. 23.

**Congrès
de la Société
Chimique
de France**
28 - 30 juin 2021
Chimie, Lumière, Couleur



SCF21, le rendez-vous des chimistes français en 2021

Le prochain congrès trisannuel de la Société Chimique de France, SCF21, se tiendra à Nantes du 28 au 30 juin 2021. Il s'ouvrira par un week-end grand public au Muséum de Nantes, les samedi 26 et dimanche 27 juin, avec une quinzaine d'ateliers, et une exposition temporaire de peintures autour du thème « Chimie, Lumière, Couleur » sur le mois de juin.

Articulée autour de conférences plénières, dont une proposée et soutenue par la Société de Chimie Thérapeutique, la programmation scientifique s'organisera en sept sessions parallèles placées sous l'égide des divisions de la SCF. Trois jours d'échanges scientifiques à la Cité des congrès de Nantes permettront à la communauté de la chimie, étudiants et permanents, de présenter leurs derniers résultats dans tous les domaines de la chimie. Une session particulière sera également dédiée au thème transversal « Chimie, Lumière, Couleur ».

La remise des prix de la SCF se fera à l'occasion de cette manifestation.

**Réservez les dates dans vos agendas pour faire de cette manifestation
LE rendez-vous des chimistes français en 2021 !**

• Contact : Bruno.Bujoli@univ-nantes.fr

Prix Jean-Marie Lehn

Ce prix est destiné à un-e chercheur-se et enseignant-e-chercheur-se ayant 8 à 15 ans de carrière.



• Julien Leclaire

Julien Leclaire a effectué ses études à l'ENS Lyon, où il a réalisé son stage de master sous la direction d'André Collet et Lyndon Emsley. Après une thèse dans le domaine des dendrimères phosphorés à l'Université Paul Sabatier (Toulouse) sous la direction de Jean-Pierre Majoral, il a rejoint l'équipe de Jeremy K.M. Sanders à l'Université de Cambridge pour développer la chimie combinatoire dynamique des édifices souffrés.

En 2005, il a été recruté comme maître de conférences à l'École Centrale Marseille pour intégrer l'équipe « Chirosciences » de l'Institut des sciences moléculaires de Marseille (UMR 7313). Ses travaux de recherche se sont concentrés sur les interactions moléculaires et supramoléculaires impliquées dans la lipolyse enzymatique. En 2013, il a obtenu la chaire de chimie du LABEX iMuST (Institut des sciences et technologies multi-échelles) et a rejoint l'Université Claude Bernard Lyon 1 comme professeur des universités. Actuellement responsable de l'équipe « Chimie supramoléculaire appliquée » de l'Institut de chimie moléculaire et supramoléculaire (UMR 5246), Julien Leclaire utilise la chimie combinatoire dynamique pour la reconnaissance et l'extraction de molécules à haute valeur ajoutée à partir de mélanges complexes, extraits biologiques ou déchets industriels. Ses travaux portent notamment sur la conception de systèmes et architectures moléculaires réversibles et issus du captage du CO₂, ainsi que leur valorisation dans l'économie circulaire.



• Arnaud Voituriez

Arnaud Voituriez a effectué ses études à l'Université Paris-Sud (Paris Saclay). Titulaire en 2001 d'un DEA de chimie organique, il a effectué sa thèse dans le Laboratoire de catalyse moléculaire (ICMMO, Université Paris-Sud, Orsay), sous la direction d'Emmanuelle Schulz. Le sujet concernait la synthèse de nouveaux ligands souffrés chiraux pour la catalyse asymétrique homogène et le développement d'une méthode d'électrocatalyse asymétrique hétérogène.

Suite à l'obtention de son doctorat en 2004, il a effectué un premier stage postdoctoral à l'Université de Montréal (Canada) dans le groupe d'André B. Charette, où il a étudié la réaction de cyclopropanation de Simmons-Smith asymétrique, puis un second à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) dans l'équipe de Fabrice Chemla sur la synthèse asymétrique de 2-amino-1,3-diols acétyléniques et leurs applications en synthèse. En 2007, il a intégré le CNRS en tant que chargé de recherche à l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN, Gif-sur-Yvette), dans l'équipe d'Angela Marinetti. Il a soutenu son habilitation à diriger des recherches en 2012 et a été promu directeur de recherche en 2016. Depuis son entrée au CNRS, il a principalement consacré son travail de recherche à la synthèse de nouvelles phosphines chirales énantio-pures, possédant une chiralité planaire ou hélicoïdale, pour des utilisations en catalyse asymétrique. L'originalité et la spécificité du groupe de recherche « Chimie du phosphore et catalyse » de l'ICSN qu'il anime depuis fin 2019 est de conceptualiser, synthétiser et utiliser des catalyseurs phosphorés chiraux originaux dans des réactions d'organocatalyse et de catalyse organométallique. Depuis 2014, il développe également en parallèle un projet de catalyse redox P(III)/P(V) et de nouvelles méthodologies en catalyse énantiosélective à l'or(I) pour la synthèse de molécules d'intérêt thérapeutique.

Arnaud Voituriez est impliqué au sein du Labex CHARM3AT, mais aussi dans la Société franco-japonaise de chimie fine et thérapeutique. Il est membre distingué junior de la SCF (promotion 2016).

Prix Jean-Pierre Sauvage

Les prix Jean-Pierre Sauvage et Jean Normant sont destinés à de jeunes chercheur-ses et enseignant-es-chercheur-ses ayant moins de 8 ans de carrière.



• Jean-François Soulé

Jean-François Soulé a effectué son parcours universitaire en chimie au sein de l'Université Paul Sabatier à Toulouse avant de rejoindre l'équipe de Jean-Marie Beau à l'Institut de chimie des substances naturelles à Gif-sur-Yvette pour effectuer son stage de master 2 et son doctorat. Au cours de ces années, ses travaux, co-encadrés par Stéphanie Norsikian, ont porté sur le développement de réactions multicomposants pour la synthèse de nouvelles molécules biologiquement

Témoignages de chimistes : la série continue !



Ludovic Fournier est médiateur scientifique au Palais de la découverte à Paris. Il nous décrit la richesse des facettes de son métier, de la conception de nouvelles expériences à la formation de jeunes chercheur·ses à la médiation scientifique. Il nous raconte son parcours, comment il a pu allier sa passion pour la chimie et la recherche à la vulgarisation et la transmission scientifiques.

• <https://youtu.be/cipcaYipN58>

Retrouvez l'ensemble des vidéos sur la chaîne YouTube de la SCF : www.youtube.com/user/SocChimFrance

actives, telles que des antiviraux pour l'influenza. Il a ensuite effectué un postdoctorat de trois ans à l'Université de Tokyo, sous la direction de Shū Kobayashi (2010-2013), où il a travaillé sur l'hétérogénéisation de nanocatalyseurs – méthode dite par incarceration – afin de rendre les couplages croisés et oxydatifs plus respectueux de l'environnement.

En 2013, il est recruté comme chargé de recherche au CNRS au sein de l'Institut des sciences chimiques de Rennes (UMR 6226), où il rejoint l'équipe d'Henri Doucet. Il a soutenu son habilitation à diriger les recherches en 2017. Ses travaux s'orientent autour de la conception et la compréhension de méthodes catalytiques pour la fonctionnalisation régio-sélective de liaisons C-H. Ces nouveaux outils catalytiques ont trouvé des applications dans la production plus rapide, plus efficace et écoresponsable de bibliothèques de composés permettant de trouver la structure optimale dans des domaines variés tels que les médicaments, les matériaux moléculaires ou les catalyseurs.

Prix Jean Normant



• Julie Oble

Julie Oble a obtenu le diplôme de docteur de l'École polytechnique en 2007 après avoir effectué sa thèse sous la direction de Laurence Grimaud et Laurent El Kaim, consacrée aux réactions multicomposants avec des phénols et des isonitriles. Elle a ensuite rejoint le groupe d'André Charette à l'Université de Montréal (Canada) pour un stage postdoctoral d'une année où ses travaux ont été dédiés à la synthèse de nouveaux ligands hémilabiles pour la catalyse asymétrique.

Après deux autres années de stage postdoctoral dans le domaine des POM fonctionnalisés sous la direction de Serge Thorimbert et Bernold Hasenknopf et d'Emmanuel Lacôte, elle a été nommée maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, maintenant Sorbonne Université, dans l'équipe de recherche de Giovanni Poli. Ses travaux de recherche se

concentrent sur le développement de nouvelles réactions domino catalysées par les métaux de transition appliquées à la synthèse d'hétérocycles, les réactions d'activation de liaisons C-H par catalyse homogène et quasi homogène, ainsi que sur la valorisation de la biomasse.

Prix Marc Julia

Le prix Émergence Marc Julia est destiné à des jeunes ayant moins de 6 ans de métier de la recherche après la thèse.



• Angélique Ferry

Pendant son stage de master 2 à la Faculté de pharmacie de l'Université Paris-Sud XI en 2010, Angélique Ferry a effectué la synthèse totale énantiosélective d'un terpène naturel en dix-neuf étapes sous la direction de Françoise Dumas. Elle a ensuite préparé une thèse sous la direction de David Crich et Xavier Guinchard portant sur le design et la synthèse stéréo-contrôlée de glycomimétiques de type phostone et hydroxylamine. Elle a reçu en 2014 le prix de thèse SCF Dina Surdin.

Suite à l'obtention de son doctorat en 2014, elle a intégré l'équipe de Franck Glorius à Münster en Allemagne pour travailler au développement de nouvelles fonctionnalisations C-H hétérogènes et au design de nouveaux carbènes N-hétérocycliques capables de stabiliser des nanoparticules métalliques. En 2015, elle obtient un poste de maître de conférences dans l'équipe de Lubin-Germain à l'Université CY Cergy Paris. Ses travaux de recherche concernent le développement de nouvelles réactions métallocatalysées pour l'accès à des glycosides non naturels. Elle a reçu en 2018 le prix « Des femmes et des Sciences » de l'Université CY Cergy Paris, ainsi qu'un financement ANR JCJC.

Prix Henri Kagan

Les prix Henri Kagan et Dina Surdin récompensent des travaux de thèse.



• Yannick Geiger

Yannick Geiger est un jeune chercheur franco-allemand (originaire de Francfort-sur-le-Main, né à Nantes), diplômé de l'Université de Strasbourg. À l'occasion de son stage de fin de master en chimie moléculaire et supramoléculaire, il a rejoint l'équipe de Stéphane Bellemin-Lapponnaz à l'Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS), où il a travaillé notamment sur des métallopolymères chiraux en tant que catalyseurs énantiosélectifs recyclables.

Élection au prochain Bureau du RJ-SCF

L'appel à candidatures pour le mandat 2020-2023 est étendu jusqu'au 30 juin.

Les postes de gouvernance ouverts sont ceux de président·e, vice-président·e et secrétaire. Les portefeuilles de mission sont ceux de responsable communication, responsable réseaux et emploi, responsable secteur académique, relations entités SCF, responsable budget et montage de projets, responsable relations SCF/L'Act. Chim., responsable secteur privé et sponsoring, et responsable conférences scientifiques.

• Contact : rj-scf@societechimiquedefrance.fr

Projet de science participative : faites votre labo d'électrochimie chez vous !

La division Chimie physique propose de mettre en place des expériences d'électrochimie à faire à la maison en utilisant au maximum du matériel recyclé ou disponible en supermarché, magasin de bricolage, voire pharmacie. Outre les visées pédagogiques et scientifiques cherchant à « revenir aux sources » pour mieux comprendre les concepts sous-jacents aux expériences d'électrochimie, un objectif sera de créer une série « Le courant passe ». La forme que ce projet va prendre n'est pas encore bien définie, et toutes les idées et contributions sont les bienvenues.

L'idée est de déterminer quelle science il est possible de développer dans des conditions rudimentaires et avec un budget restreint. Un peu de matériel (multimètres, chargeurs USB, potentiomètre) sera néanmoins nécessaire – il ne faudra pas hésiter à demander aux responsables de formation. Tous les étudiants (du L1 au M2, voire lycée) et enseignants sont invités à participer.

• Contact : emmanuel.maisonhaute@sorbonne-universite.fr

Teaser : <https://youtu.be/WM02UvBMikk>

Pour en savoir plus sur la conception du projet et du teaser : www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/lecourantpasse_s1_e1.pdf

L'obtention d'un financement du ministère de la Recherche, de l'Enseignement et de l'Innovation lui a permis d'effectuer son doctorat dans la même équipe, où il s'est intéressé à deux sujets : l'utilisation de métallopolymères chiraux en tant que matériaux en optique non linéaire, ainsi qu'aux effets non linéaires en catalyse asymétrique. Ces derniers sont des phénomènes basés sur l'agrégation de catalyseurs chiraux, qui permettent d'obtenir des produits à haut excès énantiomérique (ee) même si le catalyseur a lui-même un très faible ee. Ces travaux ont permis la découverte d'un cas particulier, l'effet non linéaire hyperpositif, prédit par Henri Kagan plus de vingt ans plus tôt mais jamais observé expérimentalement jusqu'à ce jour. Il consiste en un système catalytique où le catalyseur à bas ee donne des produits à plus haut ee que le catalyseur énantiopur. Par la suite, Yannick Geiger a pu déterminer le mécanisme derrière ce phénomène, qui est basé sur l'activité catalytique d'un complexe monomère et de son dimère homochiral.

Après avoir obtenu son doctorat en décembre 2019, il effectue actuellement un postdoctorat à l'IPCMS, où il se penche notamment sur l'énantiodivergence dans l'addition catalytique de dialkylzincs et sur les effets non linéaires qui leur sont associés.

Prix Dina Surdin



• Clément Ghiazza

Clément Ghiazza a obtenu son master recherche en synthèse organique et chimie des molécules bioactives à l'Université Claude Bernard Lyon 1 en 2016. Financé par l'Arc 1 Santé de la Région Auvergne-Rhône-Alpes, il débute la même année son doctorat à l'Institut de chimie et biochimie moléculaires et supramoléculaires (ICBMS) de l'Université de Lyon sous la direction de Thierry Billard et Anis Tlili.

Ses travaux de thèse ont porté sur l'élaboration de nouvelles méthodologies de synthèse pour la préparation de composés fluoroalkylsélénés. De nouveaux réactifs ont pu être développés et étudiés selon des processus variés faisant intervenir la catalyse au cuivre, la photochimie et la catalyse photoredox, ou encore l'électrochimie. Les méthodes développées ont permis la synthèse d'un grand nombre de dérivés fluoroalkylsélénés à partir d'un large panel de substrats. Dans un second temps, il s'est consacré à la synthèse d'analogues trifluorométhylsélénés et trifluorométhylthiolés de molécules bioactives portant le motif trifluorométhoxy-, afin d'étudier l'influence de ces isostères sur les propriétés physico-chimiques. Il s'est avéré que le remplacement de l'atome d'oxygène par le soufre ou le sélénium permettait de moduler certains paramètres cruciaux, comme par exemple la lipophilie qui est augmentée.

Clément Ghiazza a soutenu ses travaux de thèse en octobre 2019. Après l'obtention d'une bourse par la Fondation Alexander von Humboldt, il poursuit actuellement ses recherches au Max-Planck-Institut für Kohlenforschung à Mülheim an der Ruhr en Allemagne. Sous la direction de Josep Cornella, il développe de nouveaux catalyseurs de bismuth pour l'activation de dihydrogène.

Interdivision Énergie

Prix de thèse Chimie & Énergie

Appel à candidatures

Face aux contraintes liées au Covid-19, l'interdivision a décidé de ne pas organiser de réunion avec présence physique en 2020, de ne pas décerner de prix séniors, mais de décerner deux prix pour ne pas pénaliser les étudiants : un prix de thèse Recherche et un prix de thèse Innovation (500 € chacun).

Conditions d'éligibilité : avoir soutenu la thèse durant l'année civile 2019 et être membre de la SCF.

Éléments constitutifs du dossier : un CV n'excédant pas deux pages ; une lettre du directeur de thèse ; le rapport de soutenance de la thèse ; un résumé des principaux résultats de la thèse n'excédant pas quatre pages (expliquer l'apport de la thèse à la thématique énergie) ; une liste des publications (articles, affiches, conférences, brevets). L'ensemble de ces éléments sera réuni en un seul document au format pdf et adressé par voie électronique à Ally Aukaloo* **avant le 15 septembre 2020**.

Les prix de thèse seront décernés le 12 novembre lors d'une cérémonie en visioconférence au cours de laquelle les lauréats présenteront leurs travaux. Les lauréats s'engagent à se rendre disponibles le 12 novembre et à soumettre un article à *L'Actualité Chimique*.

*ally.aukaloo@upsud.fr

Manifestations

5-8 octobre 2020

Quoi de neuf en chimie du solide ?

Lacanau

Parrainée par la division Chimie du solide, cette première édition du workshop « Quoi de neuf en chimie du solide ? » vise à créer une dynamique autour de la recherche exploratoire en chimie du solide en réunissant autour de



16-20 novembre 2020
Colloque 50 ans du GFP
Lyon

Thème 1 - Ingénierie macromoléculaire : chimie et procédés

Nicolas Guiseppone (ICS Strasbourg)
Nida Othman (LAGEPP Villeurbanne)

Thème 2 - Physique des polymères, physique avec des polymères

Alba Marcellan (SIMM Paris)

Thème 3 - Polymères pour la santé

Ruxandra Gref (ISMO Orsay)

Thème 4 - Polymères et transition énergétique

Renaud Bouchet (LEPMI Grenoble)

Thème 5 - Polymères et environnement

Fabienne Lagarde (IMMM Le Mans)
Alexandra Chaumonnot (IFPEN Solaize)

Thème 6 - Polymères et industrie

Chairman : Jean-Marc Pujol (Solvay)

Thème 7 - Histoire(s) des polymères : 50 ans du GFP

Chairman : Jean-Pierre Vairon (V2P GFP)
Danielle Fauque (Groupe Histoire de la chimie, SCF)

L'appel à communications orales et les inscriptions au colloque sont ouverts.

• <http://gfp2020.univ-lyon1.fr/fr>

Le Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) nous a fait part de la disparition de **Jean-Pierre Pascault** le 3 avril dernier. Au-delà de son apport considérable à l'ensemble de la communauté des polymères, Jean-Pierre Pascault a grandement participé aux activités du GFP, dès sa création et notamment au sein de la Commission Enseignement, jusqu'à ces derniers mois au sein du Conseil d'administration et de la cellule V2P. Eu égard à sa longue carrière et à sa grandeur scientifique exceptionnelle, le CA du GFP venait de le désigner récipiendaire du **Prix d'Honneur spécial 50 ans du GFP**. Cette distinction lui sera remise à titre posthume lors de ce colloque.

chercheurs expérimentés la génération montante des chercheurs de la communauté.

Différents domaines d'application au sein desquels les composés solides jouent un rôle majeur seront abordés, avec des présentations sur les derniers matériaux prometteurs découverts dans les laboratoires français.

Date limite de soumission des résumés : 15 juin 2020.

Date limite des inscriptions : 15 juillet 2020.

• <https://qncs2020.sciencesconf.org>

Nouvelles dates

2-4 novembre 2020

SCF-BPL 2020

Journées de la section Bretagne-Pays de la Loire
Noirmoutier

Voir n° 448, p. 58.

Inscriptions et soumissions des résumés jusqu'au 15 septembre.

<https://scfbpl2020.sciencesconf.org>

3-6 novembre 2020

GECat 2020

Congrès du Groupe d'étude en catalyse
Hendaye

Voir n° 447, p. 61.

www.gecat.fr

16-17 novembre 2020

SFST 10

10^e Symposium francophone de synthèse totale
Marseille

Voir n° 448, p. 58.

<https://ism2.univ-amu.fr/sfst10>

23-25 novembre 2020

Elecnano⁹

Electrochemistry for nano & nano for electrochemistry
Paris

Voir n° 448, p. 58.

<http://elecnano.univ-paris-diderot.fr>



Culture
Sciences Chimie



Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**
Contenu validé par des
CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas
AGENDA, ACTUALITÉS
événements, conférences, parutions
scientifiques...

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

La RPE pour révéler la matière organique extraterrestre tombée sur Terre il y a plus de 3 milliards d'années



Figure 1 - Vue d'artiste de la Terre quelques centaines de millions d'années après sa formation : une atmosphère sans oxygène, des îles volcaniques au milieu d'une mer verte (à cause de Fe^{2+} , qui est soluble) et plus chaude, la Lune plus proche que maintenant, des chutes continues de micrométéorites et de météorites... « Tidal pool on primeval Earth », © Ron Miller, avec l'aimable autorisation de l'auteur.

La présence de matière organique a été essentielle pour l'émergence de la vie, mais d'où vient-elle ? Le carbone est un des éléments parmi les plus abondants dans l'Univers et de nombreuses molécules carbonées se forment dans le milieu interstellaire. Dans notre système solaire, ces molécules se sont ensuite retrouvées mélangées au sein des planètes, des astéroïdes et des comètes. Depuis sa formation il y a 4,54 milliards d'années (Ga), la Terre dégage le carbone sous forme de CO_2 depuis les volcans et sous forme de molécules organiques par les événements sous-marins. Cependant, cet apport est limité.

Une autre source de molécules organiques était cependant beaucoup plus importante durant le premier milliard d'années d'existence de la Terre, qui était soumise à un apport élevé et continu de matériel extraterrestre (figure 1). Il existe plusieurs dizaines de milliers de molécules organiques différentes piégées dans les chondrites carbonées (météorites les plus primitives du système solaire). Une grande partie des molécules indispensables pour l'émergence de la vie vient donc de l'espace.

Cependant, bien qu'il soit possible d'analyser les composés organiques dans les météorites et les poussières cométaires, on n'a encore jamais retrouvé de matière organique extraterrestre tombée anciennement sur Terre, pas même dans les débris du fameux impact d'astéroïde qui a signé la fin de l'ère des dinosaures il y a 65 millions d'années ! Cela jusqu'à récemment, lors d'une étude de sédiments vieux de 3,33 Ga [1]. À cette époque reculée, la Terre encore chaude était dominée par l'activité volcanique et hydrothermale. Sous une atmosphère sans oxygène mais riche en CO_2 , la Terre se présentait plutôt comme un grand océan dont les terres émergées ressemblaient à l'Islande actuelle : des îles volcaniques entourées de plateformes maritimes peu profondes qui se remplissaient de couches de laves et de sédiments volcaniques.

Or, c'est dans une de ces couches volcano-sédimentaires marines qu'ont été retrouvées des traces de matière organique extraterrestre

tombée il y a 3,33 Ga (actuelle région de Barberton en Afrique du Sud) [1]. En fait, la présence de matière organique dans ce type de sédiments anciens est tout à fait normale : elle a été soit crachée par des cheminées hydrothermales, soit elle est issue des restes de bactéries primitives, car la vie était déjà bien établie à cette époque [2-3]. Mais cette matière organique a profondément évolué au cours des milliards d'années suivantes pour aboutir à une matière carbonée insoluble (kérogène), avec une diminution progressive du rapport O/C puis du rapport H/C. Pour des temps très longs, cette évolution efface donc une grande partie de la mémoire de l'origine, biologique ou non, de ses précurseurs moléculaires.

Le spin de l'électron : un espion au sein de la matière carbonée

Mais alors, comment déterminer si de la matière carbonée piégée dans une roche sédimentaire primitive est d'origine terrestre ou provient d'un apport extraterrestre ? Tout au long des temps géologiques, la transformation de la matière organique en matière carbonée génère de très faibles quantités de radicaux, c'est-à-dire des fragments moléculaires dans lesquels un électron célibataire (avec un spin $S = 1/2$) reste fixé sur un ou plusieurs carbones. La matière carbonée des météorites en contient déjà, formés dès l'origine du corps parent de la météorite il y a 4,5 Ga. Bien qu'il y ait tout au plus un électron célibataire (un radical) pour 10 000 carbones, ces radicaux peuvent être facilement détectés par résonance paramagnétique électronique (RPE) [4] ; ils donnent invariablement une raie RPE unique, caractérisée par sa largeur ΔB , son intensité et la forme du signal (figure 2). ΔB est essentiellement lié à la teneur en hydrogène et augmente avec le rapport H/C, du moins dans le cas des météorites [1, 4] et de la matière carbonée fossile d'âge inférieur à environ 2,5 Ga. Pour la matière carbonée fossile plus ancienne (jusqu'à 3,5 Ga), très pauvre en hydrogène, ΔB est le résultat des transformations subies par la roche sous l'action de la température et de la pression (métamorphisme) [5]. On distingue trois formes

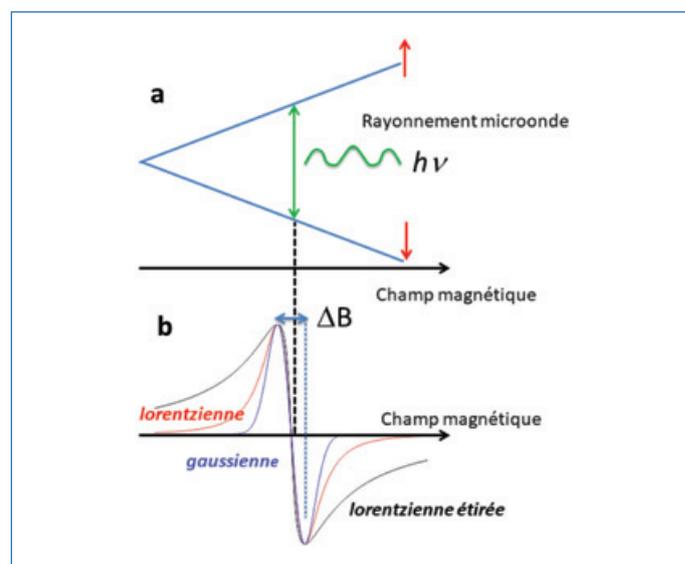


Figure 2 - Principe de la RPE : a) niveaux d'énergie du spin de l'électron célibataire d'un radical carboné dans un champ magnétique croissant et transition RPE dans un champ micro-onde de fréquence fixe (≈ 10 GHz) ; b) les trois formes de raies RPE observées pour la matière carbonée primitive.

de raie élémentaires suivant l'extension des ailes du signal [5-6] (figure 2). La forme gaussienne, que l'on trouve dans la matière carbonée relativement jeune, et la forme lorentzienne, que l'on trouve dans les météorites (4,5 Ga) et dans la matière carbonée fossile d'âge environ 2,5 à 1 Ga, sont des formes de raie classique.

Pour la matière carbonée fossilisée dans les roches d'âge compris entre 2,5 et 3,5 Ga, les raies ont la forme de lorentziennes étirées (figure 2) qui, contrairement aux deux autres, n'ont pas d'expressions analytiques. Nous avons donc analysé les signaux numériquement et défini un paramètre, noté R_{10} , pour quantifier la déviation par rapport à la forme lorentzienne ($R_{10} = 0$), avec $R_{10} > 0$ quand le caractère gaussien augmente, et $R_{10} < 0$ pour les lorentziennes étirées [5-6]. De cette manière, on peut classer dans un diagramme $R_{10} = f(\Delta B)$ tous les signaux RPE de matières carbonées primitives, qu'elles soient d'origine bactérienne fossilisée dans des roches sédimentaires siliceuses anciennes appelées cherts (silex en français) ou d'origine météoritique. On distingue ainsi trois grands domaines représentés sur la figure 3d.

Le fruit du hasard

Le diagramme de la figure 3d a été constitué à partir de l'analyse de quatre météorites et de cherts carbonés d'âges s'étalant entre 1 et 3,5 Ga, provenant de tous les continents [1]. Les cherts de Josefsdal (région de Barberton en Afrique du Sud) datés de 3,33 Ga ne dérogent pas à cette règle. Certaines couches renferment des tapis bactériens fossilisés [7], dont le signal RPE s'insère parfaitement dans le domaine archéen du diagramme (point rouge de la figure 3d) [1]. Par le plus pur des hasards, nous avons cependant trouvé qu'une très fine couche noire de 2 mm d'épaisseur (couche F) contient de la matière carbonée dont le signal RPE est anormal car celui-ci s'inscrit dans le domaine de la matière organique météoritique (figure 3). Seule cette fine couche est anormale, car les prélèvements de quelques mm de part et d'autre de cette couche donnent un signal qui entre à nouveau dans le domaine archéen. Cet indice de la présence de matière carbonée extraterrestre dans la couche F est conforté par RPE impulsionnelle, basée cette fois-ci sur des impulsions très courtes du rayonnement microonde, qui permet de détecter la résonance magnétique des noyaux hydrogène ^1H et ^{13}C voisins du radical. Ces signaux sont très semblables à ceux de la météorite d'Orgueil, mais différents de ceux de la matière carbonée terrestre de cette époque reculée [1, 8].

Enfin, dernier indice en faveur d'une origine extraterrestre de cette fine couche F, celle-ci contient un autre signal RPE anormal (figure 3b). L'analyse détaillée de ce signal a montré qu'il appartient à des nanoparticules de ferrites (un type de spinelle) riches en nickel et chrome, avec un rapport $R = \text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ de 50 à 80%. Ce rapport est étrange car les ferrites d'origine volcanique datant de cette époque sont caractérisées par $R < 30\%$, et celles liées à l'impact météoritique à l'origine de l'extinction des dinosaures, il y a 65 millions d'années, ont un rapport R de 80 à 100%. Par contre, certaines ferrites trouvées dans la même région de Barberton, dans un lit de sphérules déposé après un gigantesque impact météoritique survenu un peu plus tard (3,24 Ga), ont un rapport R entre 50 et 70%, donc très proche de celui mesuré dans la couche F.

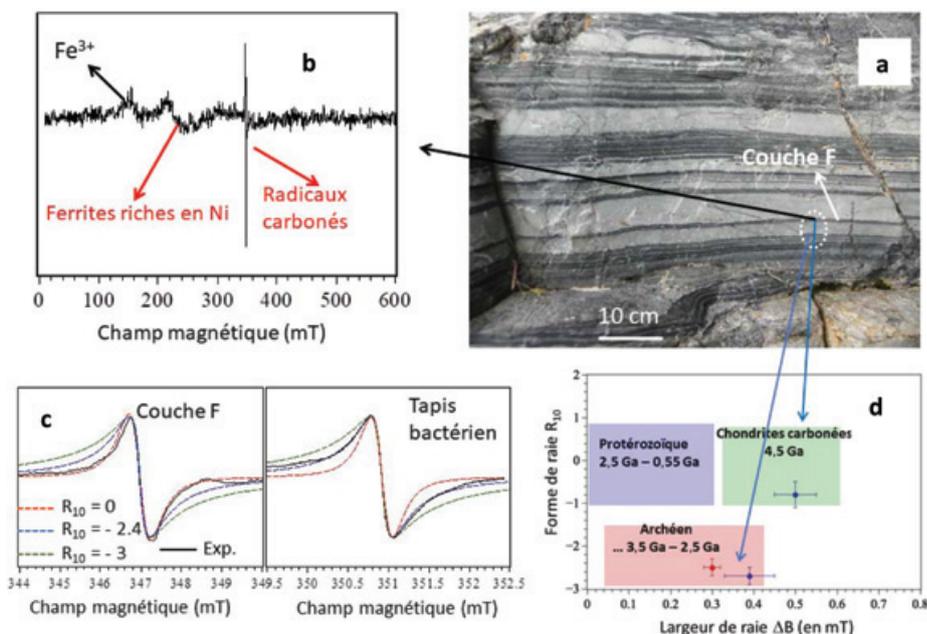


Figure 3 - a) Coupe stratigraphique du chert de Josefsdal (3,33 Ga), région de Barberton ; la couche F est celle qui contient la matière carbonée extraterrestre. b) Spectre RPE d'un prélèvement de la couche F. c) Spectres RPE expérimentaux et calculés pour les radicaux de la couche F et ceux de bactéries fossilisées. d) Diagramme représentant la forme du signal des radicaux en fonction de leur largeur de raie, délimitant ainsi trois grands domaines ; les points bleus proviennent de la couche F et d'une couche immédiatement en dessous ; le point rouge provient de fragments prélevés plus bas dans la formation géologique et contenant des bactéries fossiles.

Quel scénario ?

On pourrait donc attribuer cette fine couche carbonée F à un dépôt, dans une eau très calme près d'une île volcanique, de poussières formées par l'impact d'une météorite carbonée. Cependant, outre le fait que les couches géologiques ne montrent pas de traces de tsunami ni de lits de sphérules associés à un tel impact, la température élevée atteinte lors de l'impact ne permettrait pas de conserver intacte de la matière organique. Nous privilégions plutôt le scénario d'une pluie de micrométéorites carbonées qui se seraient déposées dans une mer très calme près d'une île, entre deux éruptions volcaniques. Durant leur traversée de l'atmosphère terrestre, les micrométéorites s'échauffent et atteignent une température maximum qui dépend de leur taille. Les particules les plus petites ($< 10 \mu\text{m}$) ne chauffent pas assez pour détruire la matière organique, tandis que les plus grosses peuvent atteindre $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$, permettant la fusion et la formation de petites particules de ferrites riches en nickel et fer, dont le rapport $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ reflète la composition atmosphérique de l'époque, très pauvre en oxygène.

[1] Gourier D. et al., Extraterrestrial organic matter preserved in 3.33 Ga sediments from Barberton, South Africa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2019**, 258, p. 207.

[2] Javaux E.J., Challenges in evidencing the earliest traces of life, *Nature*, **2019**, 572, p. 451.

[3] Homann M., Earliest life on Earth: evidence from the Barberton Greenstone Belt, South Africa, *Earth-Sci. Rev.*, **2019**, 196, art. 102888.

[4] Binet L., Gourier D., Les radicaux au service de l'exobiologie et de la cosmochimie, *L'Act. Chim.*, **2019**, 443, p. 45.

[5] Skrzypczak-Bonduelle A. et al., EPR of radicals in primitive organic matter: a tool for the search of biosignatures of the most ancient traces of life, *Appl. Magn. Reson.*, **2008**, 33, p. 371.

[6] Bourbin M. et al., Dating carbonaceous matter in archaic cherts by electron paramagnetic resonance, *Astrobiology*, **2013**, 13, p. 151.

[7] Westall F. et al., Archean (3.33 Ga) microbe-sediment systems were diverse and flourished in a hydrothermal context, *Geology*, **2015**, 43, p. 615.

[8] Gourier D., Delpoux O., Binet L., Vezin H., Nuclear magnetic biosignatures in the carbonaceous matter of ancient cherts: comparison with carbonaceous meteorites, *Astrobiology*, **2013**, 13, p. 932.

Cette fiche a été préparée par **Didier GOURIER**, professeur à Chimie ParisTech, Institut de Recherche de Chimie de Paris (IRCP) (didier.gourier@chimieparistech.psl.eu), et **Frances WESTALL**, directrice de recherche au CNRS, Centre de Biophysique Moléculaire (CBM), Orléans.

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

Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

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

	Abonnement papier + électronique*			Abonnement électronique seul*
	France métropolitaine	DROM-COM / Zone 1**	Zone 2**	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 145 €	<input type="checkbox"/> 160 €	Particuliers <input type="checkbox"/> 55 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 175 €	Lycées <input type="checkbox"/> 70 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 245 €	<input type="checkbox"/> 260 €	Institutions <input type="checkbox"/> 155 €

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

Complétez votre collection

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

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

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

Dernières parutions :

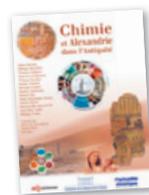
- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €
- La sonochimie, ou comment les ultrasons font vibrer la chimie ! (sept. 2016) : 20 €
- Chimie et transition énergétique (juin-juil.-août 2016) : 32 €
- L'électrochimie au cœur des sciences (oct.-nov. 2015) : 32 €
- La chimie fête la lumière (juin-juil. 2015) : 32 €
- Chimie organique et moléculaire : les défis du XXI^e siècle (fév.-mars 2015) : 32 €
- La chimie et la ville de demain. Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (nov. 2014) : 24 €
- 2014, Année internationale de la cristallographie (juil.-août-sept.-oct. 2014) : 32 €
- Modéliser et simuler la chimie (fév.-mars 2014) : 32 €
- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €



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

Dernières parutions :

- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €
- Chimie et cerveau (sept. 2015) : 25 €
- Chimie et expertise : sécurité des biens et des personnes (janv. 2015) : 25 €
- Chimie et technologies de l'information (sept. 2014) : 25 €



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

Bon de commande

Nom Prénom

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

Code postal Ville Pays

Tél Courriel

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

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

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

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

abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

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

Analytical and
Bioanalytical Chemistry



L'Actualité Chimique



Société Chimique de France

Les journaux de Chemistry Europe*

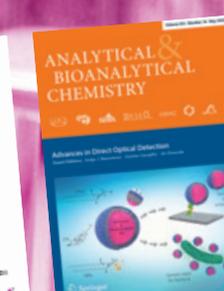
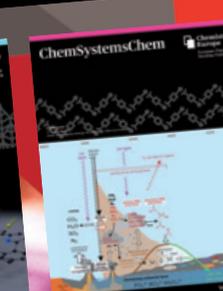
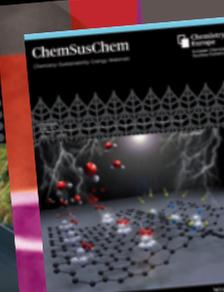
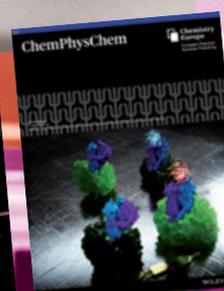
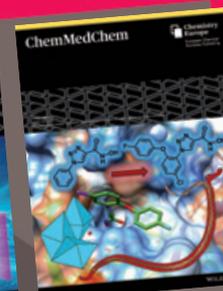
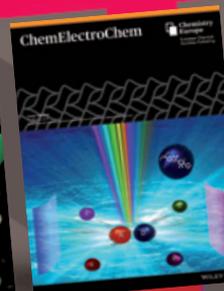
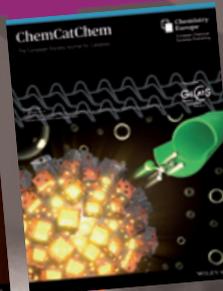
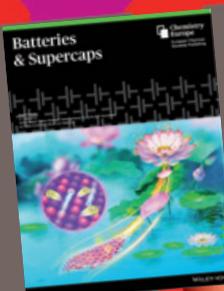
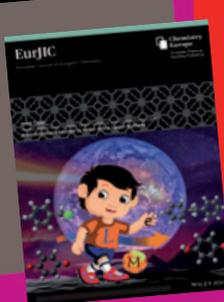
*Chemistry Europe regroupe 16 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- Chemistry - A European Journal
- EurJIC
- EurJOC



- Batteries & Supercaps
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemElectroChem
- ChemMedChem
- ChemPhotoChem
- ChemPhysChem
- ChemPlusChem
- ChemSusChem
- ChemSystemsChem
- ChemistryOpen
- ChemistrySelect
- ChemViews

WILEY-VCH



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