

Maths Chimie Express



Préface



Gérard Férey

*Académie des Sciences
Médaille d'or 2010 du CNRS*

Auguste Comte ? A mon avis, une erreur qui malheureusement perdure trop souvent.

Pourquoi cette classification quasi-nobiliaire entre mathématiques, physique et chimie ? Les mathématiques seraient la noblesse, la physique, le clergé et la chimie, le Tiers-Etat ? On sait historiquement à quoi cela a mené...

Pourquoi opposer abstraction, concept et expérience ? Pourquoi hiérarchiser l'intelligence ? Celle-ci est comme un diamant, elle a plusieurs facettes. Elle réfléchit la lumière : celle du savoir, comme du savoir-faire, mais elle a plusieurs formes. Dans le domaine scientifique d'aujourd'hui, les facultés qu'elle génère sont heureusement interdépendantes ; elles concourent toutes, par des approches diverses mais complémentaires, au progrès de l'humanité. En science, comme dans toute société, chacun a besoin des autres pour vivre et progresser. C'est la grande leçon de l'interdisciplinarité.

Heureusement, le système éducatif français la préserve encore en évitant des spécialisations trop rapides. Il laisse à l'élève le temps d'un début de culture, la faculté de discerner entre ce qu'il aime beaucoup, moins ou peu. C'est cela qui orientera sa trajectoire future s'il a envie que son métier soit en accord avec ses goûts, donc son plaisir.

C'est grâce à cela que je suis devenu chimiste. J'aimais les mathématiques – en particulier la géométrie –, la rigueur intellectuelle qu'elles enseignent, la logique de leur démarche, l'élégance d'une démonstration courte. J'aimais la physique car elle m'expliquait le monde réel, mais j'ai choisi la chimie. Non par rejet mais parce que les formes des molécules me fascinaient, parce qu'avec elles, il était possible de transformer la matière, de créer de nouvelles espèces et que ces nouvelles espèces pouvaient éventuellement devenir utiles. L'aspect esthétique de la chimie, le sentiment de

pouvoir créer ont déterminé mon choix. Le plus difficile était de conserver une approche logique, explicative, au lieu de me résoudre à une pêche à la ligne, image dont on affuble trop souvent – et à tort – les chimistes. Le bagage initial que j’avais en mathématiques et en physique non seulement m’a beaucoup aidé, mais je l’ai cultivé au fil du temps, des rencontres avec les spécialistes et des besoins qui étaient les miens.

Le domaine que j’avais choisi était celui de la science du solide, celui dans lequel les atomes présentent des arrangements réguliers, périodiques dont dépendent ensuite toutes les propriétés physiques du solide (conductivité, magnétisme...). Mon penchant pour la géométrie s’en est trouvé exalté. J’aime beaucoup cette phrase de Brewer :

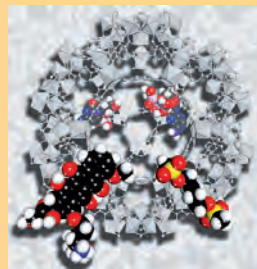
La mathématique est une mise en ordre du monde

C’est profondément vrai, surtout dans mon cas. Il a fallu déterminer les positions des atomes dans l’espace, examiner la topologie des arrangements pour expliquer les comportements macroscopiques de ces solides. Dans toute cette démarche, je n’ai jamais considéré ni les mathématiques ni la physique – qui étaient mes compagnons quotidiens après mes synthèses chimiques – comme un outil, mais comme ce qui me permettait de mieux comprendre comment se formaient mes composés, et donc, de mieux appréhender le monde qui nous entoure. Mieux, une fois que j’ai eu compris leur formation, j’ai pu prédire par un recours à l’informatique quels arrangements géométriques ils adopteraient en utilisant de nouvelles espèces...

Comment ne pas célébrer les mathématiques ?

Les mathématiques ordonnent le monde, la physique l’explique et la chimie en crée de nouveaux, mais elles ont toutes besoin les unes des autres.

Vue des molécules de busulfan (anti-leucémie), d’AZT (anti-HIV), de Cidofovir (anti-cytomegalovirus) et de Doxorubicine (cancer du sein) pointant vers le centre de la cage du MIL-101 (en gris) qui peut les accueillir et les transporter. Le fond de l’image représente les nanoparticules de ce MIL-101.



Gérard Férey conçoit des solides poreux hybrides capables notamment de stocker du CO₂ ou des médicaments. Avec son équipe, il prédit et explique le comportement de ces nanomatériaux qui offrent une grande variété de propriétés et d’applications dans les domaines de l’énergie, du développement durable et de la santé.

Le cristal, joyau de la nature, chef-d'œuvre du chimiste



Dr Jean-Claude Boulliard et Pr Michel Quarton

UPMC - Sorbonne Universités

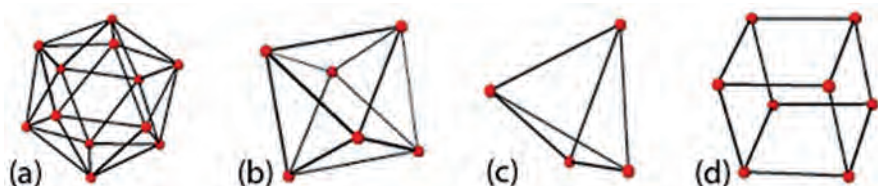
Comprendre la matière

Durant des siècles, l'homme a cherché à transformer le plomb en or. Il n'y est jamais parvenu. Il a fait mieux. Il a réussi à transformer le charbon en diamant !

Cette prouesse est le résultat d'une longue quête, celle du chimiste. Elle consiste à comprendre et maîtriser les transformations de la matière. Cette quête a commencé dans l'Antiquité, elle se poursuit, aujourd'hui encore, plus que jamais, dans les laboratoires de chimie.

L'héritage de l'Antiquité : qualités et formes

L'essentiel de la philosophie grecque de la nature a été fondé sur le concept d'élément. Au V^e siècle av. J.-C., Empédocle propose une théorie de la matière basée sur quatre éléments-principes : l'eau, l'air, le feu et la terre. Environ un siècle plus tard, Platon y introduit la géométrie en associant à chaque élément une figure géométrique remarquable, un polyèdre, que l'on appelle maintenant solide platonicien. A l'eau il associe l'icosaèdre (a), à l'air l'octaèdre (b), au feu le tétraèdre (c) et à la terre le cube (d).



Les quatre solides platoniciens associés aux 4 éléments (le cinquième solide, le pentagonododécaèdre régulier, est associé au Tout, à l'univers).

Après lui, Aristote décrète que chaque élément est dépositaire de deux des quatre qualités suivantes : l'humide, le sec, le chaud et le froid. Pur produit de l'imagination, la philosophie antique a inspiré durant des siècles les savants qui cherchaient à découvrir les arcanes de la matière minérale.

Le tableau de Mendeleïev : l'alphabet du chimiste

Une chimie basée sur les éléments-qualités, qui insuffleraient leurs propriétés à la matière, permettait d'imaginer beaucoup de discours pour expliquer ce que l'on voyait, sans qu'il soit possible de décider lequel était le bon. Au XVII^e siècle, grâce notamment aux travaux de Lavoisier (1743-1794), il est apparu que les éléments qui avaient un sens étaient ces corps chimiques purs qui ne peuvent pas être décomposés en corps plus simples.

Au cours du XIX^e siècle, le nombre d'éléments identifiés s'accroît. Vers 1870, le savant russe Mendeleïev présente les prémices d'un tableau dans lequel il numérote les éléments et les classe selon leurs comportements chimiques. (voir l'article de Françoise Montigny page 18) Il met ainsi en évidence des périodicités. Pour peaufiner son tableau, il est obligé d'introduire des cases vides et il prédit que ces cases annoncent la découverte de nouveaux éléments. Ce qui a été confirmé. Certaines familles forment des colonnes dans le tableau. La colonne la plus à gauche, par exemple, est celle des alcalins.

La colonne la plus à droite est celle des gaz rares qui, très peu réactifs, jouent un rôle mineur en chimie. On établit aussi une séparation entre les métaux (à gauche) et les non métaux (à droite). La frontière est formée par les métalloïdes que sont le bore, le silicium, le germanium, l'arsenic, le tellure et le polonium. Aujourd'hui, on connaît 118 éléments, rangés dans le tableau de Mendeleïev. Pour le chimiste, ce tableau constitue une sorte d'alphabet, dont l'utilisation contribue au charme de la chimie de synthèse dans les 3 états de la matière.

Les états de la matière : Trois chapitres de la chimie

Le XIX^e siècle voit s'explicitier la notion d'état de la matière. Comme un lointain écho de l'Antiquité, chaque état rappelle un élément-principe ancien : l'état gazeux évoque l'air ; l'état liquide, l'eau ; l'état de plasma, le feu ; et enfin, l'état solide, la terre. A chaque état correspond une chimie particulière.

La chimie des gaz a permis de dégager la notion d'atome. C'est la plus petite particule matérielle d'un élément. Ses dimensions sont de l'ordre de 0.000000001 mètre. La chimie des gaz a aussi défini la molécule qui est un assemblage de plusieurs atomes liés entre eux par des liaisons bien précises.

La chimie des liquides concerne notamment l'eau et sa capacité extraordinaire de dissoudre un grand nombre de corps. Les atomes et molécules dissous peuvent présenter une charge électrique excédentaire ou déficitaire : on parle alors d'ions. Les acides (sources d'ions H_3O^+) et les bases (sources d'ions OH^-) jouent un rôle considérable dans la chimie en solution.

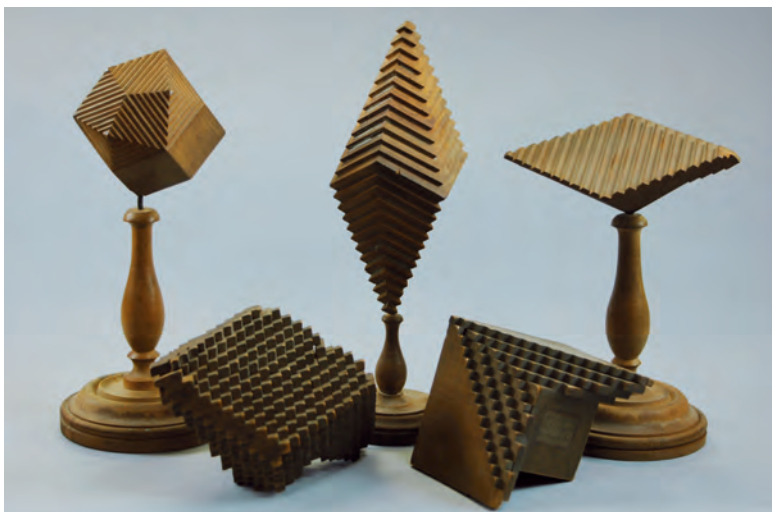
Le plasma désigne un gaz ou un mélange gazeux plus ou moins ionisé.

Le feu est un plasma. Dans l'univers, c'est l'état le plus commun, sur notre planète l'ionosphère est un plasma. Cet état intéresse plutôt le physicien. **L'état solide**, dernier des trois états, présente de grands intérêts pratiques et économiques car il concerne la majorité des matériaux.

Comprendre la matière à l'état solide

A la découverte du cristal

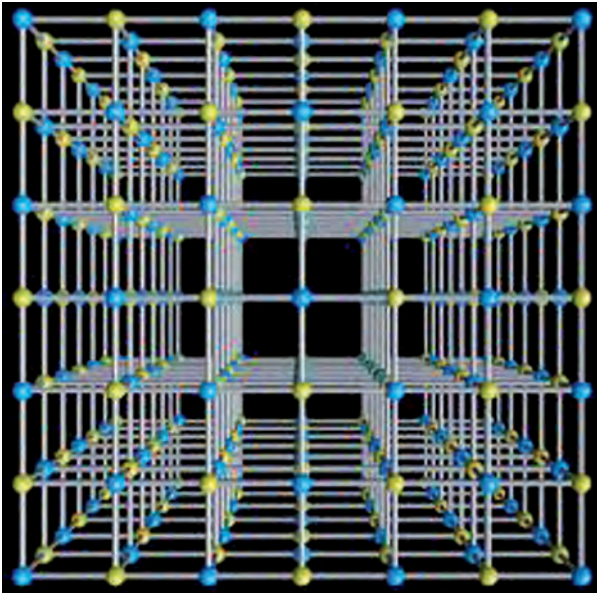
Depuis que l'homme façonne le métal, il sait que ses propriétés varient selon les traitements qu'il a subis. Il sait aussi que la matière solide adopte parfois des formes géométriques aussi parfaites que celles évoquées par Platon : on trouve des minéraux en forme de cubes, de tétraèdres ou d'octaèdres. Depuis le début du XVIII^e siècle, on appelle ces formes, des cristaux. Les cristaux peuplent le monde souterrain : les mines en ont fourni beaucoup. Les activités humaines produisent aussi des cristaux. Les alchimistes les voyaient apparaître lors de l'évaporation de solutions. Leur origine était bien mystérieuse jusqu'aux travaux de Jean-Baptiste Romé de L'Isle (1736-1790) et de René-Just Haüy (1743-1822). A la fin du XVIII^e siècle, ces savants jettent les bases de la cristallographie. Selon le premier : *“il n'est aucune substance qui puisse se soustraire aux lois de la cristallisation.”* Selon le second les cristaux sont des empilements réguliers de *“molécules intégrantes”* identiques. Dès cette époque, deux communautés de savants s'intéressent à la cristallographie : les minéralogistes qui y puisent de quoi caractériser et diagnostiquer les minéraux et les chimistes qui essaient de deviner les formes des particules ultimes (les molécules) à partir des cristaux.



Modèles en bois représentant la structure cristalline selon la théorie de René-Just Haüy.

Cristaux moléculaires et cristaux réticulaires

Au XX^e siècle, la vision du cristal évolue. Deux grandes familles sont distinguées. La première est celle des cristaux moléculaires qui sont des empilements de molécules qui peuvent exister hors du cristal (la glace par exemple). La seconde est celle des cristaux réticulaires où il n'existe pas de molécule indépendante : le cristal lui-même est une molécule géante dans laquelle les atomes et ions sont agencés de manière régulière (ou périodique si l'on préfère de vocabulaire des cristallographes). Le cristal sel de cuisine, NaCl, est un exemple de cristal réticulaire. Les cristaux de minéraux sont surtout des cristaux réticulaires.

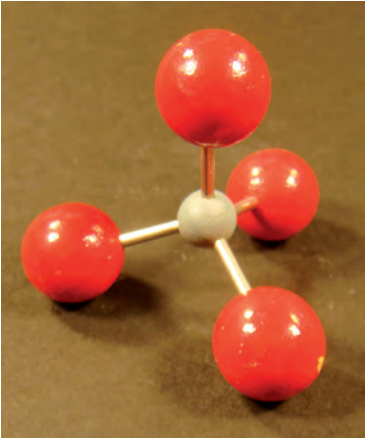


Modèle de la structure cubique du sel, NaCl
(les couleurs indiquent les différents ions, Na⁺ et Cl⁻).

La cristalochimie

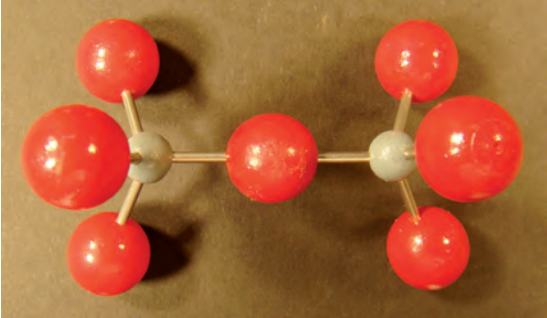
Dans le cristal réticulaire, le chimiste du solide identifie des arrangements locaux d'atomes, représentés par des polyèdres, qui sont de véritables briques élémentaires avec lesquelles il peut concevoir de nouvelles architectures cristallines. Ainsi la grande famille des silicates (70% du manteau terrestre) est basée sur un groupement qui associe un atome central de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène, le tout formant un polyèdre : le tétraèdre SiO₄. Dans les nésosilicates les tétraèdres sont isolés ; ils ne sont jamais liés à d'autres tétraèdres. Dans les sorosilicates, on a des groupes de deux ou plusieurs tétraèdres, dans les cyclosilicates les tétraèdres se groupent en anneaux, dans les inosilicates en chaînes, dans

les phyllosilicates en feuillets et enfin dans les tectosilicates tous les oxygènes sont partagés entre deux tétraèdres. De nombreuses structures peuvent aussi être représentées comme des arrangements de différents polyèdres.

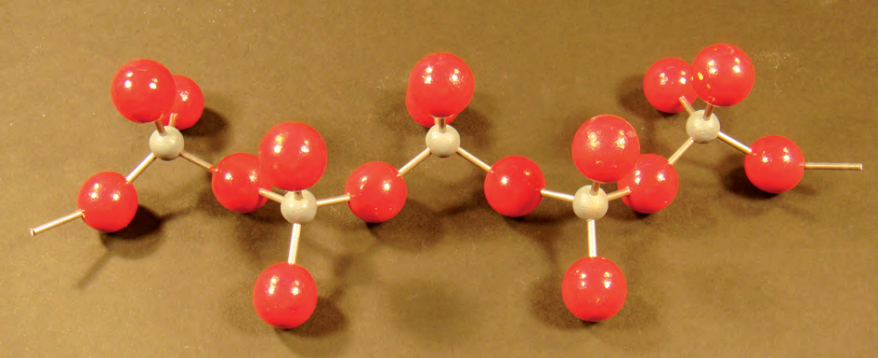


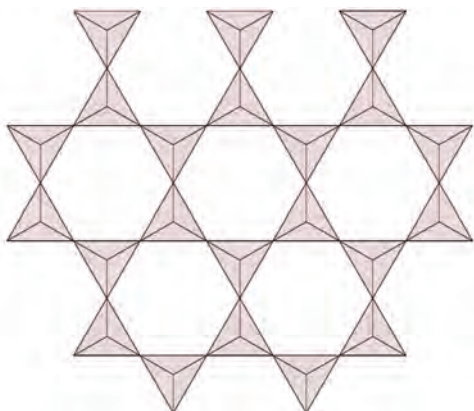
Tétraèdre isolé (néosilicates).

Groupe de deux tétraèdres (sorosilicates).

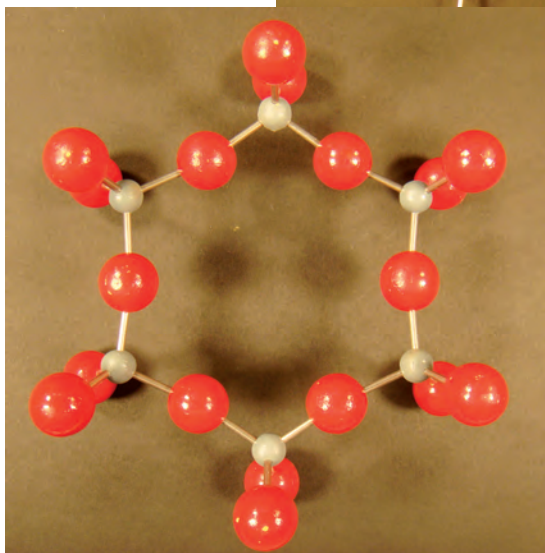
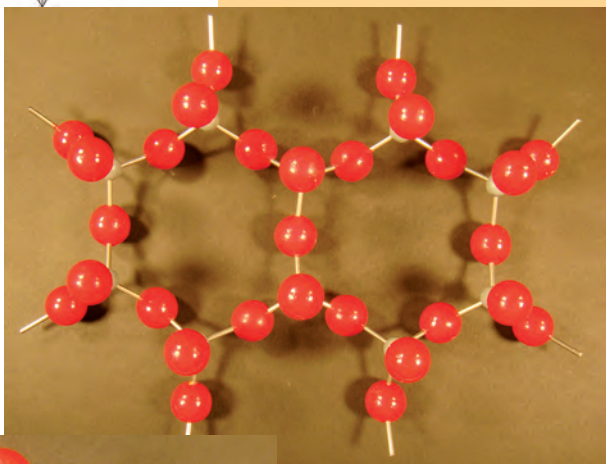


Chaine de tétraèdres (inosilicates).

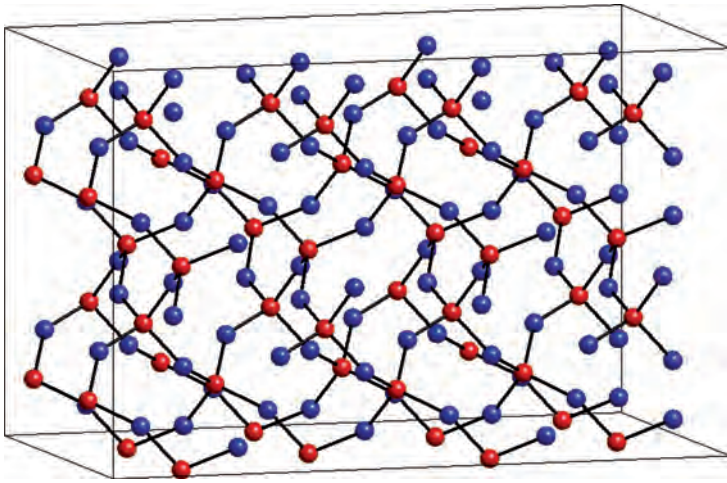




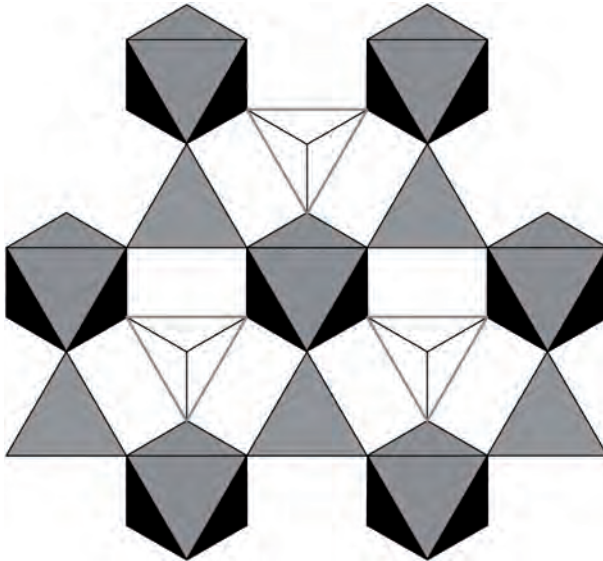
Tétraèdres en feuillets
(phyllosilicates).



Groupes SiO_4 en anneau
(cyclosilicates).



Structure où tous les groupes SiO_4 sont reliés (tectosilicates, ici du quartz).



Structure du spinelle représentée par un arrangement périodique d'octaèdres (en gris et noir) et de tétraèdres (pointant soit vers le bas, triangles pleins, soit vers le haut).

Le défi des cristaux !

Des objectifs divers

Au XIX^e siècle, l'obtention de cristaux devient une spécialité des chimistes (français surtout) : Frémy obtient des rubis, Hautefeuille de l'émeraude, Verneuil de grands rubis. Le but ne se limite pas à la production de pierres précieuses ou à la recherche. Les cristaux possèdent des propriétés originales et utiles qui sont d'autant mieux exprimées qu'ils sont parfaits. Cette perfection est rarissime car des défauts perturbent l'arrangement régulier des atomes. Il est donc essentiel (mais difficile) d'obtenir des cristaux de qualité. Ces cinquantes dernières années, la fabrication de cristaux

s'est considérablement développée afin de satisfaire les besoins technologiques : semi-conducteurs (électronique, photovoltaïque), optique (lasers, diodes électroluminescentes), horlogerie, joaillerie, usinage.



Emeraude
de synthèse.



Quartz de synthèse
coloré en bleu
par du cobalt.

Le diamant : d'un extrême à l'autre

Revenons au diamant évoqué au début du texte. En 1908, le chimiste Le Châtelier pouvait écrire : “*La production du diamant est un problème pour le chimiste moderne, le pendant de la pierre philosophale pour les alchimistes.*” Depuis plus d'un siècle on savait que le diamant est du carbone plus dense que le graphite : leurs différences viennent de leurs structures cristallines. Il y eut beaucoup de tentatives de synthèse cristalline. Il faudra encore près de cinquante ans pour concevoir des presses permettant d'atteindre les pressions et les températures suffisantes pour que la transformation du graphite en diamant advienne. A l'époque, vers 1950, la fabrication nécessitait des pressions de 100 tonnes/cm² à la température de 2000° C environ.

A la fin du XX^e siècle, des méthodes de croissance plus douces se développent. Plutôt que de comprimer et chauffer du graphite, on part du gaz méthane CH₄ que l'on excite (avec des micro-ondes par exemple). Les liaisons C-H sont brisées et les atomes de carbone isolés se greffent un par un sur la surface de diamant. Les pressions sont maintenant de l'ordre d'un dixième de la pression atmosphérique ! Seule ombre au tableau : pour faire des bonnes synthèses, dites CVD (pour *chemical vapor deposition*), il faut de bons germes, et donc sacrifier de bons cristaux de diamants qui, naturels, ont beaucoup plus de valeur que les synthétiques !

J.C. B. et M.Q.

Pour en savoir (un peu) plus

Jean-Claude Boulliard : *Minéraux remarquables de la collection UPMC - La Sorbonne*
photographies : Orso Martinelli
Editions Le Pommier - COLLECTION : Beaux-livres

Jean-Claude Boulliard : *Le cristal et ses doubles*
Photographies : Jean-Pierre Boisseau et Alain Jeanne-Michaud
Editions du CNRS

Le site :
http://www.impmc.upmc.fr/fr/collection_de_mineraux.html

Exposition temporaire : *Le cristal, joyau de la nature, chef-d'oeuvre du chimiste*
à la collection de minéraux de l'UPMC - 4, place Jussieu, 75005 PARIS
du 16 février au 10 décembre 2011

Cristallographie et Polyèdres : de R.J. Haüy à E.S. Fédorov



Jean-Jacques DUPAS

CEA

Les cristaux fascinent l'humanité depuis l'aube des temps. Leurs formes géométriques parfaites, leurs angles vifs, leurs arêtes rectilignes et leurs faces planes ne sont-elles pas la matérialisation exemplaire de la notion de polyèdres ? La nature fournit trois des cinq solides platoniciens : le tétraèdre, le cube et l'octaèdre, ce qui a certainement motivé les premières recherches sur le sujet.

Mais d'où proviennent ces formes anguleuses ? Très tôt, les hommes de science pensent qu'un cristal est peut-être un empilement de polyèdres identiques, modèle réduit du cristal complet. En 1665, Robert Hooke (1635-1703) émet l'hypothèse qu'un cristal est un empilement de sphères. Le fait que les cristaux se rompent facilement suivant certains plans conduit Christian Huygens (1629-1695) à penser que ces plans de clivage sont des divisions naturelles entre les plans de ces sphères. Domenico Guglielmini (1655-1710), professeur de mathématiques à Bologne et Padoue, observe que les directions de clivages sont toujours les mêmes pour un matériau donné ; il est alors persuadé qu'un cristal est un empilement de petits cristaux.

En 1772, Jean Baptiste Louis Romé de l'Isle (1736-1790) publie son *Essai de cristallographie* dans lequel il classe les cristaux suivant leurs formes extérieures. Il décrit d'abord plus de 100 formes, onze ans plus tard sa liste en contient plus de 450. Des mesures précises de chaque cristal lui permettent d'énoncer la loi de la constance des angles dièdres. Contemporain de ce dernier, l'abbé René Just Haüy (1743-1822), académicien des sciences reconnu pour ses travaux sur les cristaux, laisse choir et brise, un jour, un gros cristal de calcite qu'un de ses amis lui avait prêté.

Il remarque alors que les plans de clivage ne sont pas les angles des faces externes. Il conçoit un modèle où un empilement à partir d'un polyèdre de base, appelé *molécule intégrante*



René-Just Haüy
est le frère de Valentin Haüy
qui inventa l'alphabet Braille.

peut conduire, en respectant des lois de croissance, à des polyèdres différents avec d'autres faces que l'empilement des polyèdres de base. L'idée qu'un cristal est composé de blocs, très petits, empilés en réseaux, constituant des solides de formes très différentes, est fondamentale. Elle fait de Haüy un des pères de la cristallographie. Dans son traité de minéralogie, publié en 1801, Haüy montre comment en empilant des cubes on construit un dodécaèdre rhombique ou un pyritoèdre.

Les débuts de l'analyse de symétrie par Auguste Bravais

Comprendre les structures internes demande une analyse détaillée de leur symétrie. Cette analyse commence avec Auguste Bravais (1811-1863) en 1849 quand il énumère une liste de type de symétries possibles. Le mathématicien August Ferdinand Möbius (1790-1868) étudie aussi les systèmes de symétrie des polyèdres, définissant la symétrie avec une modernité étonnante. Christian Hessel (1796-1876) exhibe 32 groupes de symétrie que peuvent avoir les cristaux, mais son travail passe inaperçu jusqu'à ce que Leonhard Sohncke (1842-1897) le fasse republier.

En 1850, A. Bravais découvre sept réseaux aujourd'hui appelés cubique, hexagonal, rhomboédrique, quadratique, orthorhombique, monoclinique, triclinique.

Une classification avec quatorze réseaux suivra.

Nom du réseau	côtés	angles	Exemple
cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	le fer, le cuivre
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}; \gamma = \frac{2\pi}{3}$	le zinc, le magnésium
rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$	l'arsenic, le bismuth
quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	la martensite
orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$	l'uranium
monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$	
triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \frac{\pi}{2}$	

Figure 1 : Les 7 systèmes cristallins de Bravais, Le parallélépipède de base a des arêtes de côté a, b, c et les angles entre les arêtes sont α, β, γ .

Cette structure en réseau n'autorise que des symétries d'ordre 2, 3, 4 et 6. Ces restrictions apparaissent dès les travaux de Haüy. Ces restrictions font que la symétrie des cristaux correspond à l'un des 32 types. Le type de réseau est déterminé par son bloc de base. Par exemple un bloc cubique peut produire des cristaux de formes cubiques, octaédriques ou de la forme du dodécaèdre rhombique (Figure ci-dessous)



La variété des formes externes des cristaux montre qu'il est difficile de classer les cristaux suivant ce critère. Cependant tous les cristaux d'un même matériau ont la même structure interne. Cette structure donne une meilleure classification ce qui permet aux recherches dans ce domaine de se poursuivre pendant la deuxième partie du XIX^e siècle.

Vers les 230 groupes.

En fait A. Bravais n'utilise que la translation, ce qui est trop restrictif. Louis Poinsoot étudie le vissage, une autre isométrie directe, composée d'une rotation et d'une translation. Travaillant à partir des travaux de Bravais et de Poinsoot, Jordan étudie – en les composant – les isométries directes. Il examine la façon dont les translations, rotations et vissages se combinent. Sohncke reprend ces idées de façon moins abstraite et les applique aux motifs de l'espace. La liste des groupes cristallographiques fut portée de 59 à 66 (en fait deux étaient identiques).

Les symétries indirectes sont alors négligées et la théorie cristallographique est incapable d'expliquer certains faits, comme des propriétés directionnelles des cristaux. En étudiant les propriétés pyro-électriques et piézo-électriques, Pierre Curie (1859-1906) s'intéressera aux symétries indirectes.

De son côté, le russe, Evgraf Stéphanovitch Fedorov, publie le premier une liste. A peu près au même moment, l'allemand Arthur Moritz

Schoenflies (1854-1923), sous l'influence de Félix Klein, reprend la méthode de Jordan et publie sa propre liste. Les deux hommes correspondent et fixent la liste des symétries à 230. Enfin, l'anglais William Barlow(1845-1935), arrive indépendamment au même résultat. Ce qui conduit à dénombrer 230 groupes de symétries pour les cristaux. Barlow étudia également l'empilement des sphères, il définit 5 empilements denses de sphères.

Le XX^e siècle, avec les rayons X, mettra en évidence la réalité de la structure interne des cristaux.

Evgraf Stéphanovitch Fedorov

Revenons sur une des figures les plus attachantes et des moins connues de cette histoire : Evgraf Stéphanovitch Fedorov.

Né en 1853 à Oren-bourg en Russie, il grandit à Saint-Pétersbourg. Fils d'un ingénieur, dès l'école élémentaire il nourrit une passion pour la géométrie. Il commence, à l'âge de 16 ans, la rédaction de son livre "*Une introduction à la théorie des figures*".

Ce livre se voulait être la bible des polyèdres.

En parallèle, il étudie d'abord dans une école militaire, suivant la tradition familiale. Diplômé en 1872, il sert deux ans en Ukraine puis démissionne de l'armée pour reprendre des études de médecine, puis de chimie et de physique. Il termine son ouvrage en 1879, après 10 ans de travail.

Il s'inscrit en 1880 à un cours de cristallographie à l'institut des mines de Saint-Pétersbourg. Il y présente sa théorie mais celle-ci n'est guère reconnue. Il a toutes les peines du monde à se faire publier.

Finalement il sera malgré tout intégré dans ce même institut ; il meurt en 1919, des suites de privations.

En fait le grand problème de Fédorov est d'avoir écrit en russe ce qui n'a guère permis la diffusion de ses idées. Il n'existe que très peu de traductions des travaux de Fédorov bien que son œuvre, très peu connue, contienne des trésors !

Comme par exemple la notion de *zonaèdre* (*zonohedra* en anglais).



Evgraf Stéphanovitch
Fedorov.

Mais qu'est-ce qu'un zonoèdre ?

L'idée de départ du zonoèdre est un polyèdre convexe dont toutes les faces sont des parallélogrammes ; le zonoèdre étant la cellule de base du groupe cristallographique.

Une définition plus générale du zonoèdre le représente comme un polyèdre convexe dont toutes les faces admettent une symétrie centrale. Cette définition est due à H.S.M. Coxeter mais elle est en germe chez Fédorov. Les zonoèdres ont de très nombreuses propriétés.

La plus exotique est qu'ils sont tous des projections tridimensionnelles d'hypercubes de dimensions supérieures par exemple le dodécaèdre rhombique ou le prisme hexagonal peut être vu comme une des projections orthogonales de l'hypercube de dimension 4 alors que l'octaèdre tronqué peut être vu comme une des projections orthogonales de l'hypercube de dimension 6.

De façon plus prosaïque, par définition, chaque face a un nombre paire de côtés, les faces apparaissent en paires opposées et les arêtes parallèles entre elles déterminent une zone ; le nombre de zones caractérise le zonoèdre. Pour que le zonoèdre soit la cellule de base d'un système de symétrie encore faut-il qu'il pave l'espace.

Il existe effectivement 5 zonoèdres équilatères (toutes les arêtes ont la même longueur) pavant l'espace, Fédorov est le premier à en avoir donné la liste complète :

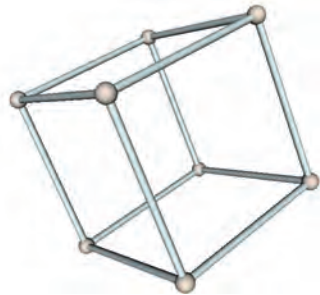
le cube,

le dodécaèdre rhombique,

le prisme hexagonal,

le dodécaèdre allongé,

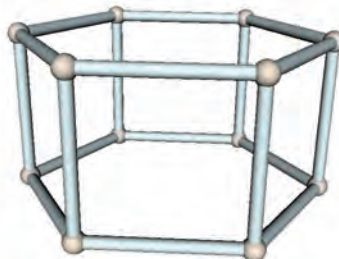
l'octaèdre tronqué.



Cube.



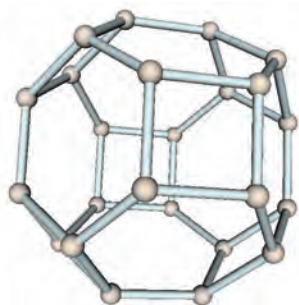
Dodécaèdre rhombique.



Prisme hexagonal.



Dodécaèdre allongé.



Octaèdre tronqué.

images

©Jean-Jacques Dupas.

L'œuvre de Fédorov contient bien d'autres idées intéressantes sur les polyèdres ou les pavages,....

Nous venons de voir en quelques lignes les rapports étroits entre la cristallographie et la géométrie, deux sciences qui se sont appuyées l'une sur l'autre afin d'atteindre une meilleure compréhension non seulement de notre monde physique mais surtout d'une notion centrale en mathématiques : la symétrie.

Les plus grands ont participé à cette quête, Fédorov est le moins connu de ces acteurs mais pas le moins intéressant.

J.-J. D.

Pour en savoir (un peu) plus

Peter R.Cromwell, *Polyhedra*,
Cambridge University Press

Marjorie Senechal & R.V.Galiulin, *Une introduction à la théorie des figures : La géométrie d'E.S. Fédorov*,
Topologie Structurale #10,1984

H.S.M.Coxeter, *Regular Polytopes*, Dover

Histoire et destinée du tableau de Mendeleïev



Françoise Montigny-Rannou

Enseignant - Chercheur

De la classification périodique des éléments

Une science se reconnaît à l'organisation des sujets qu'elle traite, à l'ordonnement des idées et à la classification des éléments qui la constituent. C'est au cours du XVIII^e siècle que cette démarche s'est établie pour les disciplines scientifiques. Dès 1749, Georges-Louis Leclerc, comte de Buffon (1707-1788) commence la publication de *L'Histoire Naturelle*.

Carl von Linné (1707-1778) présente une première classification des plantes dans son ouvrage *Systema Naturae* de 1735 (dixième édition en 1758-1759). Si cette classification est aujourd'hui abandonnée, les principes de base ont été conservés. C'est seulement après 1850, que les tentatives de classification des éléments en Chimie ont donné des résultats encourageants.

Le tableau, dit de Mendeleïev, est apparu dès 1869 dans le manuel de chimie *Les Principes de Chimie* écrit par Dmitri Mendeleïev qui était alors professeur de chimie minérale à l'Université de Saint-Petersbourg (Russie).

Il s'est heurté à une grande difficulté :

Comment présenter clairement les propriétés des différents "corps simples" (nous dirions "atomes" aujourd'hui) connus à cette époque ? En 1849, ils étaient 57.



Dmitri MENDELEIEV,
1834 -1907.

De l'alchimie à la chimie

Les mathématiques et la physique ont commencé à s'organiser en disciplines scientifiques dès la moitié du XVII^e siècle. *Le Discours de la Méthode* de René Descartes (1596-1650) date de 1637 et Isaac Newton (1642-1727) a publié la théorie de l'attraction universelle en 1687 dans *Des Principes Mathématiques de Philosophie Naturelle*. Mais c'est au XVIII^e siècle sous les règnes de Louis XV (1710-1774) et de Louis XVI (1754-1793) que le domaine scientifique va s'émanciper et se libérer peu à peu des contraintes religieuses. *L'Encyclopédie* ou *Le Dictionnaire Raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers* dont Denis Diderot (1713-1784) et Jean Le Rond d'Alembert (1717-1783) ont dirigé la publication, a été imaginée par deux libraires, conçue et publiée entre 1745 et 1772.

La chimie, elle, a eu beaucoup de mal à se séparer de l'alchimie. Emile Littré dans l'édition de Juin 1877 du *Dictionnaire de la Langue Française* donne la définition suivante pour ces deux termes :



*Les secrets de médecine
et de la philosophie
chymique.*

Jean Liebaud – 1593.

Chimie ou Chymie : *Science dans laquelle on étudie les lois de composition des corps cristallisables ou volatils, naturels ou artificiels et les lois des phénomènes de combustion ou de décomposition résultant de leur action moléculaire les uns sur les autres.*

Alchimie ou Alchymie : *Chimie du Moyen Âge qui, au lieu d'avoir pour but l'étude de la composition de corps, cherchait la panacée universelle et la transmutation des métaux.*

C'est Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) qui le premier a donné une définition de "l'élément" comme *toute substance que nous n'avons pu décomposer par aucun moyen.* (Traité élémentaire de chimie, 1789).

Il donne un classement en quatre grandes familles en fonction des composés que ces substances simples servent à former. Il réserve une place privilégiée à cinq d'entre elles qui appartiennent aux trois règnes et qu'on peut regarder comme les éléments des corps :

la lumière, le calorique, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène.



Antoine-Laurent de Lavoisier et sa femme.
Peinture de David. Metropolitan Museum de New-York.

Recherche d'un critère de classement : la masse atomique

Au cours du XVIII^e et au début du XIX^e siècle, les progrès dans l'analyse expérimentale permettent la découverte d'un grand nombre de corps simples et les chimistes éprouvent de grandes difficultés à systématiser leur science comme les physiciens l'ont fait dans *l'Encyclopédie* de Denis Diderot. Lavoisier dénombrerait trente-trois corps qui n'étaient pas tous simples. Dès 1830, on en compte plus de cinquante et environ soixante-dix dans les années 1860 quand commence l'analyse spectrale.

Les progrès théoriques permettent de définir la masse atomique. En 1811, le chimiste italien Amadeo di Quaregna e Ceretto, comte d'Avogadro (1776-1856), suivi de peu par André Marie Ampère (1775-1836), formule le fameux principe appelé depuis principe d'Avogadro-Ampère :

Dans les mêmes conditions de température et de pression, un même volume de gaz contient le même nombre de molécules et cela quelle que soit la nature du gaz.

Ce principe eut beaucoup de mal à être accepté par les chimistes car il les obligeait à admettre la théorie atomique et à faire la différence entre atomes et molécules. Ce fut le résultat du congrès de Karlsruhe en 1860. Ce fut le premier congrès international de chimie et le début d'un processus d'échanges entre les différents laboratoires. De l'aveu même de Mendeleïev, ce congrès eut une influence déterminante.



Amadeo du Quaregna, comte d'Avogadro.

A chaque élément (ou corps simple) correspond un atome bien défini, désigné par un symbole. Chaque symbole représente un multiple commun N_o de l'atome réel. N_o est appelé *nombre d'Avogadro*. Dès 1865, Joseph Loschmidt (1821-1895) évalue le nombre de molécules contenues dans 1cm^3 de gaz à 0°C , sous la pression de 760 mm de mercure, en se basant sur le diamètre d'une molécule précédemment calculé. La valeur actuelle du nombre d'Avogadro est : $N_o = 6.023 \times 10^{23}$.

Ceci permet alors de définir la *mole*, c'est-à-dire la quantité de matière correspondant à N_0 atomes réels. Sa masse est appelée **masse atomique** et s'exprime en grammes/mole.

La loi d'Avogadro s'écrit alors :

La mole d'un corps gazeux occupe un volume de 22,4 litres dans les conditions normales de pression et de température.

Alors les chimistes possèdent le critère permettant de construire une classification des éléments, raisonnée, selon la masse atomique. Il s'agit de recomposer sur la base de considérations arithmétiques toutes simples, les parentés et les filiations des éléments. Les relations entre les masses atomiques doivent permettre de tisser de proche en proche un réseau de familles d'éléments chimiques.

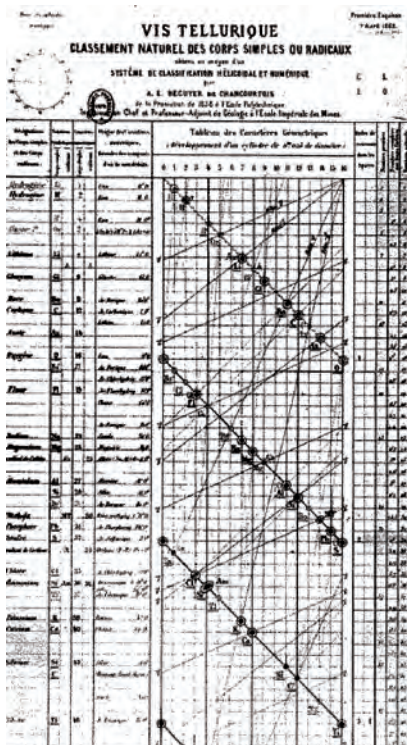
Les classifications après 1860

Dès après le congrès de Karlsruhe, de nombreux chercheurs ont proposé diverses classifications avant celle de Dmitri Mendeleïev. On en retiendra deux.

La vis tellurique d'Alexandre-Emile Béguyer de Chancourtois (1820-1886)



Alexandre-Emile Béguyer
de Chancourtois.



Cet ancien élève de l'Ecole Polytechnique (promotion 1838) et de l'Ecole des Mines, professeur de géologie dans cette institution, proposa en 1862 à l'Académie des sciences de Paris une classification sous forme d'une vis tellurique, qu'il figurait en trois dimensions sur un cylindre. Sa classification est un système en hélice dont l'axe vertical est formé par la suite des nombres entiers correspondant aux masses atomiques des éléments. Les éléments dont la masse atomique diffère de seize unités sont mis sur une même génératrice du cylindre et présentent des propriétés chimiques voisines. Béguyer de Chancourtois part donc du principe que les propriétés des corps obéissent à des lois arithmétiques.

Cette classification eut peu de succès car son auteur avait tendance à corriger à la légère les valeurs des masses atomiques.

La classification de Julius Lothar Meyer (1830-1895)

Julius Lothar Meyer était professeur de chimie à l'Université de Karlsruhe.

Il a construit entre 1864 et 1868 une classification des éléments par ordre croissant de masses atomiques en mettant en colonne les éléments de propriétés comparables. Il vérifie ainsi la périodicité de leurs propriétés.



Ce tableau publié en 1870 est voisin de celui que Mendeleïev avait publié en 1869, ce qui entraîna une âpre querelle de priorité.

B ₁₁	Al 27,3	—	—	—	—	In 113,4	—	Tl 203
C 13	Si 28	—	—	—	—	Sn 117,8	—	Pb 206
			Ti 48	—	Zr 89,7		—	—
N 14	P 30,9	—	—	As 74,9		Sb 122,1	—	Bi 207
		—	V 51,2	—	—	—	Ta 182	—
O 16	S 32	—	—	Se 78	—	Te 128	—	—
			Cr 52,4	—	Mo 95,5			W 183,5
F 19,1	Cl 35,4	—	—	Br 79,7	—	I 126,5	—	—
		—	Mn 54,8	—	Ru 103	—	Os 198	—
		—	Fe 55,9	—	Rh 104	—	Ir 196?	—
		—	Ni 58,6	—	R 106	—	Pt 196?	—
Li 7	Na 23	K 39	—	Rb 85,2	—	Cs 132,7	—	—
			Cu 63,3	—	Ag 108	—	Au 199	—
Be 9,3	Mg 23,9	Ca 39,9	—	Sr 87	—	Ba 136,8	—	—
				Zn 64,9	—	—	—	Hg 199

Dans cette classification, Lothar Meyer n'a pas prévu les propriétés des éléments à découvrir, ni osé des corrections de masse atomique. En 1864, il avait déjà classé vingt-huit éléments en neuf colonnes et sept lignes, les premières du tableau. Pour ce faire, il avait pris comme unité de masse, la masse atomique de l'hydrogène. Les éléments analogues sont sur une même ligne.

Le tableau périodique de Mendeleïev

Dmitri Mendeleïev est né en 1834 à Tobolsk, ville de la plaine de Sibérie occidentale sur le fleuve Irtych, un affluent de l'Ob. Son père est professeur de philosophie, d'art et d'économie politique. A la mort de celui-ci, il part vivre avec sa mère adorée à Saint-Petersbourg.

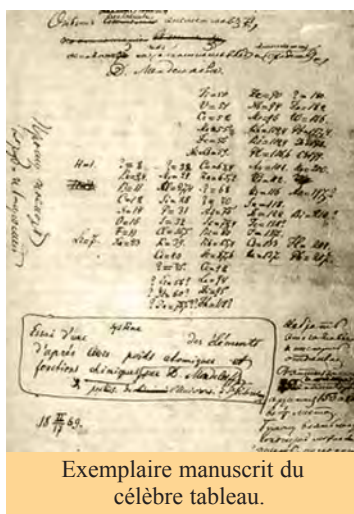
Après des études de physique et de mathématiques, il y est nommé professeur de chimie à l'université. C'est en rédigeant un manuel de cours, en russe, *Les Principes de Chimie* de 1869 à 1871, qu'il découvre la loi périodique des éléments. Il considère d'ailleurs cette loi comme plus importante que le tableau lui-même dont il donnera au moins trois versions.

Mendeleïev a très rapidement énoncé la loi périodique mais il a beaucoup hésité dans la présentation du tableau des éléments.

La figure suivante propose un tableau dans lequel les périodes sont à la verticale pour mettre en valeur les éléments qui ont eu un rôle important dans la découverte de la loi périodique.

Mendeleïev procède de la façon suivante : il dresse la liste des éléments par ordre de masse volumique croissante. En regardant le résultat obtenu, il met l'hydrogène (H) à part et range les éléments par groupe de six ou sept.

Ainsi le lithium (Li), le sodium (Na) et le potassium (K) sont sur une même ligne. Ce sont tous les trois des métaux alcalins. Le beryllium (Glucinium) (Be) et le magnésium (Mg) sont sur une même ligne ; ce sont des métaux alcalino-terreux. Et ainsi de suite...



			Ti 50	Zn 90	9 180
			V 51	Ni 54	Co 58
			Cr 52	Mn 55	Fe 56
			Mn 55	Fe 56	Co 58
			Fe 56	Co 58	Ni 59
			Ni 59	Co 58	Fe 56
H 1			Cu 63.4	Ag 108	Hg 200
	Be 9.4	Mg 24	Zn 65.2	Cd 112	
	B 11	Al 27.4	Si 28	P 31	S 32
		Ca 40	Sc 45	Ti 48	V 51
		Na 23	Mg 24	Al 27.4	Si 28
		K 39	Ca 40	Sc 45	Ti 48
		Li 7	Be 9.4	B 11	C 12
			Na 23	Mg 24	Al 27.4
			K 39	Ca 40	Sc 45
			Rb 85.4	Sr 87.5	Ba 137
			Li 7	Be 9.4	B 11
			Na 23	Mg 24	Al 27.4
			K 39	Ca 40	Sc 45
			Rb 85.4	Sr 87.5	Ba 137
			Fr 87.5	Ra 148	

Mendeleïev comprend qu'il vient de trouver la clef de la classification des éléments. La masse atomique sert à organiser les éléments qui sont classés en lignes suivant leurs propriétés chimiques. C'est ainsi qu'il classe les soixante-deux éléments connus.

Mais il laisse aussi des cases vides, car lui seul a compris que certains éléments seront à découvrir. Ainsi ce tableau périodique organise complètement la chimie minérale.

Après la publication du tableau de 1869, plusieurs découvertes eurent lieu.

- En 1875, le gallium (Ga) est découvert par Paul-Emile Lecoq de Boisbaudran.

- En 1878, sont isolés l'holmium (Ho) par Per Theodor Clev, chimiste suédois et l'Ytterbium (Yb) par Jean-Charles Galissard de Marignac.

Ces deux éléments font partie des Lanthanides.

- En 1886, Clemens Alexander Winckler parvient à isoler le germanium (Ge) correspondant à l'éka-silicium prévu par Mendeleïev.

- En 1894, l'Anglais William Ramsay (en collaboration avec John W. Rayleigh) découvre l'argon (Ar) qui trouvera sa place sous l'hélium (He) découvert dans le spectre de la couronne solaire par l'Astronome Jules Janssen en 1868.

- En 1898, Ramsay découvrira trois nouveaux éléments dans l'air : le néon (Ne), le kripton (Kr) et le xénon (Xe) qui forment ainsi l'ensemble des gaz rares ou gaz nobles.

Le tableau périodique dont nous avons maintenant l'habitude est constitué de colonnes (verticales) pour les groupes et de lignes (horizontales) pour les périodes. Mendeleïev avait dessiné sept colonnes. Une huitième colonne a été rajoutée pour disposer les gaz rares.

Le tableau périodique actuel des éléments

Le tableau de la figure suivante est le tableau officiel utilisé en France. Il contient tous les éléments connus ; quatre-vingt-douze éléments sont naturels. Il se trouve sur le site Internet : <http://www.science.gouv.fr>.

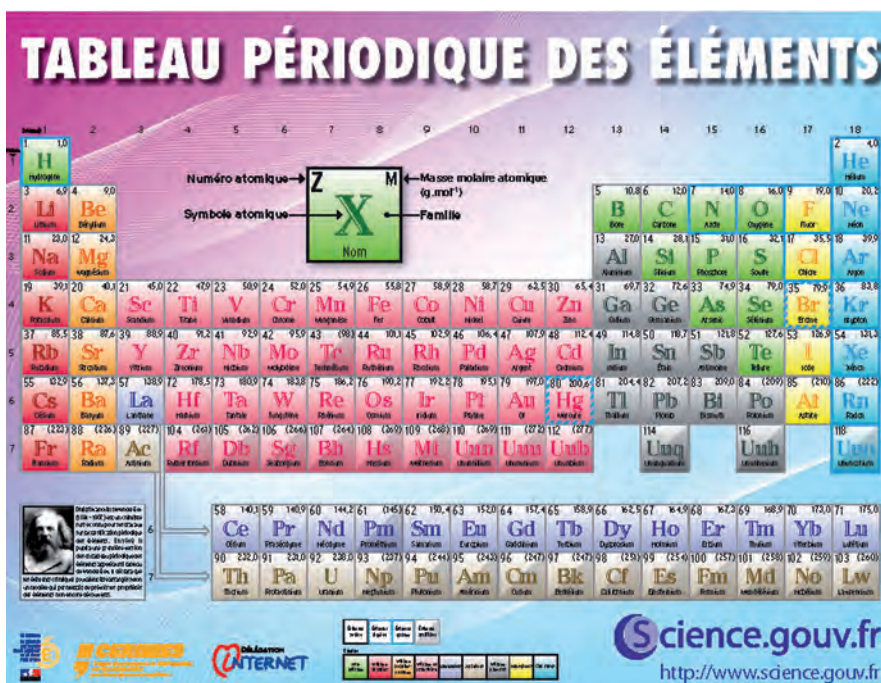
Le tableau actuel est construit à partir de la théorie atomique de la matière.

L'atome peut être visualisé comme un noyau central d'un diamètre de l'ordre de 10^{-14} mètre, chargé positivement, autour duquel gravite un cortège d'électrons qui confère à l'ensemble un diamètre de l'ordre de 10^{-10} mètre. Ce sont ces électrons qui rendent possible l'assemblage des atomes pour former les molécules.

On appelle **Z** le nombre d'électrons ou **numéro atomique** de l'atome.

Le tableau périodique est construit suivant les numéros atomiques croissants ; il contient dix-huit colonnes pour les groupes et sept lignes pour les périodes. Un traitement à part est réservé aux lanthanides et aux actinides.

- Les électrons d'un atome se répartissent en couches, chaque couche étant caractérisée par un numéro n .
- Les électrons sont d'autant plus proches du noyau que n est faible. Dans ce cas, ils sont d'autant plus liés au noyau.
- On attribue à chaque couche n une lettre. Une couche est saturée à $2n^2$ électrons.



Exemples :

Hydrogène	H : Z=1	====>	K ¹
Hélium	He : Z=2	====>	K ²
Oxygène	O : Z=8	====>	K ² L ⁶
Néon	Ne : Z=10	====>	K ² L ⁸
Chlore	Cl : Z=17	====>	K ² L ⁸ M ⁷

Les éléments sont disposés en ligne dans le sens des nombres atomiques croissants. Dans la dix-huitième colonne se retrouvent les gaz rares.

Il existe quatre-vingt-douze éléments naturels de l'Hydrogène à l'Uranium plus une vingtaine d'éléments artificiels appelés trans-uraniens pour lesquels Z est supérieur à 92.

En conclusion

Ce n'est qu'au tout début du XX^e siècle que les chimistes ont trouvé un critère satisfaisant pour construire le tableau périodique des éléments dont Dmitri Mendeleïev a été le plus grand inspirateur. Le critère d'ordonnement n'est plus la masse atomique mais le numéro atomique Z .

Ce tableau fait la joie des cruciverbistes car les symboles des éléments (115 à ce jour) constituent des petits mots de une, deux ou trois lettres bien commodes à placer.

F. M.-R.

Pour en savoir (un peu) plus

Jean Beaudet : *Penser la matière : une histoire des chimistes et de la chimie*
Editions Vuibert 2004 (réédition septembre 2009)

Bernadette Bensaude-Vincent : *La genèse du tableau de Mendeleïev*
La Recherche 159 Octobre 1984 pages 1206-1215

Marc Lefort : *Les constituants chimiques de la matière. Description des éléments*
Editions Ellipses 2003

R. Massain : *Chimie et chimistes*
Editions Magnard 1939

Chimie Interstellaire



James Lequeux

Observatoire de Paris

Il y a un siècle, on soupçonnait à peine l'existence de gaz et de poussières entre les étoiles. Aujourd'hui, on sait que cette matière interstellaire contient plus de cent-soixante molécules différentes. Comment se sont-elles formées ? En quoi la chimie interstellaire diffère-t-elle de celle de nos laboratoires ? Joue-t-elle un rôle dans la naissance de la vie ?

Le milieu interstellaire

Le milieu dilué qui remplit l'espace entre les étoiles joue un rôle fondamental, puisque c'est à partir de lui que se forment les étoiles. Sa structure est extrêmement variée et chaotique, depuis des "nuages" très froids et opaques jusqu'à des régions chaudes, neutres ou ionisées par le rayonnement ultraviolet des étoiles. Le milieu interstellaire est agité par les vents violents émis par les étoiles massives et les explosions de supernovae. Le champ magnétique de la galaxie joue également un grand rôle pour le façonner : sa structure est plus souvent en filaments ou en nappes qu'en nuages plus ou moins sphériques. La turbulence est la règle plutôt que l'exception dans ce milieu, ce qui complique singulièrement son étude.

La composition élémentaire du milieu interstellaire est semblable à celle du Soleil : 70% d'hydrogène en masse, 28% d'hélium et environ 2% d'éléments plus lourds, où dominent l'oxygène, l'azote, le carbone, et dans une moindre mesure le néon, le magnésium, le silicium, le soufre et le fer. Ces éléments lourds se trouvent en partie en phase gazeuse et en partie sous forme de poussières de silicates ou de graphite, qui peuvent être recouvertes de glaces dans les endroits les moins exposés au rayonnement. Ces poussières sont bien mélangées au gaz, si bien que les images que l'on peut maintenant obtenir de la distribution de ces poussières, grâce à leur émission thermique dans l'infrarouge moyen et lointain (Figure 1), sont semblables à celles de la distribution du gaz.

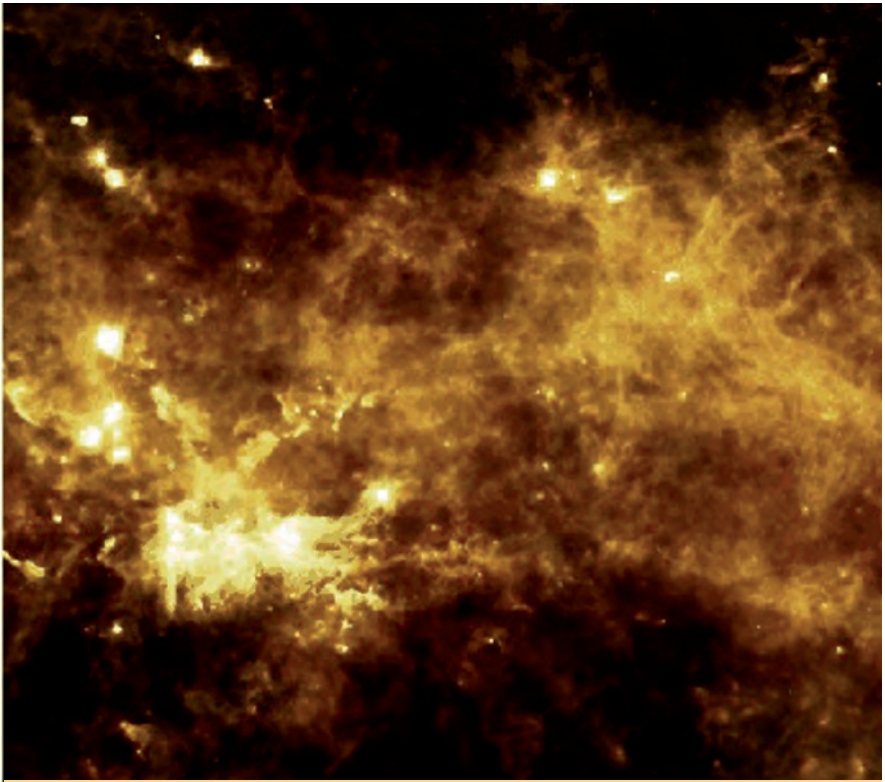


Figure 1. Une image en infrarouge lointain de la distribution des poussières dans un champ d'environ $2^\circ \times 2^\circ$ de la Voie lactée, obtenue avec le satellite HERSCHEL.
Fausses couleurs : bleu, $70 \mu\text{m}$; vert : $160 \mu\text{m}$; rouge : $350 \mu\text{m}$.
D'après Molinari *et al.* (2010) *Astronomy & Astrophysics*, 518, L100.

La densité du milieu interstellaire est extrêmement faible : elle va de quelques atomes par centimètre cube à quelques milliers ou dizaines de milliers d'atome cm^{-3} dans les régions denses (si l'on excepte celles qui sont en train de s'effondrer en formant des étoiles). Quant à la température, elle est très basse dans les régions neutres mais peut atteindre 1000 K dans les régions comprimées par l'expansion des nébuleuses ionisées, les vents et les explosions stellaires ; ces régions sont souvent soumises à un fort rayonnement ultraviolet qui dissocie en partie les molécules préexistantes (régions de photodissociation).

Les molécules interstellaires

Si les premières molécules interstellaires ont été découvertes à partir de 1940 par leurs raies dans le domaine visible et ultraviolet (CH, CH⁺, CN, OH), la plupart ont été observées après 1963 grâce à leurs raies de rotation

dans le domaine radio, des ondes centimétriques aux ondes submillimétriques. Le spectre radio de certaines régions du milieu interstellaire comprend des millions de raies moléculaires, qui se chevauchent les unes les autres malgré leur grande finesse, ce qui rend souvent leur identification délicate (Figure 2). De plus, beaucoup de molécules interstellaires sont instables au laboratoire, ce qui rend difficile la mesure de la longueur d'onde de leurs raies. La molécule avec le plus grand nombre d'atomes qui soit identifiée est HC₁₁N, une molécule linéaire, mais il y a certainement des molécules plus complexes. Cependant, on n'a identifié aucun acide aminé avec certitude. Les molécules symétriques, qui n'ont pas de moment dipolaire, ne donnent que des raies de rotation très faibles si bien que les catalogues en contiennent très peu, essentiellement H₂, C₂ et O₂, molécule qui a été très difficile à découvrir car peu abondante.

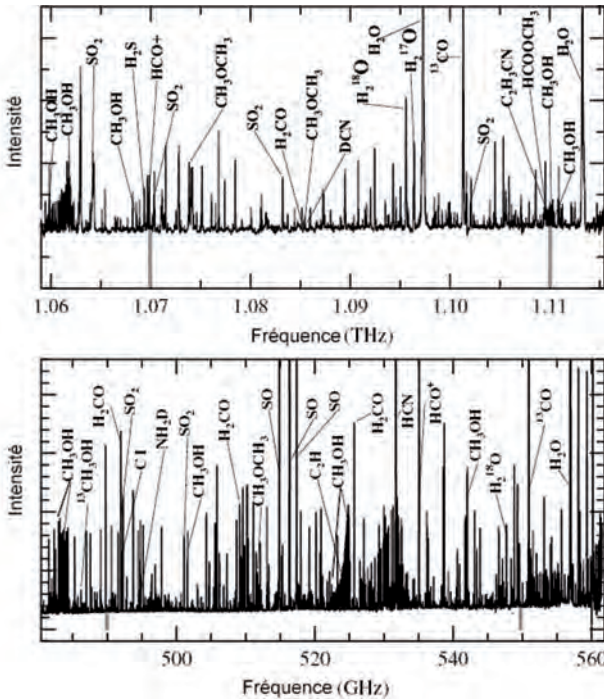


Figure 2. Portion du spectre submillimétrique d'une source moléculaire dans Orion, obtenu avec le satellite HERSCHEL. De nombreuses molécules sont identifiées, mais de nombreuses raies restent sans identification.

D'après Bergin *et al.* (2010) *Astronomy & Astrophysics*, 521, L20.

Comme on peut s'y attendre au vu de la composition en éléments du milieu interstellaire, la plupart des molécules interstellaires identifiées sont formées des éléments les plus abondants, en particulier H, C, N et O : par

exemple CO, OH, H₂O, HCN, CH₃OH, etc. Il existe tous les intermédiaires entre les molécules simples et les poussières. On a par exemple découvert dans le milieu interstellaire des molécules polyaromatiques hydrogénées semblables à celles qui sont produites dans les combustions incomplètes (Figure 3) ; elles comportent quelques dizaines à quelques centaines d'atomes. Plus récemment, on a découvert des fullerènes, qui sont des pellicules sphériques ou ellipsoïdales comportant des cycles carbonés hexagonaux et pentagonaux : la molécule C₆₀ a exactement l'aspect d'un ballon de football.

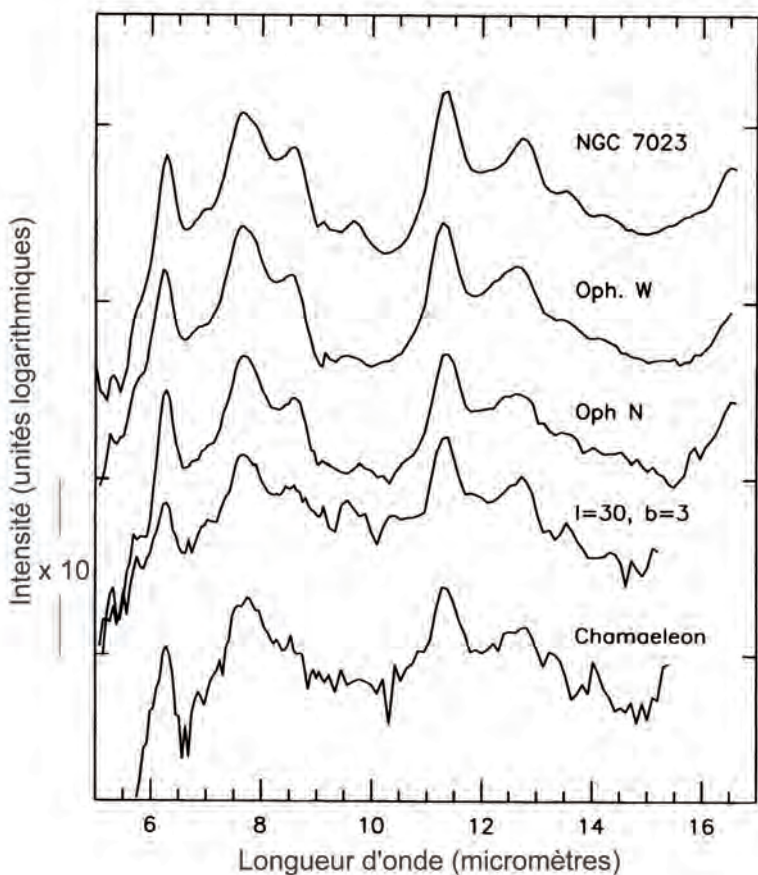


Figure 3. Série de spectres de différentes régions du milieu interstellaire obtenus dans l'infrarouge moyen avec le satellite ISO, montrant les bandes caractéristiques des molécules polyaromatiques hydrogénées ; les deux spectres du bas correspondent à un milieu relativement diffus.

D'après Lequeux, J. (2002) *Le milieu interstellaire*, EDP Sciences et CNRS Éditions.

Chimie en phase gazeuse

Contrairement à ce qui se passe au laboratoire, la densité du milieu interstellaire est si faible que, lorsque deux atomes se rencontrent, il n'y a pas, pendant la réaction, de collision avec un troisième corps (atome, molécule ou un corps solide), qui serait susceptible de fournir de l'énergie ou d'évacuer l'énergie éventuellement émise par la réaction. Les réactions possibles en phase gazeuse sont nécessairement exothermiques dans les milieux froids, où la température ne dépasse pas quelques dizaines de K ; la réaction $H + H \rightarrow H_2$ est impossible en phase gazeuse bien qu'elle soit très exothermique, car l'énergie qu'elle produit ne peut pas être évacuée. Par ailleurs, la plupart des réactions neutre-neutre, même exothermiques, présentent une barrière de potentiel qui repousse les partenaires qui tentent de se combiner, et ne peuvent pas se produire. En revanche, les réactions ion-neutre ne présentent pas de barrière de potentiel et sont généralement possibles. La chimie interstellaire dans les gaz à basse température est donc essentiellement une chimie ionique. Dans les nuages denses et obscurs où la lumière ultraviolette ne pénètre pas, une faible ionisation est produite par les rayons cosmiques, et les ions ainsi formés, essentiellement H_2^+ , H^+ et He^+ , sont les points de départ d'une chimie très complexe qu'il n'est pas possible de détailler ici.

Dans le milieu diffus ou les régions de photodissociation, où pénètre l'ultraviolet, c'est l'ion C^+ qui est le point de départ de la chimie. Lorsque la température est suffisamment élevée, ce qui se produit dans les régions de photodissociation, ou au passage d'une onde de choc ou enfin dans certaines régions turbulentes où une grande quantité d'énergie est libérée pendant peu de temps (c'est ce que l'on appelle l'intermittence), certaines réactions endothermiques peuvent se produire comme : $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H - 0,4 \text{ eV}$. CH^+ intervient ensuite dans de nombreuses réactions.

La destruction des molécules interstellaires est surtout due à la photodissociation par le rayonnement ultraviolet, mais certaines molécules peuvent se trouver gelées à la surface des grains de poussière froids. Tout n'est pas encore compris dans les processus qui interviennent dans la chimie interstellaire, malgré l'énorme travail fait au laboratoire et par la théorie pour déterminer les taux des réactions chimiques, de photodissociation et de collage sur les grains.

Chimie sur les grains de poussière

Les observations dans l'infrarouge ont montré que les poussières interstellaires se couvrent de produits glacés lorsqu'elles sont à l'abri du rayonnement des étoiles. On y a détecté de la glace d'eau, mais aussi CH_4 , NH_3 , CO et CO_2 , l'alcool méthylique et d'autres produits (Figure 4). Les atomes et molécules qui se collent à la surface de ces grains et s'y déplacent peuvent évidemment participer à des réactions chimiques qui sont proches de celles que nous observons dans nos laboratoires, puisqu'il peut y avoir transfert d'énergie avec le grain. La principale est la réaction de formation de la molécule d'hydrogène à partir de deux atomes H, mais il est clair que certains produits glacés comme CO_2 ont dû se former *in situ*. Lorsque les grains se trouvent soumis à un rayonnement stellaire ou sont détruits par le passage d'une onde de choc, le manteau de glace s'évapore et les molécules ainsi libérées se retrouvent dans le gaz interstellaire, s'ajoutant à celles formées en phase gazeuse.

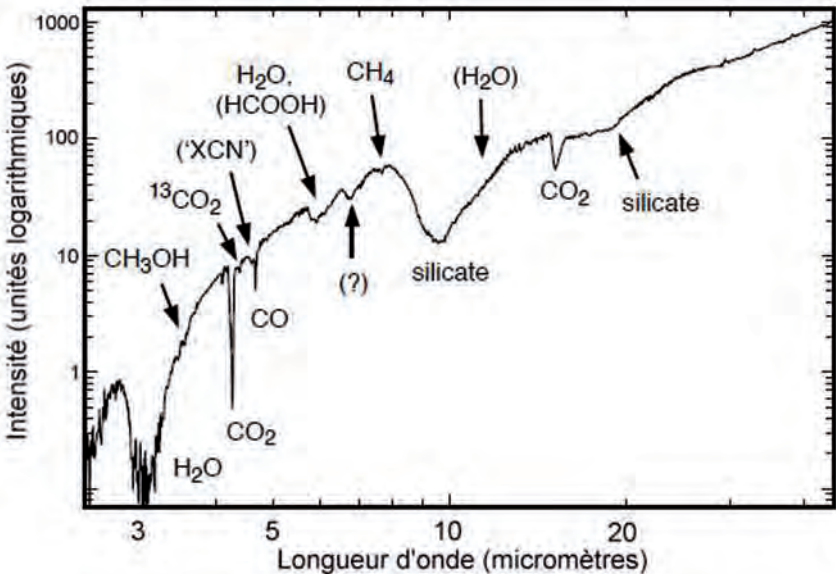


Figure 4. Spectre produit par les grains interstellaires interposés devant une source infrarouge intense, observé avec le satellite ISO. On observe les bandes des silicates dont est formé le noyau des grains, ainsi que divers produits glacés déposés sur ce noyau.

D'après Whittet *et al.* (1996) *Astronomy & Astrophysics*, 315, L157.

Molécules interstellaires et origine de la vie ?

Comme beaucoup de molécules interstellaires sont des molécules organiques, on peut se demander si les molécules pré-biotiques comme les acides aminés ne sont pas issues du milieu interstellaire. C'est tout à fait possible, bien que ces molécules soient très difficiles à identifier ; mais comment sont-elles parvenues jusqu'à nous ? Le système solaire s'est formé il y a 4,6 milliards d'années à partir d'un nuage interstellaire, et même si les molécules n'ont pas pu subsister sur la Terre qui a été soumise au début à des conditions très rudes, on les retrouve dans les comètes qui sont des morceaux de la matière primitive. Peut-être la chute de comètes a-t-elle pu ensemençer la Terre avec ces molécules pré-biotiques ?

Nous sommes ici dans le domaine de la spéculation, mais il n'est pas interdit de rêver. Cependant, le vrai problème est la naissance de la vie, qui implique de former les molécules très complexes que sont les ADN, molécules dont la présence dans le milieu interstellaire est fort improbable.

J. L.

Pour en savoir (un peu) plus

Le seul ouvrage récent en français qui traite de chimie interstellaire est :

Le milieu interstellaire de **J. Lequeux** avec le concours de **E. Falgarone** et **Ch. Rytter**, (2002) - coll. Savoir actuels, EDP Sciences et CNRS Editions.

Une liste récente des molécules interstellaires se trouve dans :

<http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>

Cependant les observations avec le satellite HERSCHEL sont en train de renouveler complètement notre connaissance du milieu interstellaire et de sa chimie. On pourra consulter une série d'articles récents (en anglais) correspondant aux observations faites avec ce satellite :

http://www.aanda.org/index.php?option=com_toc&url=/articles/aa/abs/2010/13/contents/contents.html

Contrôler les molécules



Gabriel Turinici

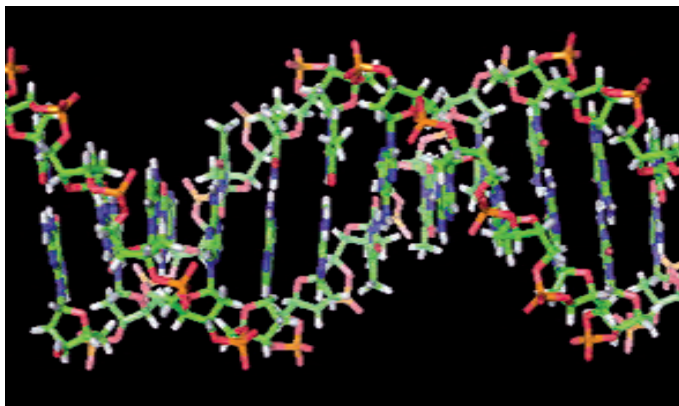
CEREMADE, Université Paris Dauphine

Le sabre laser en chimie

Dans le cycle de films *La Guerre des étoiles* les personnages aux pouvoirs hors du commun ont leur propre sabre laser dont la couleur leur est propre : plutôt rouge pour les “méchants” et bleue ou verte pour les “gentils”. Pourquoi les couleurs sont elles différentes ? Laquelle est la “meilleure” ?

Aussi étonnant que cela peut paraître, les fans du cycle “La Guerre des étoiles” ne sont pas les seuls à se poser cette question : les chimistes et les mathématiciens qui travaillent à contrôler des réactions chimiques par laser le font aussi. Voyons comment ils en sont arrivés là.

Tout d’abord il y a eu le laser : une source de lumière monochromatique (chaque laser émet de la lumière ayant une fréquence unique, à chaque fréquence correspond une couleur) et qui peut focaliser beaucoup d’énergie sur un seul point. Dès les années 1970 les chimistes se sont dit : pourquoi ne pas utiliser un laser pour faire de la chimie ? Qui dit chimie dit liaison chimique : deux ou plusieurs atomes mettant en commun des électrons et se liant ainsi pour former des molécules de grande ou petite taille ; notre propre ADN n’est rien d’autre qu’une immense molécule chimique.



Brin d’ADN.

Nous observons que la molécule est formée par les multiples liaisons entre des atomes différents.

Crédit : Wikipedia

Mais une liaison chimique oscille avec une fréquence (donc une couleur) qui lui est propre ; comme le laser peut être fabriqué de manière à ce que sa couleur soit identique à celle de la liaison le phénomène de résonance devrait aboutir à casser celle-ci et pas les autres. Aussitôt dit aussitôt fait : les chercheurs ont testé grandeur nature leur idée mais à la place d'une précision chirurgicale sur une liaison particulière toute la molécule a été détruite.

Retour à la case départ : ce qui n'a pas marché dans cette première expérience est l'intuition. Le laser est cependant un bon outil. Les chercheurs se sont donc retroussé les manches et ont tout refait sur l'ordinateur. Ils ont joué avec les lasers et ont constaté que d'une part un laser de la bonne couleur, c'est-à-dire accordé sur la fréquence de vibration d'une seule liaison chimique ne fait que "chauffer" toute la molécule ; par contre quand ils ont testé des mélanges de lasers différents les résultats ont été bien meilleurs. Manifestement il y a matière à poursuivre mais comment ?

La théorie du contrôle

C'est ici que les mathématiciens entrent en jeu. Tout d'abord, avant de trouver le laser il faut répondre à la question de principe : est-il possible de casser une liaison précise avec des lasers ?

La réponse vient de la théorie du contrôle optimal.

Prenons l'exemple de l'hélicoptère : dès 1480 Leonard de Vinci y pense et des dessins ont été retrouvés dans ses écrits. Son projet est très bien conçu avec une seule erreur (compréhensible car il n'avait aucun moyen de vérifier) de ne mettre qu'une hélice. Résultat : l'hélicoptère aurait tourné sur lui-même et se serait écrasé aussitôt.

Aujourd'hui les modèles classiques ont deux hélices : une grande, dite de sustentation, pour les déplacements verticaux et horizontaux et une autre dite de queue dont l'axe est horizontal et qui empêche de tourner en rond ; les deux hélices sont indispensables. D'autres modèles existent : certains ont deux hélices axiales superposées, d'autres deux hélices symétriques etc.

Comment sait-on construire des hélicoptères qui peuvent manœuvrer sans crainte ? Il est hors de question d'attendre la fabrication pour constater s'il s'écrase ou pas. C'est la théorie mathématique du contrôle qui permet de donner une réponse précise pour n'importe quel type d'hélicoptère (présent ou à venir) ; cette théorie peut prédire quand deux hélices suffisent à bien piloter l'hélicoptère (et comment celles-ci peuvent être placées) ; la même théorie a aussi été utilisée pour manœuvrer les satellites et nos voitures qui se garent automatiquement.



Trois types d'hélicoptères.

Il n'est pas toujours facile d'être sûr que la configuration des hélices est effectivement correcte et suffit pour complètement manœuvrer l'appareil. Ces calculs se font lors de l'étape de conception.

Crédit : Wikipedia ; Hélicoptère

Revenons à nos molécules : la même théorie peut prédire quels lasers sont suffisants pour complètement manœuvrer la molécule. Après avoir fait leurs calculs les chercheurs sont arrivés à la conclusion suivante : nous pouvons contrôler la molécule si nous disposons de lasers de plusieurs fréquences et si nous pouvons les combiner au souhait. Par ailleurs les lasers de fréquence plus élevée (correspondant aux couleurs vert, bleu, indigo, violet) sont plus susceptibles d'agir sur un éventail large de molécules car ils ont de plus la possibilité de faire faire des mouvements très compliqués. Mais la théorie ne dit pas comment trouver le bon laser, seulement qu'il existe.

Les simulations numériques et la recherche du "bon" laser

Maintenant rassurés sur le principe qu'un laser idéal existe qui peut faire faire à notre molécule tout mouvement souhaité, il faut maintenant trouver les caractéristiques du laser recherché.

C'est ainsi que nous entrons dans le domaine des simulations numériques sur ordinateur et de leur théorie mathématique (qu'on appelle analyse numérique). Simuler l'interaction entre molécule et laser n'est pas chose facile car coûteuse en temps. Si, de plus, nous devons prendre les lasers un à un jusqu'à trouver le bon ce serait peine perdue.

Le problème est que le laser fait faire à la molécule une promenade dans un espace à grande dimension, celui de toutes les configurations possibles de la molécule; il s'apparente à la recherche d'un chemin dans un labyrinthe très complexe.

Pour expliquer comment les chercheurs ont résolu le problème, prenons l'exemple de Jean et Jeanne en visite à Paris ; Jean se trouve au Louvre et Jeanne à la Tour Eiffel et veulent se retrouver. C'est leur première visite à Paris et ne disposent pas de plan de la ville mais peuvent poser une seule question chacun. Ils peuvent demander aux passants leur chemin mais ainsi faire les expose à un grand risque d'erreur : si jamais le premier passant ne connaît pas tout le détail du voyage ? Il suffit d'un "prendre à gauche" à la place d'un "prendre à droite" pour s'égarer et ne jamais se retrouver.

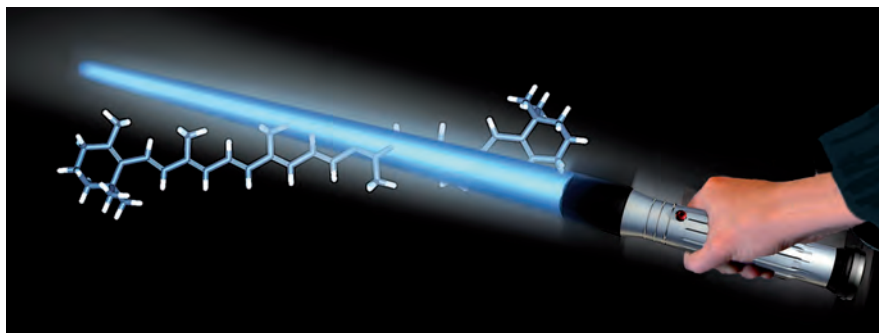
La solution est cependant simple : chacun va vers la Seine (qu'il voit à coté). Chacun demande ensuite la direction (amont ou aval) vers l'autre : Jean demande la direction vers la Tour Eiffel et Jeanne vers le Louvre ; ils se rencontreront sur les quais à mi-parcours. Une seule question simple a été posée, le risque de se tromper est petit et la précision étonnante vu la distance. La Seine joue le rôle de route simple à rallier et suivre. L'idée cruciale est de prendre deux morceaux de trajectoire : celle de Jean (du Louvre à la Seine et sur les quais vers la Tour Eiffel) et l'autre, d'une certaine façon en temps rétrograde si on veut, de Jeanne (de la Tour Eiffel vers la Seine et sur les quais vers le Louvre) ; la trajectoire finale sera la combinaison de deux bouts de trajectoire.



Itinéraire du Louvre à la Tour Eiffel.

<http://www.guidesgoursau.fr>

La même idée a été utilisée pour trouver le bon laser qui manoeuvre convenablement une molécule d'une configuration initiale (I) (la molécule à son état non modifié) vers une configuration finale (F) (la molécule avec certaines liaisons chimiques coupées ou modifiées). Un premier laser (L) est testé en partant de (I) ; sauf à avoir vraiment de la chance il n'arrive pas pile sur la cible (F), mais plutôt dans une autre configuration (FL) qui ne nous intéresse pas ; le même laser est testé à l'inverse en temps : nous obtenons une trajectoire qui arrive bien à la bonne cible (F) mais malheureusement elle ne part pas du bon point initial (I) mais d'un autre (IL). Pour récapituler : chaque laser donne deux trajectoires (I)-(FL) et (IL)-(F). Il suffit maintenant de modifier peu à peu les caractéristiques du laser (L) pour rapprocher graduellement les deux trajectoires; quand ce sera fait nous aurons fini car (IL) sera égal à (I) et (FL) à (F) donc notre trajectoire ira de (I) à (F).



Et nos sabres laser alors ? Eh bien, la pratique montre que le plus important n'est pas le couleur mais la façon de s'en servir (la modifier pour rejoindre nos deux trajectoires) ; d'ailleurs l'idéal est de disposer de plusieurs couleurs. Mais parmi les couleurs les plus utiles autant en prendre une dont la fréquence correspondante est la plus élevée... c'est-à-dire que le rouge sera battu aussi bien par le sabre vert que celui bleu. Ouf, l'honneur est sauf !

G.T.

Pour en savoir (un peu) plus

G. Turinici : *Comment le laser transforme les molécules,*
Les Dossiers de la Recherche 38 (2010) 54-58.

Fractales en génie chimique : de biologie en technologie chimique et énergétique



Marc-Olivier Coppens

*Professor and Associate Director
of the Multiscale Science and Engineering Center
Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, États-Unis*

La géométrie fractale : une nouvelle géométrie pour décrire la nature

Le scientifique franco-américain Benoît Mandelbrot nous a présenté un langage mathématique qui permet de décrire des formes qui semblent irrégulières, rugueuses ou arborescentes, comme celles des montagnes, des arbres ou des poumons. Ces formes, omniprésentes dans la nature, sont difficiles à décrire par la géométrie euclidienne, qui, elle, se base sur les cercles, les plans, et les lignes droites. Pourtant, même dans cette géométrie fractale à première vue compliquée, se cache une symétrie qui simplifie leur description : en agrandissant une partie détaillée d'une côte ou d'un arbre, elle ressemble à une partie à plus grande échelle, et cela indépendamment de l'échelle. La structure d'un arbre ou d'une côte est *auto-similaire*. Elle fait partie d'une classe d'objets que Mandelbrot a appelés *fractales*.

Cette observation même d'une symétrie nouvelle cachée dans de nombreux objets naturels est surprenante. Mais que signifie cette symétrie ? A-t-elle une fonction ? Nous ne pouvons pas répondre à cette question d'une façon générale. Mais, du point de vue de l'ingénieur qui a pour but de résoudre des problèmes d'efficacité énergétique et de production chimique sélective, la géométrie fractale de la nature nous met sur une voie alternative et très intéressante. La géométrie des arbres et des poumons est en effet une vraie *architecture fractale*. Leurs systèmes naturels sont des réseaux qui lient le monde microscopique des cellules – où s'opère par exemple la photosynthèse pour l'arbre, l'échange entre oxygène et CO₂ pour le poumon – au monde macroscopique de l'organe complet.

Le fait que ce réseau est fractal permet de distribuer ou de collecter des molécules, d'un endroit (le tronc ou la trachée) à un grand nombre d'endroits (les tiges feuillées ou les alvéoles) sur une très grande superficie.

Plus spectaculaire encore, d'un point de vue technologique : cette distribution ou collection moléculaire est uniforme grâce à une distance

presque constante du tronc aux tiges, et la structure organique croît d'une façon autosimilaire. De la sorte, ces structures arborescentes préservent la fonction cellulaire pendant leur croissance. La taille des cellules ne change pas. C'est le nombre de générations dans la division arborescente qui change. En comparant un vieil arbre avec un jeune arbre de la même espèce, la taille des tiges et la fonction des feuilles ne change pas. Le tronc devient plus épais et le nombre de divisions ou de générations d'un niveau de branches au prochain niveau change. On peut dire la même chose à propos des poumons et du système vasculaire qui, depuis le cœur, sert toutes les cellules dans le corps.

En plus, on peut montrer que ces structures sont très efficaces d'un point de vue énergétique ou thermodynamique. L'architecture fractale du poumon est telle qu'il y a un minimum de perte d'énergie utile consacrée à la respiration.

La géométrie fractale au service de la technologie chimique et énergétique

Toutes ces fonctions – la facilité de changement d'échelle, la distribution ou collection uniforme de fluides ou de molécules, et l'efficacité énergétique – sont extrêmement importantes pour la technologie chimique et énergétique. Par exemple, en production chimique, il n'est pas facile de passer de l'échelle de laboratoire à l'échelle supérieure, de quantités mesurées en grammes à des productions mesurées en tonnes. *L'injecteur fractal*, déve-

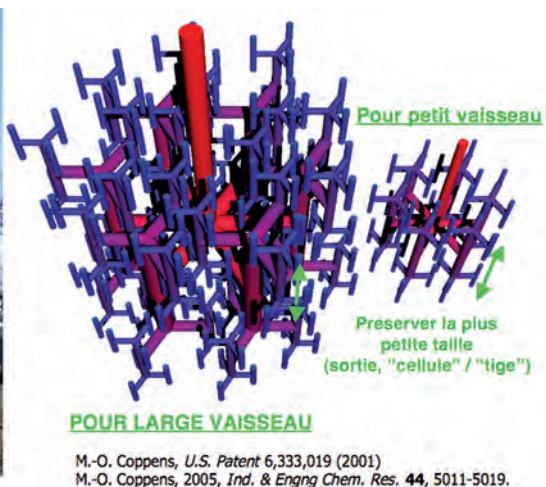


Illustration 1 : L'injecteur fractal, qui s'est inspiré de la géométrie des arbres et des poumons, distribue un fluide d'une façon uniforme dans un vaisseau facilitant la mise à échelle, et augmentant l'efficacité de l'usage des ressources matérielles et énergétiques.

loppé dans notre laboratoire, s'est inspiré de la géométrie des arbres et des poumons pour distribuer un fluide d'une façon uniforme dans un vaisseau ou réacteur chimique (*illustration 1*).

Cet injecteur ressemble à un arbre inversé. Le fluide (gaz ou liquide) passant par le tronc de l'injecteur sort par les tiges qui sont distribuées dans le volume du réacteur (*illustration 2*). Puisque la distance depuis l'entrée jusqu'à chaque sortie est la même, la vitesse du fluide sortant est la même partout. On peut ainsi mélanger ce fluide avec les contenus du réacteur sans même employer de système mécanique (tournant) qui consommerait de l'électricité. La seule perte d'énergie utile provient de la faible diminution de pression dans l'injecteur même.

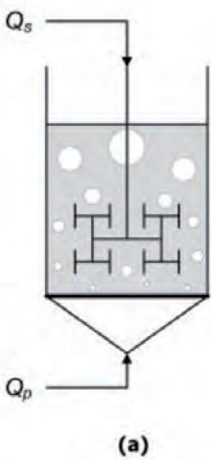


Illustration 2 : (a) Schéma d'un injecteur fractal immergé dans un réacteur gaz/solide ou gaz/liquide. Un flux Q_s est introduit par l'injecteur fractal ; un flux additionnel Q_p est introduit par un distributeur au fond.

(b) et (c) Photos de prototypes d'injecteur fractal à dimension fractale $D = 2,6$.

Entre le fluide sortant de chaque issue et les particules ou le liquide dans le réacteur, le contact est excellent, ce qui permet d'obtenir une très haute efficacité de réactions, de séchage ou d'autre procédé que l'on veut

faire parvenir dans le vaisseau. Par exemple, si l'injecteur est immergé dans un vaisseau rempli de particules solides fluidisées par un flux distribué par un distributeur au fond du vaisseau, le flux additionnel injecté par la structure fractale permet de mieux contrôler les procédés dans le vaisseau, d'une façon locale et uniforme (*illustration 2*).

Ces particules solides peuvent être un produit granulaire à sécher, un catalyseur de réactions en phase gazeuse ou liquide, ou encore du charbon ou de la bio-masse à convertir. En effet, ces lits fluidisés sont très communs en technologie chimique et énergétique.

Finalement, on note que la dimension fractale de cet injecteur, D , est supérieure à 2 (plus qu'une surface euclidienne) mais inférieure à 3 (moins qu'un volume classique). Dans les illustrations 1 et 2, à chaque génération, les branches ont une longueur qui est la moitié ($1/2$) de la branche précédente, alors qu'il y en a six fois plus.

Ainsi, la dimension est $D = \log(6)/\log(2) \simeq 2.6$. De ce fait, l'injecteur occupe beaucoup moins d'espace qu'un volume tridimensionnel.

L'autosimilarité de l'injecteur permet de l'employer pour distribuer un fluide d'une façon similaire dans des vaisseaux ou réacteurs de tailles différentes. Très différent de la façon traditionnelle à changer d'échelle, on changera le nombre de générations dans la structure arborescente de l'injecteur, en gardant la taille des tiges terminales qui contiennent les issues (*illustration 1*). Ainsi, on préserve l'hydrodynamique autour des issues, ce qui permet d'obtenir une meilleure conversion et sélectivité de réactions chimiques dans le vaisseau.

La pile à combustible et la géométrie fractale

Un nouvel exemple où la géométrie fractale peut apporter une application est la pile à combustible, où la combustion électrochimique d'un carburant convertit l'énergie chimique en électricité.

Une pile à combustible se comporte de plusieurs cellules "sandwich", contenant une cathode catalytique, une membrane, et une anode catalytique. Dans un type de piles à combustible très étudié, le carburant est l'hydrogène. L'hydrogène est introduit à l'anode, où il est décomposé en protons et en électrons à l'aide d'un catalyseur poreux ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$). Les protons passent de l'anode à la cathode par une membrane composée de polymères chargée et hydratée. À la cathode, de nouveau à l'aide d'un catalyseur poreux, ces protons réagissent avec l'oxygène qui y est introduit, soit pur, soit comme composant de l'air, et des électrons. Cette réaction électrocatalytique ne produit que de l'eau ($2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$).

Ainsi, cette pile est potentiellement très propre, si l'hydrogène est produit de sources renouvelables. Les électrons circulants par l'extérieur de la cellule produisent un courant électrique que l'on peut employer comme source électrique.

L'efficacité thermodynamique d'une pile à combustible est beaucoup plus élevée que celle d'un moteur à combustion interne, parce que les réactions sont électrochimiques. Pourtant, les catalyseurs utilisés à la cathode et à l'anode contiennent typiquement des métaux précieux, comme le platine, et sont donc chers. Aussi, particulièrement du côté de la cathode, les molécules d'oxygène et d'eau ont des difficultés à diffuser rapidement dans les pores du catalyseur, ce qui réduit l'efficacité des réactions d'une façon considérable.

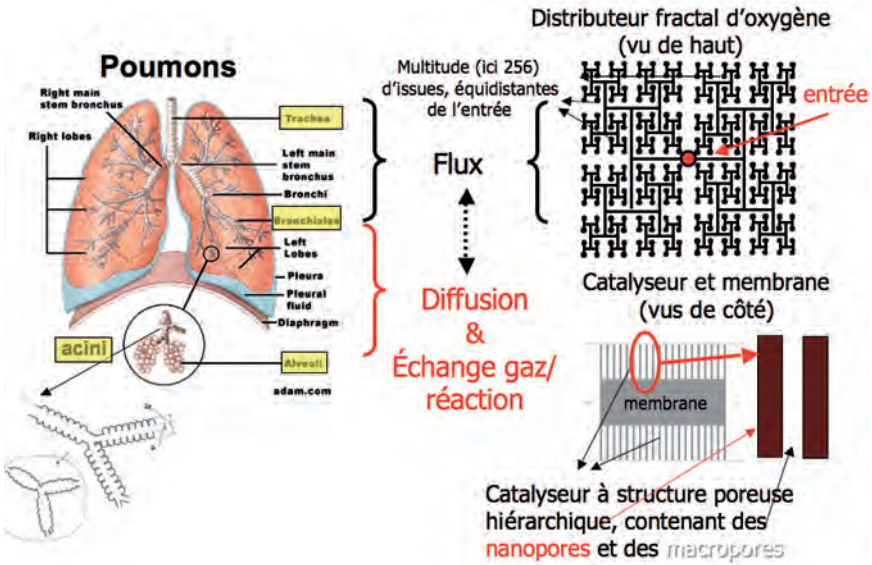
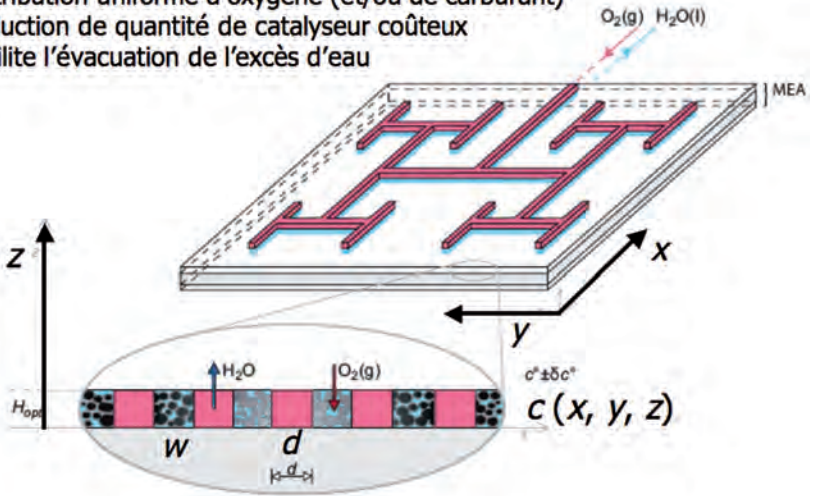


Illustration 3 : Pile à combustible inspirée par la structure fractale du poumon.

Nous avons proposé une pile à combustible qui s'inspire de l'architecture du poumon (illustration 3). Dans le poumon, l'air est distribué très facilement vers une très grande surface, par la voie d'une structure fractale arborescente. En employant un distributeur fractal quasi-bidimensionnel ($D = 2$) pour distribuer l'air ou l'oxygène, on parvient à la distribuer d'une façon uniforme à la surface de la cathode. Dans la cathode, la structure poreuse du catalyseur, où les réactions chimiques convertissant l'oxygène et les protons en eau s'effectuent, peut être optimisée pour faciliter le transport des molécules (illustration 4). Semblable à la structure hiérarchique de l'acinus pulmonaire qui contient les alvéoles, ou à celle d'une feuille à structure vénale, on peut ainsi minimaliser la résistance et maximaliser l'utilisation du catalyseur. Cela permet d'utiliser beaucoup moins de catalyseur coûteux et d'augmenter l'efficacité énergétique de la pile à combustible.

Avantages:

- distribution uniforme d'oxygène (et/ou de carburant)
- réduction de quantité de catalyseur coûteux
- facilite l'évacuation de l'excès d'eau



S Kjelstrup, MO Coppens, JG Pharoah, P Pfeifer, *Energy & Fuels* **24**, 5097-5108 (2010).

Illustration 4 : Schéma de pile à combustible, contenant un distributeur fractal pour la distribution d'oxygène à la cathode ; une structure fractale pourrait également être utilisée pour enlever l'eau produite. L'image montre aussi la structure hiérarchique optimisée du catalyseur poreux.

Pour nous résumer

Les réseaux fractals, comme les arbres botaniques, les poumons ou le cerveau, représentent un moyen très ingénieux de lier les échelles microscopiques et macroscopiques, d'une manière qui permet également l'adaptation en taille d'unités chimiques, ainsi qu'une distribution et un rassemblement uniforme et robuste. Les matériaux à surface fractale permettent de contenir de très grandes surfaces dans un petit volume. En certains cas mêmes, ces structures fractales sont la solution qui permet d'atteindre le plus haut rendement thermodynamique.

Nous pouvons donc mettre en pratique cette géométrie fractale biologique dans la conception et la construction de réacteurs chimiques, de cellules à combustible plus efficaces, et de nouveaux matériaux fonctionnels.

Benoît Mandelbrot nous a appris à observer la nature par d'autres yeux. Il a développé un langage mathématique qui permet de décrire sa rugosité, ses cascades et ses réseaux arborescents. Aux yeux d'un ingénieur chimiste, qui fait face aux problèmes de durabilité (efficacité énergétique, ressources décroissantes, selectivité de conversions chimiques, santé et environnement), cette géométrie fractale de la nature apparaît non seulement belle, mais également très utile comme source d'idées pour la conception de solutions innovantes en technologies chimiques et énergétiques.

M.-O. C.

Pour en savoir (un peu) plus

B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*

W.H. Freeman, San Francisco 1983.

Site Web du groupe de recherche *Nature Inspired Chemical Engineering*

(Coppens Research Group)

<http://nice.che.rpi.edu>

M.-O. Coppens, *Scaling-up and -down in a nature-inspired way*,

Ind. & Engng Chem. Res. 44, 5011-5019 (2005).

S. Kjelstrup, M.-O. Coppens, J.G. Pharoah, and P. Pfeifer, *Nature-inspired energy- and material-efficient design of a polymer electrolyte membrane fuel cell*,

Energy & Fuels 24, 5097-5108 (2010).

De l'importance des équations différentielles : du système proie-prédateurs au médical et à l'autocatalyse chimique



Nathalie Capron¹ et Dalil Brouri²

1 Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement

*2 Laboratoire de Réactivité de Surface
Université Pierre et Marie Curie*

L'utilisation de systèmes d'équations différentielles n'est pas limité au seul domaine théorique des mathématiques, leur champ d'application est vaste ; nous nous restreindrons ici à leur rôle dans la compréhension de la dynamique de populations d'animaux, puis, par analogie, à leur utilité dans l'explication des phénomènes oscillants se produisant dans certaines réactions chimiques.

Afin de comprendre, et de prédire, l'évolution, et le comportement face à la pollution, au réchauffement climatique, aux migrations de populations animales et végétales, des modèles mathématiques simples ont été mis en œuvre, essentiellement depuis la première moitié du XX^e siècle, même si la première tentative date de l'an 1202 (la célèbre suite de Fibonacci élaborée pour décrire la croissance d'une population de lapins) ! Les modèles que nous allons évoquer sont tous liés au domaine des équations différentielles ordinaires (EDO).

Une population se distingue d'une espèce par la particularité qu'ont les individus la constituant de partager un même espace et de pouvoir se reproduire entre eux. Quelles peuvent être les interactions entre deux espèces différentes ? Les relations peuvent être de type prédation, compétition et/ou mutualisme. Dans le cas de la prédation et donc d'une relation *proie-prédateur*, l'interaction est bénéfique pour le prédateur, néfaste pour la proie.

Vito Volterra (1860-1940), mathématicien et physicien italien, a été alerté par son beau-fils Umberto D'Ancona (1896-1964), zoologiste, d'une situation inhabituelle après la première Guerre mondiale. S'occupant d'un point de vue économique des résultats de la pêche en mer Adriatique, il s'est aperçu que cette action humaine modifiait l'équilibre marin naturel. En effet, après une période d'inactivité des pêcheurs, les poissons voraces

(des sélaciens, nommés à présent élasmobranchii) se sont multipliés. Ces poissons sont les prédateurs de plus petits poissons ne mangeant que du plancton. Ces plus petits poissons – les proies – prolifèrent davantage lorsque l’homme pêche.

Modélisation - Système Proie-Prédateur

Volterra a alors développé le modèle suivant (la paternité du modèle est controversée, Alfred J. Lotka (1880-1949) ayant aussi travaillé sur les mêmes équations mais dans un autre domaine), en considérant ces trois hypothèses :

- il n’y a pas d’immigration ni d’émigration ;
- les *prédateurs* (dont la quantité au temps t sera notée $x(t)$) se reproduisent quand il y a abondance de proies ;
- les petits poissons (dont la quantité au temps t sera notée $y(t)$) sont les seules *proies* des prédateurs.

Il a établi le système suivant pour l’évolution avec le temps de la quantité de chacune de ces deux espèces :

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -ux + vxy \\ \frac{dy}{dt} = wy - zxy \end{cases}$$

u représente le taux de mortalité des prédateurs, causée uniquement par l’âge ; v leur taux de natalité, lié à l’abondance des petits poissons. w est le taux de croissance de la population des proies, s’il n’y avait aucun prédateur ; z le taux de mortalité des proies dû à l’attaque par les sélaciens.

Le terme non linéaire vxy exprime le fait que la survie des prédateurs est liée à l’abondance de nourriture autant qu’à la quantité de prédateurs. Le terme non linéaire zxy reflète la proportionnalité de la disparition des petits poissons par rapport à leur nombre et à celui des poissons voraces (si leurs nombres étaient doubles, il y aurait deux fois plus de décès car deux fois plus de probabilités de rencontres).

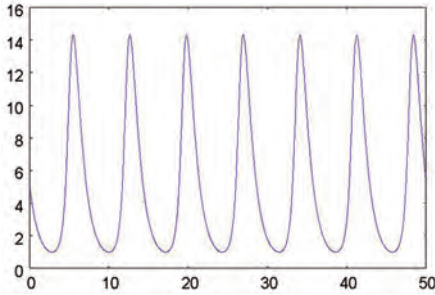


Fig. 1 :

Evolution de la population de prédateurs avec le temps (Calculs effectués avec $u = 1, v = 0,1, w = 1, z = 0,2$).

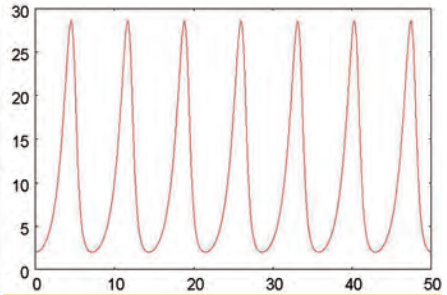


Fig. 2 :

Evolution de la population de proies avec le temps (Calculs effectués avec $u = 1, v = 0,1, w = 1, z = 0,2$).

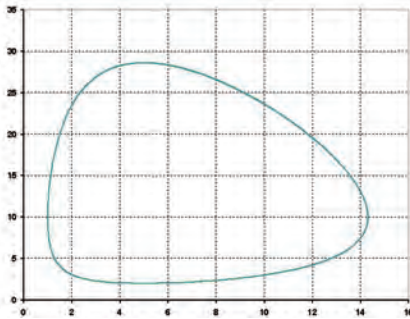


Fig. 3 :

Courbe représentant les variations de la population des proies en fonction de la population des prédateurs. Cette courbe (orbite) fermée traduit une évolution cyclique des deux espèces. Comme il a été montré par A. J. Lotka et V. Volterra, l'orbite a pour équation :

$$u \ln y - v y + w \ln x - z x = \text{constante} .$$

Elle devient elliptique au voisinage de l'équilibre.

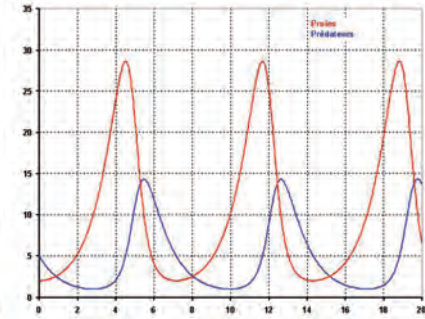


Fig. 4 :

Prédateurs et proies reportées sur le même graphe. Les cycles des deux espèces sont décalés.

$$u = 1, v = 0,1, w = 1, z = 0,2.$$

On constate alors que les populations oscillent avec le temps (Fig.1 et Fig.2) et que les deux populations évoluent de manière cyclique l'une par rapport à l'autre (Fig.3). On s'aperçoit (Fig.4) que le nombre de petits poissons augmente quand le nombre de sélaciens diminue. Cependant cette augmentation entraîne une croissance de la population de sélaciens, puisque davantage de jeunes survivent aux premières heures de vie, la nourriture étant présente.

On peut chercher un état d'équilibre où les populations des deux espèces n'évoluent pas. Pour cela, on annule les taux de variation des popula-

tions (dérivées) et on trouve aisément les populations d'équilibre :

$$x_{eq} = \frac{w}{z}, \quad y_{eq} = \frac{u}{v}. (*)$$

Cependant, comme le montre la résolution numérique du système d'équations pour un état initial général, les populations évoluent de manière cyclique autour de l'équilibre sans que ce dernier ne soit atteint. Les cycles peuvent également être mis en évidence à partir des trajectoires ou orbites (x, y) . Une trajectoire représente la projection dans le plan (x, y) de la courbe intégrale d'une EDO dans l'espace (t, x, y) . On peut les obtenir par l'élimination du temps entre les deux équations pour trouver une équation vérifiée par x et y . Les orbites sont fermées comme illustré sur la figure 3. Elles deviennent elliptiques pour des conditions initiales au voisinage de l'équilibre (fig. 5). L'effet de la pêche sur le système est représenté sur la figure 5 ; l'équilibre s'est déplacé en favorisant les proies ce qui explique la prolifération des petits poissons en période de pêche.

Par ailleurs, l'effet bénéfique de la pêche sur les proies peut être directement mis en évidence par les formules (*). En effet la pêche se traduit par l'augmentation du paramètre u (mortalité accrue des prédateurs) et une diminution de w (diminution de la natalité des proies) entraînant une augmentation des proies et une diminution des prédateurs à l'équilibre.

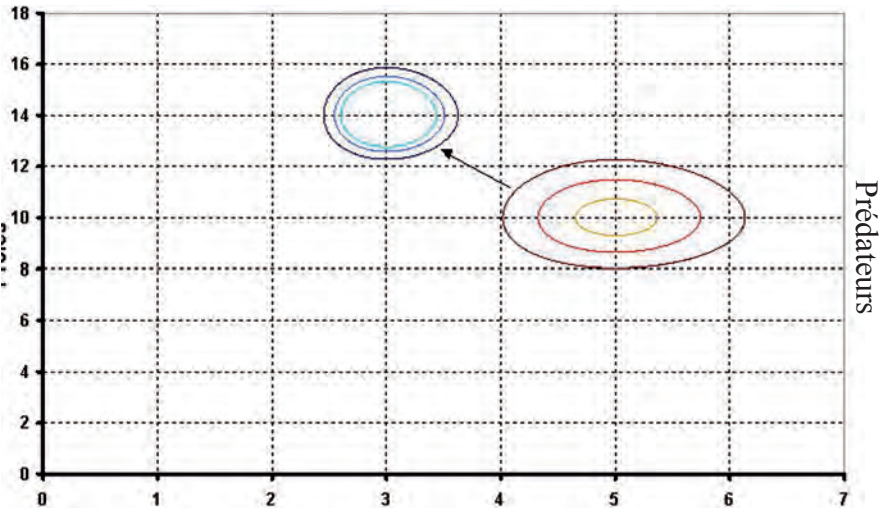


Fig. 5 : Orbites obtenues pour $u = 1, v = 0,1, w = 1, z = 0,2$ et trois conditions initiales différentes (orange, rouge et marron).

La pêche va augmenter la mortalité des prédateurs et diminuer la natalité des proies. Exemples d'orbite avec $u = 1,5, w = 0,5, v$ et z inchangés, pour les mêmes conditions initiales (courbes bleu clair à bleu foncé).

La pêche favorise le développement des proies.

Ce modèle s'est également appliqué avec succès à l'étude des populations lynx-lièvre des neiges au Canada (données recueillies pendant cent quatorze ans par la compagnie de la Baie d'Hudson).

Georgii F. Gause ainsi que Crawford S. Holling ultérieurement ont développé d'autres types de réponses fonctionnelles, introduisant la notion de satiété dans la quête de nourriture du prédateur. Ce modèle s'avère similaire en termes mathématiques à celui de Michaelis et Menten qui ont décrit ainsi la cinétique de réactions enzymatiques.

Réactions chimiques oscillantes

De nos jours, les chimistes savent que certaines réactions peuvent être oscillantes dans l'espace et dans le temps. Or, jusqu'aux années 1920, la majorité des chimistes croyaient que les systèmes fermés homogènes ne pouvaient qu'évoluer de manière continue jusqu'à un équilibre ou jusqu'à un régime stationnaire. Cette croyance a été renforcée par les succès des modèles quasi stationnaires pour décrire les intermédiaires réactionnels. La première fois que des oscillations ont été rencontrées dans des réactions chimiques, les expérimentateurs ont cru que leurs appareils étaient défectueux. La plus connue est la réaction de Belousov-Zhabotinsky. Le chimiste russe Boris P. Belousov, mélangeant cinq composés courants dans l'eau, à température ambiante, s'est aperçu, en 1950, que l'état d'équilibre n'était pas atteint directement : la solution oscillait entre deux états, avec une grande régularité. La réaction bilan est une oxydo-réduction où l'acide citrique est oxydé en dioxyde de carbone et les ions bromate sont réduits en ions bromure. S'attendant à un virage de l'indicateur à l'équivalence, Belousov a observé un changement de couleur périodique. Ceci se produit pendant près d'une centaine de cycles, jusqu'à l'épuisement d'un des réactifs. En effectuant cette réaction dans une boîte de Pétri, on peut visualiser très facilement en surface les ondes de concentration dont l'évolution est périodique. Ce résultat était tellement inattendu pour l'époque que son article a été rejeté en 1951 par le comité de lecture. Anatol Zhabotinsky a approfondi les résultats de Belousov en 1961 dans sa thèse de biophysique à l'Université de Moscou. En remplaçant l'acide citrique par l'acide malonique, il a constaté que l'amplitude des oscillations était encore plus importante.

Des oscillations dans des réactions chimiques ont pourtant été prédites bien avant 1950 par A. J. Lotka. En 1910, voulant décrire l'évolution d'espèces réactionnelles, il met au point le premier modèle de système d'équations avec réactions successives : $a \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$.

A , B , C sont des composés chimiques dilués dans un solvant dont les concentrations n_A , n_B , n_C varient au cours du temps et a est de même nature que A , mais tellement concentré que la variation relative de sa quantité h est négligeable. Une des étapes est autocatalytique, dans notre exemple

la deuxième réaction, c'est-à-dire que le catalyseur s'avère être un des produits de la réaction (B dans notre cas). Un catalyseur est une substance qui augmente ou diminue la vitesse d'une réaction chimique mais dont la concentration finale est égale à la concentration initiale. Le système d'équations donnant l'évolution des espèces est alors le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_A}{dt} = h - k_1 n_A n_B \\ \frac{dn_B}{dt} = +k_1 n_A n_B - k_2 n_B \end{array} \right.$$

Comme l'a discuté A. J. Lotka et comme l'on peut aisément le vérifier, la résolution du système, au voisinage de l'équilibre, se réduit à la résolution d'une équation différentielle du second ordre à coefficients constants

du type $\frac{d^2u}{dt^2} + b\frac{du}{dt} + c = 0$ au voisinage de l'équilibre. Quand le discriminant de l'équation caractéristique est négatif, il y a un régime d'oscillations amorties. Les oscillations permanentes ne se produisent que pour un discriminant négatif et un paramètre b nul. Cela signifie une relation précise et rigoureuse entre des grandeurs réelles qui ne sont connues qu'aux incertitudes expérimentales près. Non satisfait de cette situation improbable, A. J. Lotka a amélioré son modèle en 1920 pour prédire des oscillations soutenues. Pour cela, deux étapes autocatalytiques au lieu d'une sont introduites dans le modèle. Une notation moderne des processus successifs permet de bien comprendre ce qui se passe :

$A + B \rightarrow 2B$ premier processus autocatalytique
 $B + C \rightarrow 2C$ second processus autocatalytique
 $C \rightarrow D$

L'addition de ces trois réactions donne l'équation bilan : $A = D$. Les équations différentielles pour les concentrations des intermédiaires B et C sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_B}{dt} = +k_1 n_A n_B - k_2 n_B n_C \\ \frac{dn_C}{dt} = +k_2 n_B n_C - k_3 n_C \end{array} \right.$$

Si le composé A est sans cesse renouvelé ($n_A = a_0 = \text{Constante}$), on reconnaît alors les équations de Volterra. En l'absence d'approximations, la résolution du système d'équations aboutit alors à des concentrations oscillantes pour les intermédiaires réactionnels B et C .

Il n'existe pas de réaction chimique réelle décrite par ce mécanisme. A. J. Lotka lui-même a reconnu qu'il ne s'était inspiré d'aucune réaction. Il est tout à fait remarquable cependant qu'il ait pu prédire des oscillations sur le seul examen des équations cinétiques.

Conclusions

Des modèles matriciels ont également vu le jour (P.H. Leslie, 1945) qui permettent de prendre en compte la structuration en âges d'une population (et donc de ne pas considérer constant le taux de croissance).

D'autres champs d'application existent impliquant des systèmes d'équations différentielles : le modèle SIR (pour sujets "Sains", "Infectés", "Récupérés") par exemple a été développé en 1927 par W.O. Kermack et A.G. McKendrick pour l'étude de la propagation des épidémies. Récemment, des simulations basées sur des systèmes d'équations différentielles apportent un éclairage complémentaire aux processus se déroulant lors d'accidents vasculaires cérébraux ischémiques.

Dans la théorie moderne des oscillations, les étapes autocatalytiques sont indispensables. Les mécanismes sont complexes par rapport au modèle initial. Dans certains cas, la linéarisation des équations près d'un point d'équilibre permet de comprendre l'origine des régimes oscillatoires.

Il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit de modélisations pour rendre compte du réel.

Ces simulations (dynamique des populations, médecine, réactions autocatalytiques) nécessitent de plus, au même titre que les prévisions météorologiques, d'importants moyens informatiques, mais, citant Vito Volterra lui-même, "*...on verra se compliquer peu à peu les hypothèses de façon à se rapprocher davantage de la réalité...*".

N.C. et D.B.

Pour en savoir (un peu) plus

http://therese.eveilleau.pagesperso-orange.fr/pages/truc_mat/textes/lapins.htm

Sur la suite de Fibonacci et les petits lapins

<http://physinfo.univ-tours.fr/FraChaoLogie/LotkaVolterraHLP/LotkaVolterra.htm>

De nombreuses simulations liées au système Lotka-Volterra

<http://scienceamusante.net/wiki/index.php?title=Belousov-Zhabotinsky>

Une analogie y est faite entre les trois constituants chimiques de cette réaction étonnante et le système renards-lapins-herbe

<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/joupord.htm>

Ce site présente un historique détaillé sur les réactions oscillantes avec notamment la toute première découverte, celle de Bray-Liebafsky, en 1921

<http://hmwh.leferrand.pagesperso-orange.fr/william/TPE2003/tpe.pdf>

Un complément à Belousov-Zhabotinsky avec les mécanismes complet et simplifié de cette réaction, le dernier étant dénommé *Oregonator* par leurs auteurs R.M. Noyes, R.J. Field et E. Körös.

<http://maxima.sourceforge.net/>

Maxima : logiciel gratuit de calcul formel, avec lequel le système modèle de Volterra a été résolu et les courbes tracées.

Structure cristalline ionique, constante de Madelung et énergie réticulaire



Patrick Gredin

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée
Université Pierre et Marie Curie*

La matière est la substance qui compose les corps ayant une réalité tangible. Elle est constituée d'atomes ou de molécules qui sont des associations d'atomes. Dans notre environnement quotidien, elle se présente sous trois états principaux : sous forme gazeuse, liquide ou solide. Focalisons notre attention sur la matière solide : la majorité des solides est constituée d'un groupement d'atomes appelé *motif* qui se répète de manière ordonnée par de simples translations dans les trois directions de l'espace. On parle alors de solide cristallisé en opposition au solide amorphe pour lequel cet ordre à longue distance n'existe pas.

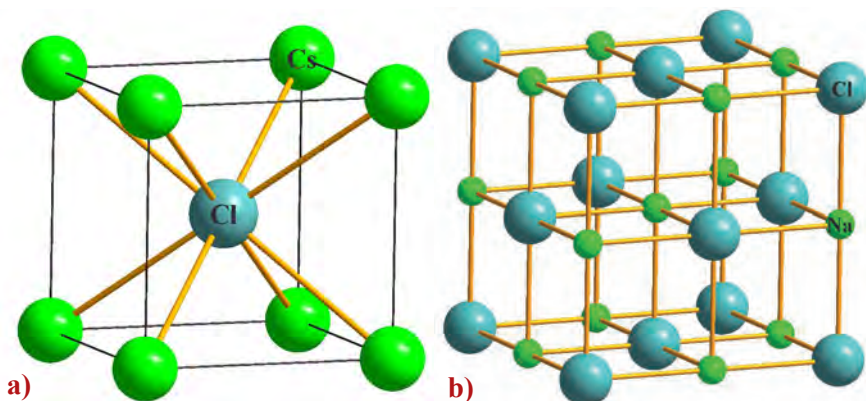
On distingue quatre types principaux de solides cristallisés : les solides moléculaires, les solides métalliques, les solides covalents et les solides ioniques. Dans les solides moléculaires, la cohésion entre les molécules est assurée par des liaisons faibles alors que pour les autres types de solides (métalliques, covalents ou ioniques) la cohésion est assurée par des liaisons fortes entre atomes.

Essayons maintenant de comprendre quelle est l'origine des liaisons fortes entre atomes. D'une manière simple, on peut dire que des liaisons fortes entre atomes font toujours intervenir des échanges d'électrons entre atomes liés. D'une certaine manière, cet échange d'électrons a pour objectif de faire tendre chaque élément vers une configuration électronique la plus stable possible c'est-à-dire celle du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique des éléments.

Intéressons-nous aux solides ioniques.

La liaison ionique est un type d'interaction électrostatique entre éléments très différents du point de vue de leurs électronégativités. L'électronégativité d'un élément est sa capacité à attirer les électrons de liaison chimique dans laquelle il est engagé avec un autre élément. L'atome de l'élément le plus électronégatif devient un anion et celui de l'élément le plus électropositif un cation. La cohésion du solide ionique est assurée par la force électrostatique entre cations de charge électrique $+$ et anions de charge électrique $-$, contrebalancée par les répulsions entre ions possédant des charges électriques de même signe mais aussi par une répul-

sion liée à la non-pénétrabilité des atomes (la distance entre cation et anion ne peut pas décroître en dessous d'une limite dépendante de la taille des atomes). L'image la plus simple que l'on puisse se faire serait de considérer les cations et les anions comme des billes chargées positivement ou négativement. On imagine bien que les premiers voisins d'un cation seront des anions et inversement. Néanmoins tout en respectant cette hypothèse, l'organisation des cations et des anions dans l'espace peut varier. Le proche environnement d'un cation peut ainsi être constitué par exemple de 4, 6 ou 8 anions.



Deux types structuraux simples adoptés par des solides ioniques de type AB (un cation - un anion). a) Structure de type chlorure de césium (CsCl). Chaque cation est entouré de 8 anions et vice-versa. b) Structure de type chlorure de sodium (NaCl). Chaque cation est entouré de 6 anions et vice-versa. Ces deux structures appartiennent au système cristallin cubique et le paramètre de maille a correspond à la longueur de l'arête du cube.

L'énergie réticulaire, un moyen pour prévoir la structure cristalline

Peut-on prévoir quel sera effectivement l'environnement des ions et donc la structure cristalline ? Un des critères possibles serait de calculer l'énergie de cohésion ou énergie réticulaire du solide ionique et de considérer que la structure cristalline correspondant à une énergie réticulaire minimale sera la plus probable. E. Madelung a proposé en 1918 un principe de calcul de cette énergie basé sur les forces électrostatiques entre ions et en utilisant un modèle de charges ponctuelles. P. P. Ewald en 1921 et H. M. Evjen en 1932 ont amélioré la méthode de calcul et c'est en 1932 que M. Born et S. Mayer ont introduit un terme de répulsion lié à la non-pénétrabilité des atomes caractérisé par un paramètre k , l'exposant de Born. Finalement, l'énergie réticulaire E_r peut s'exprimer de la manière suivante :

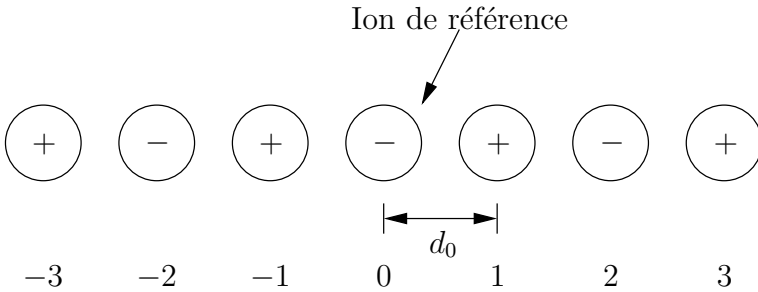
$$E_r = -\frac{e^2 N A}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{1}{k d_0}\right).$$

La charge électrique élémentaire d'un électron e , le nombre d'Avogadro N et la permittivité diélectrique du vide ϵ_0 sont des constantes. La plus courte distance cation-anion d_0 , l'exposant de Born k et la constante de Madelung conventionnelle A sont des paramètres qu'il va nous falloir estimer.

La distance d_0 peut être calculée à partir des paramètres de la maille cristalline, lesquels peuvent être obtenus par l'analyse de la diffraction des rayons X par le solide cristallisé. L'exposant de Born k peut être déduit du coefficient de compressibilité du solide. La constante de Madelung A dépend des charges portées par les ions et de leur disposition géométrique dans l'espace, c'est-à-dire du type structural du cristal considéré :

$$A = \sum_j \pm \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

avec q_i la charge de l'ion pris comme origine, q_j la charge d'un ion à une distance $r_{ij} \times d_0$ de l'ion situé à l'origine. Comme les valeurs absolues des charges et ne changent pas on imagine bien que les valeurs des termes qui composent la somme ci-dessus vont décroître. Il nous faut donc calculer la valeur A vers laquelle tend cette somme et toute l'astuce consiste à construire une suite qui converge le plus rapidement possible. Abordons ce problème par un exemple simple dans un espace unidimensionnel avec une succession alternée de charges électriques $+$ et $-$ équidistantes.



L'anion d'indice 0 est pris comme origine. La symétrie par rapport à cet anion nous permet de ne prendre en compte que les indices positifs et il suffira alors de multiplier par deux cette somme :

$$A = 2 \left(\frac{1}{r_{01}} - \frac{1}{r_{02}} + \frac{1}{r_{03}} - \dots \right) = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right).$$

On peut remarquer que la convergence de la somme est d'une lenteur désespérante. On ne se sort de ce mauvais pas que par la comparaison de

la somme avec le développement en série de :

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

dont on déduit que $A = 2 \ln(2) \approx 1,386$.

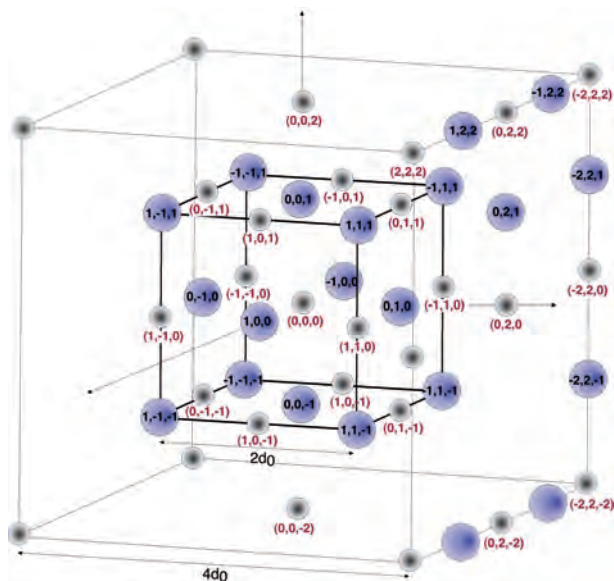
Cette difficulté se retrouve dans le cas tridimensionnel et il va falloir adopter une méthode astucieuse pour accélérer la convergence de la somme.

Le fluorure de sodium NaF, un bon exemple de solide ionique

Prenons maintenant comme exemple le fluorure de sodium NaF qui est un bon exemple de solide ionique puisqu'il associe l'élément le plus électronégatif qui soit, le fluor (F), à un élément très électropositif, le sodium (Na).

La structure cristalline de NaF comprend donc des cations Na^+ et des anions F^- . Les valeurs de charges q attribuées à Na^+ et F^- seront donc respectivement $+1$ et -1 . NaF cristallise dans le type structural NaCl et nous prenons comme origine l'ion situé au centre de la maille. La distance d_0 est reliée au paramètre de maille a par la relation $d_0 = \frac{a}{2}$.

La méthode d'Evjen, méthode de calcul qui consiste à appairer les charges en paires neutres, permet une convergence rapide de la suite.



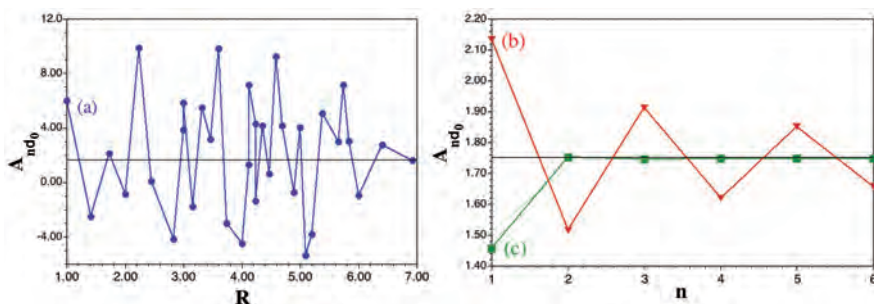
Indexation des ions dans NaF de structure type NaCl. L'origine est située sur l'ion central. Les ions du second cube d'arête $4d_0$ ne sont pas tous représentés pour plus de clarté.

A des cubes d'arêtes nd_0 sont associées des constantes

$$A_{nd_0} = \sum_j \pm C_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

avec $n = 2, 4, 6, \dots$. Les coefficients C_j assurent l'électroneutralité du cube. Ainsi un ion à l'intérieur d'un cube se verra attribuer un coefficient 1, un ion sur une face un coefficient 1/2, un ion sur une arête un coefficient 1/4 et un ion sur un sommet un coefficient 1/8.

La valeur de la constante de Madelung A est obtenue par la somme des constantes A_{nd_0} . La somme converge alors très rapidement. En utilisant trois cubes d'arête $2d_0$, $4d_0$ et $6d_0$, on obtient une valeur de 1,747 pour une valeur de constante de Madelung de l'ordre de 1,74756.



La convergence de la somme des interactions électrostatiques dépend fortement de la méthode de calcul utilisée. Exemple de NaF de structure type NaCl.

- (a) Les interactions entre tous les ions inclus dans une sphère de rayon R sont additionnées. La somme ne converge pas vers une limite lorsque l'on augmente le rayon R .
- (b) Le principe de calcul est analogue mais les volumes utilisés sont des cubes d'arêtes nd_0 . Lorsque n augmente c'est-à-dire quand le volume augmente, la somme converge vers la constante de Madelung.
- (c) Le fait de rendre électriquement neutre les cubes en attribuant des coefficients C_j aux ions en fonction de leurs positions améliore nettement la vitesse de convergence de la somme.

Il est maintenant possible de calculer l'énergie réticulaire de NaF cristallisant dans le type structural NaCl ; on obtient alors la valeur -917 kJ par mole. Telle quelle cette valeur ne signifie pas grand-chose, il faut la comparer à l'énergie réticulaire obtenue en émettant l'hypothèse que NaF peut cristalliser selon d'autres types structuraux.

Imaginons par exemple que le fluorure de sodium NaF cristallise selon le type structural CsCl. La constante de Madelung A dans ce type structural vaut 1,76267 et l'énergie réticulaire -858 kJ par mole. Si on considère le seul critère énergétique, c'est la structure cristalline qui engendre

la plus faible énergie réticulaire qui est la plus probable et c'est bien le type NaCl qui est confirmé par l'analyse par diffraction de rayons X du solide NaF.

En conclusion

Le calcul de l'énergie réticulaire est donc un outil prédictif puissant. Néanmoins, il a ses limites comme tout outil. En particulier, il ne fonctionne correctement que pour des structures cristallines très ioniques. Les charges électriques attribuées aux ions sont formelles (par exemple $1+$ pour Na et $1-$ pour F dans NaF). Il faut en effet prendre en compte la part de covalence (partage d'électrons entre atomes) de la liaison chimique entre les deux ions. De ce fait, les charges électriques peuvent être plus faibles et ce d'autant plus que la part de la covalence augmente. Dans ces conditions, la notion d'énergie réticulaire basée sur les forces électrostatiques perd de son sens.

P. G.

Pour en savoir (un peu) plus

- **J. Angenault** : *Symétrie & Structure - Cristallochimie du solide*
2001, Vuibert, pp. 289 - 380

- **C. Kittel** : *Physique de l'état solide*
1983, Dunod Université, pp. 85-92

- **N. Capron** : *Chimie des solides : Du cristal parfait au cristal réel*
http://www.chimietheorique.org/asp/..%5Cpublic%5Cfoto%5Csolid_pft-real_WinXP_NathCapron_7798.pdf

Traquer la structure d'une protéine jusque dans l'espace réciproque !



Catherine Vénien-Bryan

Responsable "Structure et dynamique des protéines"
IMPMC

Certains scientifiques cherchent à obtenir des informations sur la structure des protéines à haute résolution. L'information ainsi recueillie est primordiale pour comprendre plus finement la fonction et la façon dont ces protéines agissent et interagissent avec leur substrat à un niveau moléculaire. Pour obtenir des informations structurales au niveau atomique, la méthode traditionnelle est de cristalliser dans les trois dimensions les protéines étudiées et d'analyser le cristal par rayons X.

Les protéines membranaires, à la différence des protéines solubles, sont enfouies dans la membrane qui sépare le milieu extérieur du milieu intérieur des cellules. Ceci leur confère des propriétés particulières ; entres autres, elles sont insolubles dans un milieu aqueux, ce qui les rend très difficiles à cristalliser dans les trois dimensions. Par contre il est plus aisé de les cristalliser dans deux dimensions. Dans ce cas, les cristaux sont organisés en une seule couche cristalline contrairement aux cristaux 3D qui forment des arrangements dans les trois dimensions de l'espace. Ensuite ces cristaux 2D sont observés par microscopie électronique, cette technique est appelée la cristallographie électronique (Figure 1A et 1B).

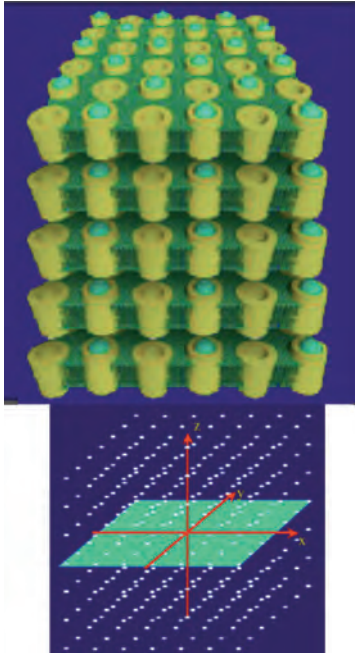
Comprenons d'abord le phénomène de diffraction

Si un faisceau parallèle d'électrons est envoyé sur un atome isolé, il y a diffusion du faisceau par l'atome. C'est-à-dire qu'après l'interaction avec l'atome, les électrons voyagent dans toutes les directions de l'espace et que, dans une direction donnée, l'amplitude du faisceau dépend de l'angle de déflexion (angle entre la direction du faisceau incident et la direction sélectionnée) et de la nature de l'élément cible. Lorsque l'on introduit un deuxième atome cible à proximité du premier, l'amplitude diffusée selon une direction de l'espace est la somme des amplitudes diffusées par chacun de ces deux atomes dans cette même direction. Si bien qu'il y a des directions dans l'espace où cette somme d'amplitudes est constructive et correspond à un renforcement d'intensités diffusées et d'autres, au contraire, où la somme est destructive et conduit à une atténuation de l'intensité.

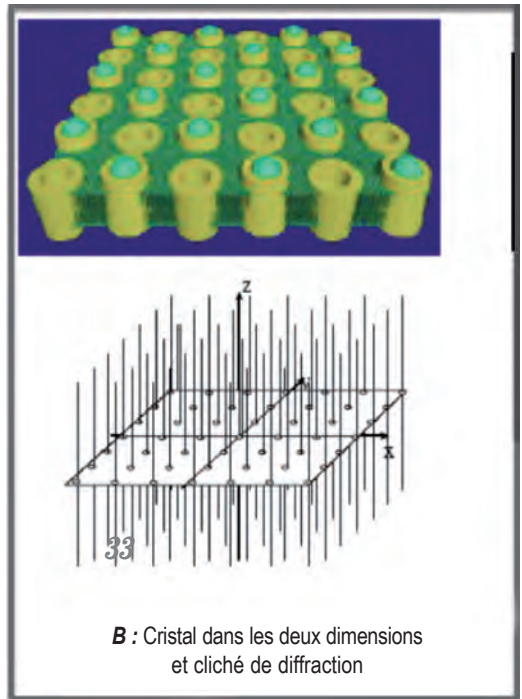
Il y a donc renforcement de l'information selon la direction du faisceau diffusé dans l'espace.

Figure 1A : Cristal 3D

Les protéines s'organisent régulièrement dans les trois dimensions de l'espace. Le cliché de diffraction de ces cristaux 3D sera composé de taches de diffraction.



A : Cristal dans les trois dimensions et cliché de diffraction



B : Cristal dans les deux dimensions et cliché de diffraction

Figure 1B: Cristal 2D

Les protéines s'organisent dans les deux dimensions et forment des plaques cristallines. Le cliché de diffraction ou transformée de Fourier à partir d'un feuillet cristallin montre des lignes ou *bâtonnets de Bragg* s'étendant perpendiculairement au plan du cristal.

(Figure inspirée de H. Stahlberg).

Si maintenant la cible n'est plus un ou deux atomes, mais une multitude d'atomes strictement organisés de façon périodique c'est-à-dire formant un cristal parfait, il ne subsiste qu'un ensemble discret de directions de

l'espace pour lesquelles l'intensité du faisceau est non nulle. La *loi de Bragg* nous rappelle en effet que, pour tout faisceau incident de longueur d'onde donnée, celui-ci est diffracté (et sera d'intensité non nulle) s'il interagit avec le cristal ou certains composés du cristal à certains angles. Ce sont les directions de diffraction. Nous avons là un phénomène d'interférences de type ondulatoire et création d'un cliché de diffraction dans l'espace réciproque (*l'espace réciproque est un espace abstrait utilisé pour caractériser certains phénomènes*).

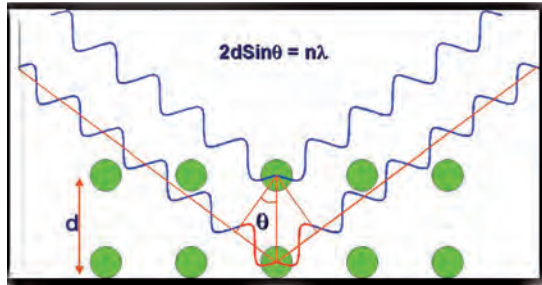


Figure 1C : La loi de Bragg.

Ce phénomène de diffraction est un moyen de filtrer les informations périodiques intrinsèques au cristal et d'ignorer les informations non périodiques. Ces informations se concrétisent par des taches de diffraction dans l'espace de Fourier ou *l'espace réciproque*. Ces taches de diffraction seront analysées et permettront de calculer par synthèse de Fourier la structure d'une unité asymétrique, la plus petite information répétée à l'infini dans le cristal.

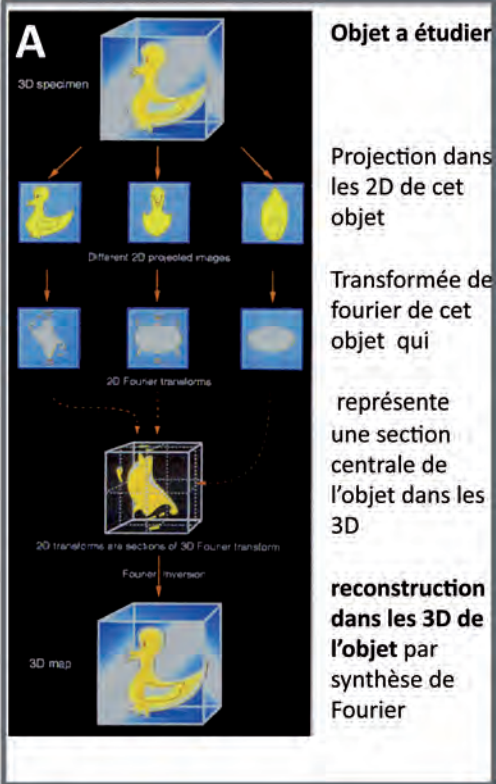
Les interactions électron-matière sont de type électrostatique. Il est aussi important de rappeler que dans un microscope électronique, les interactions entre les électrons incidents et la matière sont de type électrostatique. En effet, la cible avec laquelle interagissent les électrons est formée de noyaux chargés positivement, et d'électrons négatifs des nuages électroniques des atomes, ceux-ci engendrent un champ électrostatique local qui défléchit les trajectoires des électrons du faisceau incident. Les électrons offrent une *vue* du cristal, à travers son potentiel électrostatique qui peut être pris en première approximation comme la somme des potentiels des atomes supposés isolés.

Théorème de la section centrale

Maintenant il est indispensable d'incliner le spécimen dans le microscope afin d'obtenir des informations le long des bâtonnets de Bragg. Ici nous utilisons le *théorème de la section centrale*. En effet, selon ce théorème, la transformée de Fourier d'une projection dans les deux dimensions d'un objet représente une section centrale de la transformée de Fourier de l'objet. Plus on aura d'informations à différents angles, plus nous aurons

de sections centrales qui viendront remplir peu à peu l'espace de Fourier et nous aurons des indications fines quant à la structure de notre protéine. Il est donc important de prendre le plus possible d'images à différents plans d'inclinaison.

Figure 2 : Théorème de la section centrale.



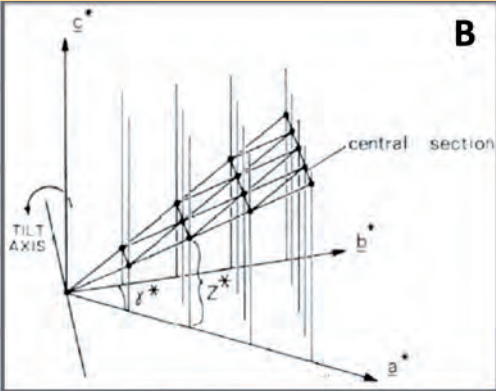
A : Description du traitement d'images.

L'objet est ici un canard qui pourrait être représentatif d'une protéine dans un cristal 2D.

Puis sont représentées quelques projections issues de vues différentes de l'objet enregistrées à différentes inclinaisons dans le microscope.

Chaque transformée de Fourier de ces vues représente une section centrale de la transformée de Fourier de l'objet 3D.

En combinant toutes les sections centrales, on arrive à recalculer la structure 3D de l'objet.



B : Représentation de la section centrale dans l'espace de Fourier.

Diagramme représentant la transformée de Fourier d'un cristal 2D, ce sont les lignes ou bâtonnets vus figure 1B.

Chaque micrographie contient une image d'un cristal 2D qui quand elle subit une transformée de Fourier donne les valeurs d'amplitude et de phase aux points d'intersection entre les bâtonnets et la section centrale.

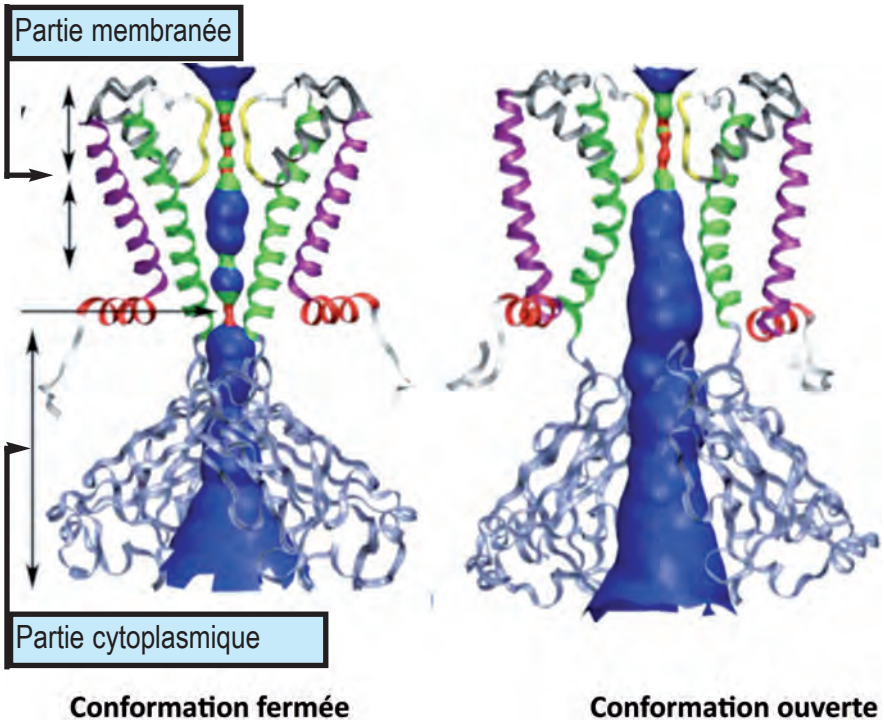


Figure 3 :
 Changements conformationnels d'un canal à potassium
 étudié par cristallographie électronique.

Les canaux à potassium et Kir

La plupart des processus biologiques fondamentaux dans le corps humain sont contrôlés par des signaux électriques : battement du cœur, propagation d'un signal neuromusculaire, la pensée... Ces signaux sont générés par des canaux ioniques qui agissent comme des nano-interrupteurs qui contrôlent le mouvement sélectif des ions comme le K^+ et le Na^+ . Un grand nombre de maladies génétiques sont le résultat du fonctionnement défectueux de canaux ioniques. Les canaux à K^+ rectification entrante (Kir) sont exprimés dans presque toutes les cellules du corps et sont spécifiques du potassium.

Lorsque le cristal 2D de protéine n'est pas parfait (ce qui hélas est souvent le cas : soit parce qu'il est trop petit, soit parce que les protéines sont mal organisées dans le cristal, ou que celui-ci est déformé ou que parfois, les cristaux 2D ne sont pas monocouches, mais multicouches (allant jusqu'à cinq couches cristallines superposées)), alors les clichés de diffraction deviennent très compliqués, voire impossible à étudier. Afin de restaurer l'image de l'objet la plus proche possible de la réalité, malgré les problèmes liés à un échantillon de mauvaise qualité, des traitements d'images adaptés nous permettent d'exploiter ces données : filtrage des images dans l'espace de Fourier, correction des cristaux déformés dans l'espace réel. Il est cependant encore difficile d'interpréter les clichés de diffraction de multi-couches de cristaux 2D inclinés dans le microscope.

L'étude par microscopie électronique et traitement d'images de cristaux 2D d'une protéine membranaire, un canal à potassium, *Kir channel*, a permis à l'équipe "Structure et dynamique des protéines" de calculer une structure à moyenne résolution d'un canal à potassium dans l'état ouvert et de proposer un modèle d'ouverture du canal (Voir ci-dessous réf. Kuo AL, Domene C, Johnson LN, Doyle DA, Vénien-Bryan C).

Ce travail est toujours d'actualité, en effet l'obtention de cristaux 2D de meilleure qualité que les précédents nous permet de poursuivre ces études afin d'obtenir des informations structurales à plus haute résolution.

C. V-B

Pour en savoir (un peu) plus

André Marion *Introduction aux techniques de traitement d'images*
Edition Eyrolles 1987

Kuo AL, Domene C, Johnson LN, Doyle DA, Vénien-Bryan C: *Two different conformational states of the KirBac3.1 potassium channel revealed by electron crystallography.*
Structure 2005, 13:1463-1472

Catherine Vénien-Bryan dernières recherches sur le canal à potassium KirBac3.1 :
<http://www.cnrs.fr/insb/recherche/parutions/articles2010/c-venien.htm>

La croissance des nanoparticules d'argiles : un défi pour la simulation numérique



Claudine Noguera

CNRS-UPMC Institut des Nanosciences de Paris

Les argiles sont des matériaux ubiquistes sur Terre, qui ont été utilisés par les hommes depuis la nuit des temps. En minéralogie, le terme argile désigne des minéraux de la famille des phyllo-silicates, c'est-à-dire à structure lamellaire (Figure 1).

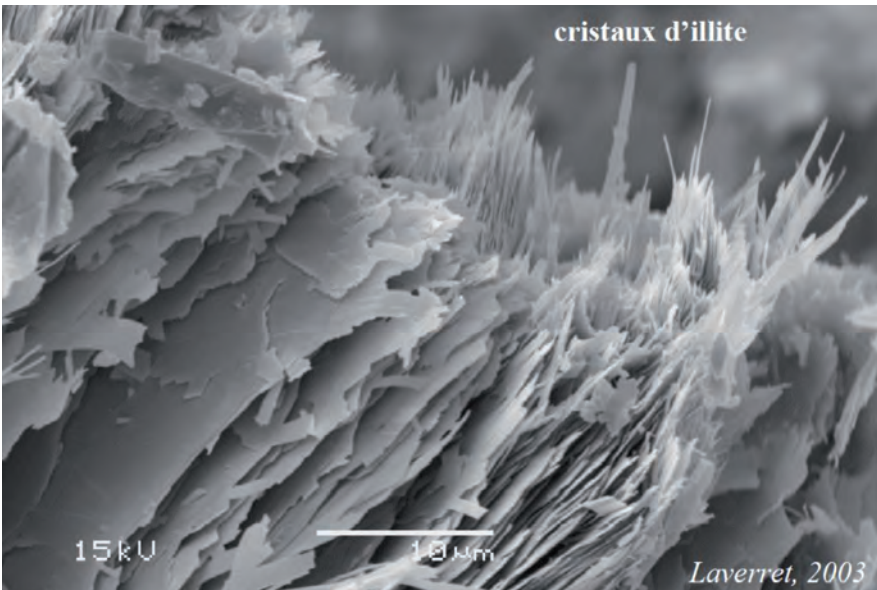


Figure 1 :

Image de microscopie électronique de feuillets d'illite.
Les illites appartiennent à la famille des minéraux argileux.

(autorisation de E. Laverret, thèse de l'Université de Poitiers, 2002)

Les argiles se forment dans le milieu naturel, lorsque les eaux de pluie ou d'infiltration, en dissolvant les roches qu'elles traversent, s'enrichissent tellement d'éléments, tels le silicium ou l'aluminium, qu'elles deviennent sursaturées (Figure 2).

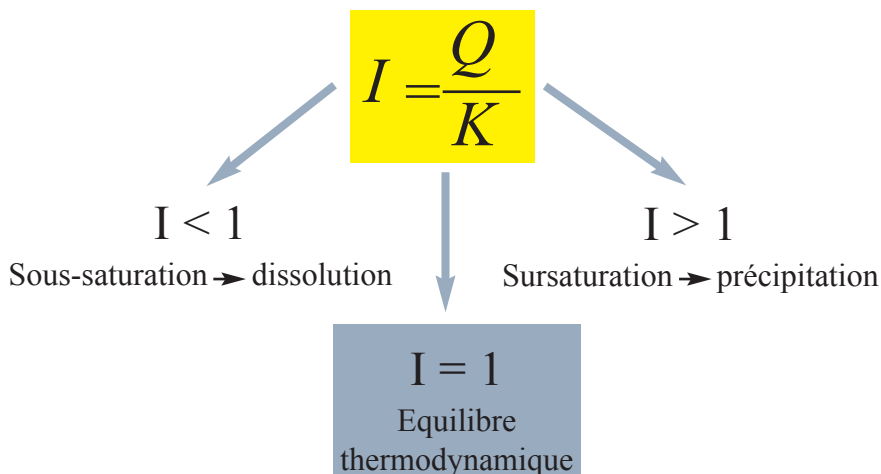


Figure 2 :

Définition de l'état de saturation I d'une solution aqueuse.
 I est le rapport entre le contenu réel (Q) en ions de la solution et celui (K) qu'elle aurait si elle était en équilibre avec le minéral considéré.
 Selon sa valeur, des phénomènes de précipitation ou de dissolution peuvent se produire.

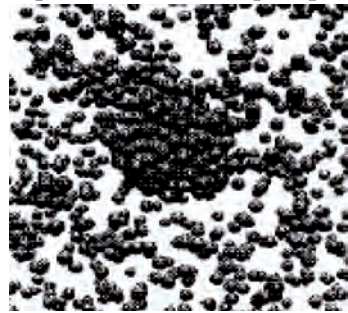
La particularité des argiles est d'exister sous forme de micro-particules, nanométriques dans le sens de l'épaisseur, et (sub)-microniques dans leurs dimensions latérales, ce qui explique toutes les propriétés de malléabilité qu'on leur connaît. Néanmoins, cette limitation en taille reste un mystère, car dans les conditions de formation qui prévalent à la surface de la Terre, d'autres phases minérales telles que des oxydes, des hydroxydes, des carbonates, etc, ne la présentent pas. Pouvoir rendre compte de cet effet est un défi pour les théoriciens, puisque d'une part ces "petites" particules sont trop grandes et complexes pour pouvoir être simulées dans une approche atomistique, et, d'autre part, il est probable qu'elles ne sont jamais à l'équilibre thermodynamique.

Les concepts de croissance cristalline, transcrits par le biais d'équations maîtresses, peuvent être utilisés pour modéliser la formation des particules d'argile en solution [1-3]. Très qualitativement, on distingue deux étapes : celle de nucléation dans laquelle la phase solide apparaît sous la forme de tout petits germes, et la phase de croissance. Ces deux étapes ont un effet en retour sur la solution aqueuse car elles consomment des ions contenus dans cette dernière. La sursaturation de la solution baisse donc au fil du temps jusqu'à revenir théoriquement à la valeur 1 qui caractérise l'équilibre thermodynamique avec la phase solide. Mais pour que celle-ci soit dans son état d'énergie minimale, il faut de plus que l'énergie de surface

de l'ensemble des particules formées soit minimale (énergie qui rend compte de la rupture de liaisons chimiques à la surface). Pour un matériau isotrope, cela signifierait une seule grosse particule sphérique et pour les argiles, une seule grosse particule en forme de plaquette. *Dans tous les cas, si l'équilibre thermodynamique était atteint, de "grosses" particules devraient se former.*

Or ce n'est pas le cas pour les minéraux argileux. Que se passe-t-il donc dans le milieu naturel ? Plusieurs hypothèses ont été avancées. La première suggère que l'espace disponible pour la croissance des particules est le facteur limitant. Effectivement, on trouve des particules argileuses dans les pores des roches, là où la circulation lente des fluides a pu entraîner la dissolution de la roche-mère et la précipitation de l'argile. Mais bien souvent, les particules sont plus petites que les pores, et même dans des conditions moins confinées, les minéraux argileux restent de taille micrométrique. La considération du nombre d'ions disponibles dans la solution aqueuse ne suffit pas non plus à comprendre la limitation en taille. *Il faut donc admettre qu'un autre processus empêche le retour à l'équilibre thermodynamique. Quel peut-il être ?*

Une hypothèse [4] est que la croissance des particules soit bloquée par tous les défauts qui se créent lors de l'agrégation des ions provenant de la solution. Pour un minéral plus simple, tel que l'or, les atomes diffusent dans la solution puis à la surface de la particule avant de s'intégrer dans le réseau cristallin (Figure 3). En général ils ont un nombre important de sites d'attachement possibles compatibles avec la cristallinité de la particule.



Agrégation d'atomes dans une solution sursaturée.

La variété des formes de croissance est infinie.

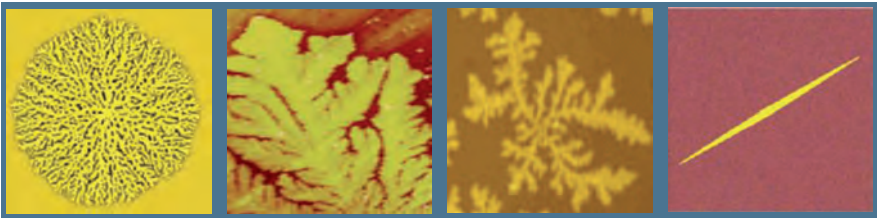


Figure 3 :

Visualisation de la formation d'une phase solide dans une solution sursaturée.
Les images montrent la variété de formes de croissance qui peuvent se rencontrer dans diverses conditions de formation.

En revanche, l'édifice cristallin d'un argile est complexe (Figure 4), et sa composition chimique est hautement variable : de multiples substitutions, induites par l'interaction avec les fluides du milieu naturel, au moment de leur formation ou plus tard, peuvent se produire dans le squelette ou dans l'espace entre les feuillets. La "construction" des particules à partir des ions d'une solution aqueuse obéit donc à des règles contraignantes et de multiples raisons peuvent expliquer qu'un ou plusieurs ions se placent en des sites qui ne respectent pas le réseau cristallin. *Lorsque ces défauts se multiplient, il peut devenir plus avantageux de nucléer de nouvelles particules, même si cela coûte de l'énergie de surface, plutôt que de faire croître les particules défectueuses existantes.*

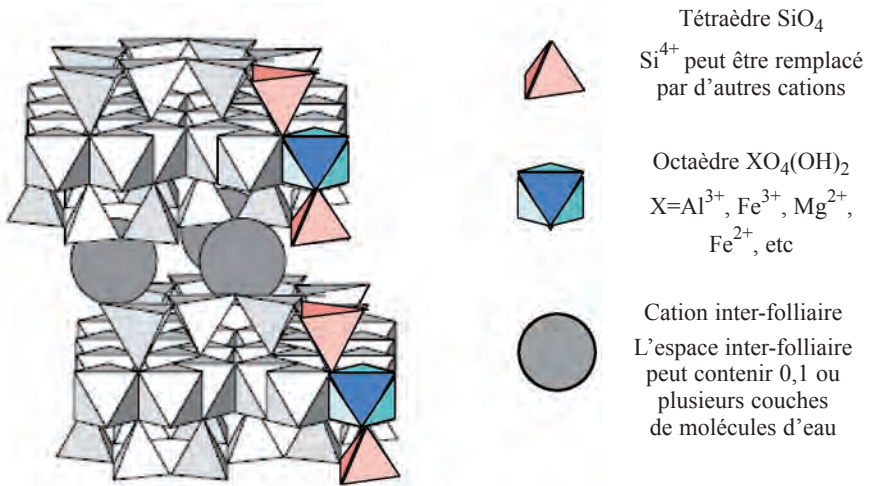


Figure 4 :
 Représentation schématique de la structure de deux feuillets d'illite, constitués de l'empilement de couches tétraédriques (entités SiO_4) et octaédriques (entités $\text{XO}_4(\text{OH})_2$), et de cations intercalés dans l'espace inter-foliaire.

Tout ce raisonnement reste au stade d'hypothèses à valider, mais ce n'est pas une tâche aisée. En effet, s'il est vrai que les défauts structuraux jouent un rôle prépondérant, des simulations à l'échelle atomistique deviennent indispensables. Or la structure des argiles met en jeu des liaisons chimiques de nature diverse : covalentes pour Si-O et O-H, ioniques en raison des charges élevées portées par la majorité des ions, ainsi que les liaisons hydrogène qui régulent l'interaction avec l'eau de la solution et les interactions entre feuillets. Des modèles atomistiques (principalement

électrostatiques) [5] existent pour décrire la phase solide macroscopique, voire certaines surfaces parfaites, mais aucune étude systématique recensant les différents types de défauts possibles et leur énergétique n'a été réalisée jusqu'à présent. En outre, il resterait à prouver, et la dynamique moléculaire serait un bon outil pour cela, qu'effectivement la vitesse de croissance diminue quand le nombre de défauts croît mais, pour cela, la prise en compte du milieu liquide serait nécessaire. C'est là qu'un travail pluridisciplinaire, à la frontière entre physique, géochimie et mathématiques appliquées, pourrait trouver sa raison d'être, incluant le développement d'algorithmes d'optimisation puissants et l'utilisation de super-calculateurs de dernière génération.

La compréhension de la croissance des argiles, matériaux millénaires s'il en est, reste un défi pour les chercheurs d'aujourd'hui.

C. N.

* *Phyllos en grec signifie feuillets*

Pour en savoir (un peu) plus

[1] **C. Noguera, B. Fritz, A. Clément, A. Baronnet** : *J. Cryst. Growth* 297, 180 (2006) ; *ibid* 297, 187 (2006)

[2] **B. Fritz and C. Noguera**, in *Thermodynamics and kinetics of water-rock interactions*, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol 70, chapitre 8, pages 371-410 (Series Editor J. J. Rosso) ISSN 1529-6466.

[3] **B. Fritz, A. Clément, Y. Amal, C. Noguera**, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1340-1358 (2009)

[5] **P. Geysmans and C. Noguera**, *J. Materials Chemistry* 19, 7807-7821 (2009)

[4] **A. Meunier**, *Clay Minerals* 41, 551-566 (2006)

Des nanoparticules d'or pour optimiser nos ordinateurs, utopie ou réalité ?



Olivier Pluchery

*enseignant-chercheur
INSP*

Diminuer la consommation d'énergie de nos ordinateurs implique la conception de condensateurs si petits que l'on touche au domaine de l'électronique à une seule charge, basée sur les phénomènes de Coulomb. Des effets qui pourraient être optimisés par des nanoparticules d'or.

Miniaturiser au maximum les systèmes d'information

Afin de minimiser la consommation des ordinateurs et limiter leur échauffement, les scientifiques songent à la miniaturisation ultime : notamment en codant les bits d'information avec une seule charge élémentaire, c'est-à-dire un seul électron. Cela nécessite de concevoir un condensateur si petit qu'il ne puisse stocker qu'une ou deux charges. Utopie ? Des concepts ont donné naissance à l'électronique à une seule charge et ont été étudiés dès la fin des années 1980 (1). Il était question de prédire théoriquement quelle serait la caractéristique courant-tension¹ d'un *condensateur ultra compact*.

Les échelles impliquées dans ces phénomènes sont si petites que les grandeurs physiques deviennent discrètes, c'est-à-dire non continues, on découvre alors des comportements inédits, relevant des nanosciences. Dans le cas de ces condensateurs ultra compacts, le courant électrique évolue par paliers et cela donne lieu à ce que l'on appelle *les escaliers de Coulomb*. Chaque palier correspond à un nombre fini et très faible d'électrons. Si l'on parvient à contrôler ce nombre d'électrons, on peut l'utiliser pour coder de l'information sous forme binaire comme cela est fait dans les ordinateurs, mais avec des tailles nanométriques.

¹**Caractéristique courant-tension** : le fonctionnement de tout composant électrique simple (comme un dipôle électrique) peut être complètement décrit par la mesure du courant électrique en fonction de la tension qu'on applique à ses bornes. Dans le cas du dipôle électrique le plus simple, une résistance, cette caractéristique courant-tension est simplement une droite passant par l'origine.

La théorie *orthodoxe* des escaliers de Coulomb

Il faut détailler ces effets qui mêlent comportement quantique des électrons, forces électrostatiques de répulsion et agitation thermique au sein des matériaux. Imaginons une sphère métallique conductrice de très petite taille appelée *l'île*, que l'on place entre deux conducteurs plans A et B à une distance si petite que les électrons peuvent passer du conducteur A ou B vers l'île par *effet tunnel*². Si l'on impose une différence de potentiel $V_{AB} > 0$ entre les deux plaques A et B, les électrons vont avoir tendance à passer de B vers A via l'île (voir figure 1). Mais ce passage est régi par la physique quantique et a donc un caractère probabiliste. La probabilité de transfert d'un électron de B vers l'île est bien inférieure à 1, donc cet événement arrive de manière saccadée.

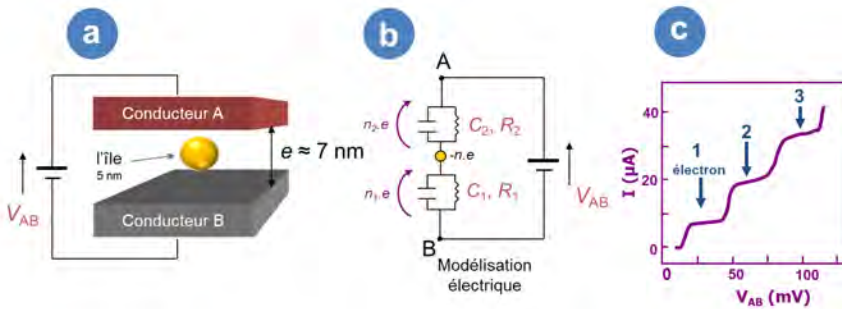


Figure 1.

Modèle pour réaliser un dispositif qui illustre le phénomène électrique des **escaliers de Coulomb** (a) : une nanoparticule métallique appelée *l'île*, est placée entre deux conducteurs de manière à ce que les électrons du conducteur B puissent passer vers l'île par effet tunnel. Le circuit électrique équivalent (b) est composé de deux condensateurs ultra compacts associés en série via deux résistances tunnel R_1 et R_2 . Dans le cas où $R_1 \ll R_2$, et si l'on applique une tension $V_{AB} > 0$, un électron passe facilement par effet tunnel du conducteur B à l'île et il y reste bloqué.

L'ajout d'un second électron exige que la polarisation V_{AB} soit augmentée d'une quantité $\Delta V = e/C_2$. De cette manière on parvient à imposer le nombre d'électrons présent dans la sphère métallique. En (c), la caractéristique prédite illustre clairement la présence d'un électron, puis deux puis trois dans l'île à mesure que la tension V_{AB} est augmentée.

Paramètres de cette simulation : $C_1 \ll C_2$ et $R_1 \ll R_2$. Les marches ont un écart donné par $\Delta V = e/C_2 = 32\text{mV}$ et une hauteur $e\Delta I = e/R_2 / (C_1 + C_2) = 10,7 \mu\text{A}$. Les paramètres de la simulation sont : $R_1 = 25 \Omega$; $R_2 = 2500 \Omega$; $C_1 = 0,001 \text{ fF}$ (1×10^{-18} farad), $C_2 = 0,005 \text{ fF}$ et $T = 10\text{K}$.

²**Effet tunnel** : l'effet tunnel est décrit par la physique quantique qui s'intéresse aux phénomènes nanométrique et il désigne la propriété que possède un électron de traverser une barrière de potentiel, c'est-à-dire de passer d'un conducteur A à un conducteur B même quand son énergie est inférieure à la hauteur de la barrière. En physique classique, c'est-à-dire aux échelles macroscopiques, un tel effet tunnel est impossible.

A cela il faut ajouter deux autres effets : celui de la répulsion coulombienne entre deux électrons et celui de la température. L'île peut être vue comme un condensateur ultra compact de capacité C . Pour ajouter une charge élémentaire, notée e , à ce condensateur, il faut fournir une énergie qui s'écrit $E_c = e^2/2C$. Cette énergie est à comparer à l'énergie thermique kT qui mesure l'agitation à laquelle est soumise toute particule. Du fait de cette agitation thermique l'électron a tendance à sauter hors de l'île ou à y revenir de manière aléatoire. Si $kT > E_c$ alors l'agitation domine et les transferts aléatoires d'électrons depuis et vers l'île sont incessants si bien que le nombre d'électrons qui y sont stockés fluctue continuellement. Le courant électrique résultant obéit alors à une loi d'ohm très usuelle. Par contre si $kT < E_c$ alors un électron piégé dans l'île ne s'en échappe pas spontanément. Et en augmentant progressivement V_{AB} on peut garder prisonnier un électron, puis deux, puis trois, etc. Le comportement n'est plus ohmique mais la caractéristique courant-tension prend une forme d'escaliers où chaque marche correspond à un électron supplémentaire comme cela apparaît dans la figure 1-c. Un tel comportement électrique peut être assez bien décrit par la théorie appelée *théorie orthodoxe*. Ces prédictions théoriques sont très excitantes car elles donnent accès à des comportements quantiques via des mesures électriques très "conventionnelles", avec un voltmètre et un ampèremètre.

Quelle est la taille de l'île pour que ces phénomènes apparaissent ? Un modèle simple basé sur le calcul de la capacité d'une sphère montre que cette dernière doit avoir un diamètre de l'ordre de 5 nm pour que les escaliers de Coulomb soient observables à température ambiante.

Du modèle à l'expérience

Comme beaucoup de modèles, celui-ci présente la beauté de sa simplicité : une sphère métallique entre deux conducteurs permet de filtrer goutte à goutte les électrons... Mais de la théorie à la réalisation expérimentale, le pas n'est pas aisé à franchir car il faut atteindre des miniaturisations ultimes. Les prouesses de la lithographie ont permis de mesurer expérimentalement ces phénomènes de Coulomb. Par exemple en 2008, des chercheurs ont réussi à mettre au point une architecture très ingénieuse pour observer des escaliers de Coulomb (2). Sur un substrat de silicium, les chercheurs ont dégagé par attaque chimique un petit pilier rectangulaire au sein duquel est intercalée une couche isolante. Cela constitue deux électrodes (la source et le drain) isolées électriquement (voir figure 2) comme l'étaient les plaques A et B du modèle théorique décrit dans la figure 1. Ensuite ils ont déposé quelques nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre qui viennent se fixer spécifiquement sur cette tranche isolante car ces dernières ont une affinité chimique particulière pour cette zone du

dispositif. Et en appliquant une tension entre la source et le drain, ils ont observé une caractéristique courant-tension comme celle prédite précédemment. Ils ont même réussi une prouesse supplémentaire en connectant les nanoparticules d'or à une troisième électrode, que l'on appelle la grille. En polarisant la grille, ils ont observés un décalage global des escaliers de Coulomb et c'est un prototype de transistor à un seul électron !

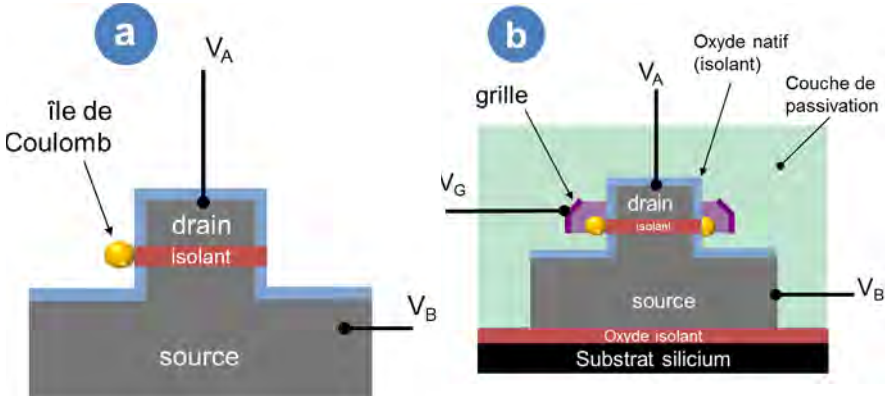


Figure 2.

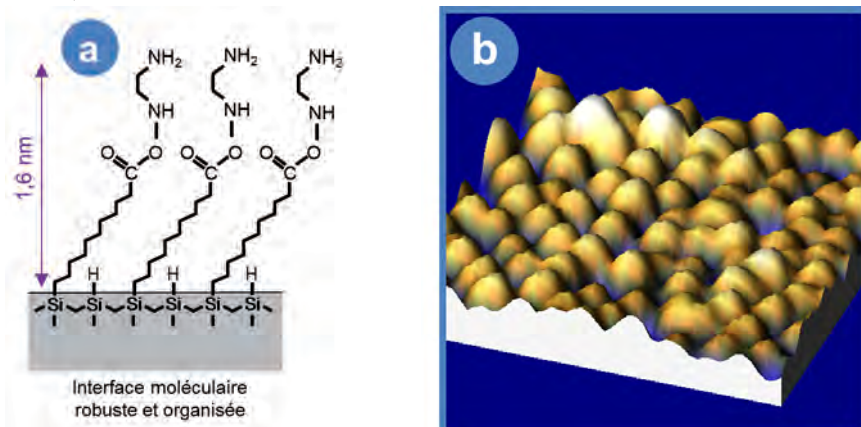
- (a) Réalisation d'un dispositif présentant une caractéristique I-V en escaliers de Coulomb. Quand on impose une tension V_{AB} positive les électrons tentent de passer de la source au drain via l'île de Coulomb constituée d'une nanoparticule d'or de 10 nm de diamètre.
- (b) Développement du dispositif précédent pour réaliser un transistor à un seul électron en ajoutant une électrode supplémentaire appelée la grille.

Auto-organisation, la chimie à la rescousse

Cependant de telles architectures sont très délicates à fabriquer. Elles fournissent une démonstration probante des effets de Coulomb mais il paraît difficile d'envisager une production à grande échelle avec suffisamment de fiabilité.

Une autre voie se profile néanmoins, qui s'appuie sur l'auto-organisation et une très bonne maîtrise de la chimie de surface du silicium. Un dispositif tel que celui décrit dans la figure 1, se modélise par quatre composants : deux résistances tunnel et deux capacités ultra compactes. L'apparition des effets de Coulomb recherchés est conditionnée par le contrôle de la valeur de ces quatre composants. Les résistances tunnel dépendent de la distance entre la nanoparticule et le substrat, et la valeur des capacités dépend de la taille de la nanoparticule. Il faut donc imaginer des processus chimiques qui permettent de fabriquer des couches isolantes sur le silicium reproductibles à la fraction de nanomètre près. L'oxyde de silicium utilisé dans la technologie des transistors actuelle produit des couches isolantes trop instables. D'où l'idée de s'appuyer sur des réactions chimiques très finement contrôlées pour déposer une couche moléculaire

isolante sur le silicium(3). De l'hydrogène a d'abord été greffé sur une surface de silicium Si(111) par des procédés de chimie aqueuse, puis substitué par une molécule constituée d'une longue chaîne carbonée dans des conditions très bien contrôlées (suppression totale de toute trace de vapeur d'eau).



Le succès d'un tel greffage s'appuie sur une très bonne connaissance de la chimie de la surface du silicium : un atome d'hydrogène sur deux a été spontanément substitué par la molécule organique constituée d'une chaîne de onze atomes de carbone via une réaction d'hydrosilylation. Cette interface a été ensuite modifiée chimiquement par estérification pour la rendre capable de fixer des nanoparticules d'or, toujours sans altérer la qualité de l'interface. La figure ci-dessus présente une telle surface, partiellement couverte par des nanoparticules d'or. La chaîne moléculaire assure un écartement homogène de 1,6 nm des nanoparticules d'or vis-à-vis du substrat de silicium. Un tel dépôt d'une couche compacte de nanoparticules d'or ouvre une nouvelle voie pour réaliser des dispositifs pour l'électronique à une seule charge.

O. P.

Pour en savoir (un peu) plus

- (1) K Mullen, E Benjacob, RC Jaklevic, Z Schuss : *I-V Characteristics of Coupled Ultrasmall-Capacitance Normal Tunnel-Junctions*. Phys. Rev. B 37 (1988) 98-105.
- (2) V Ray, R Subramanian, P Bhadrachalam, Liang-Chieh Ma, C-U Kim, SJ Koh : *CMOS-compatible fabrication of room temperature single-electron devices*. Nature Nanotechnology 3 (2008) 603-08.
- (3) D Aureau, Y Varin, K Roodenko, O Seitz, O Pluchery, YJ Chabal : *Controlled deposition of gold nanoparticles on well-defined organic monolayer grafted on silicon*. The Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 14180-86.

L'Analyse en Composantes Principales, technique fondatrice de la Chimiométrie



Christophe Cordella

*UMR1145 INRA, AgroParisTech,
Laboratoire de Chimie Analytique, 75005 PARIS*

L'Analyse en Composantes Principales est une des techniques fondatrices de la chimiométrie particulièrement adaptée à l'étude du comportement des huiles au chauffage.

La Chimiométrie en quelques mots

La chimiométrie est une discipline associant initialement analyse de données et chimie analytique. Elle rassemble et développe un ensemble d'outils mathématiques utilisés pour extraire de l'information structurée et interprétable à partir de données chimiques. Le terme *chimiométrie* vient de l'anglais *chemometrics* et a été inventé il y a près de quarante ans, en 1971, par Svante Wold.

Plusieurs outils très répandus de la chimiométrie tirent leurs origines du domaine de la biométrie avec les travaux de Karl Pearson en 1901 et de l'économie avec ceux de Harold Hotelling. Aujourd'hui, les outils de la chimiométrie intéressent l'ensemble des applications de la chimie, mais aussi de la physique, des sciences de la vie, de l'économie, de la sociologie, des méthodes statistiques et de l'informatique.

En instrumentation, la chimiométrie consiste à **modéliser** les variations d'un certain nombre de variables dont l'obtention est délicate (nécessitant une analyse chimique par exemple) en fonction d'autres variables mesurables "plus facilement" afin de pouvoir se passer ultérieurement de la mesure des premières.

On distingue trois opérations ou catégories d'actions applicables aux données :

- La **description** et la **classification**, étapes importantes dans la visualisation des données, l'exploration des propriétés caractéristiques de l'ensemble de données étudié et la classification des objets qui le composent. La description est une étape primordiale qui permet la mise en évidence des relations entre les variables mesurées (covariation ou corrélation, normalité, anomalie statistique *outlier* (*se dit d'une mesure très à l'écart des autres*)). L'analyse en composantes principales se range dans cette catégorie d'outils.

- L'**étalonnage** en laboratoire (ou **modélisation**) où toutes les mesures de variables doivent être réalisées et où le modèle (ou “prédicteur”) est calculé.
- La **prévision**, utilisation courante “sur le terrain”, où seules les variables plus facilement accessibles sont mesurées, les autres étant calculées à l'aide du modèle.

Il faut ajouter une étape de **validation des modèles**.

L'Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'ACP fait partie du groupe des méthodes descriptives multidimensionnelles appelées méthodes factorielles (descriptives, non supervisées), elle constitue un domaine important de la Chimométrie. Ces méthodes sont apparues au début du XX^e siècle, dans les années 1930, et ont été surtout développées en France dans les années 1960, en particulier par Jean-Paul Benzécri qui a beaucoup exploité les aspects géométriques et les représentations graphiques. Dans la mesure où ce sont des méthodes descriptives, elles ne s'appuient pas sur un modèle probabiliste, mais sur un modèle géométrique. L'ACP propose des représentations géométriques de ces objets et de ces variables organisées sous forme d'un tableau rectangulaire de données comportant les valeurs de p variables quantitatives pour n objets (termes également rencontrés : unités, individus ou observations). Les représentations des objets permettent de voir s'il existe une structure, non connue *a priori*, sur cet ensemble d'objets. De façon analogue, les représentations des variables permettent d'étudier les structures de liaisons linéaires sur l'ensemble des variables considérées.

Pour les variables, on cherchera quelles sont celles qui présentent une corrélation positive plus ou moins forte, et celles qui, au contraire, sont corrélées négativement.

D'un point de vue géométrique, l'ACP recherche les directions de l'espace selon lesquelles les individus sont les plus dispersés, en supposant que ces directions sont les plus intéressantes. Après avoir trouvé une direction, on cherche la suivante avec la contrainte supplémentaire qu'elle soit orthogonale aux précédentes. De cette façon, une fois ces directions déterminées, elle produit n nouveaux axes orthogonaux nommés “composantes principales” ou CP qui sont des combinaisons linéaires des variables initiales. L'ACP est très utile lorsqu'il s'agit de compresser l'information contenue dans un grand nombre de variables, N , car les n premiers axes ($n \ll N$) contiennent souvent la plus grande partie de la variabilité, et, on l'espère, de l'information intéressante.

Enfin, comme pour toute méthode descriptive, réaliser une ACP n'est pas une fin en soi. Elle servira à mieux connaître les données sur lesquelles on travaille, à détecter d'éventuelles valeurs suspectes, et aidera à for-

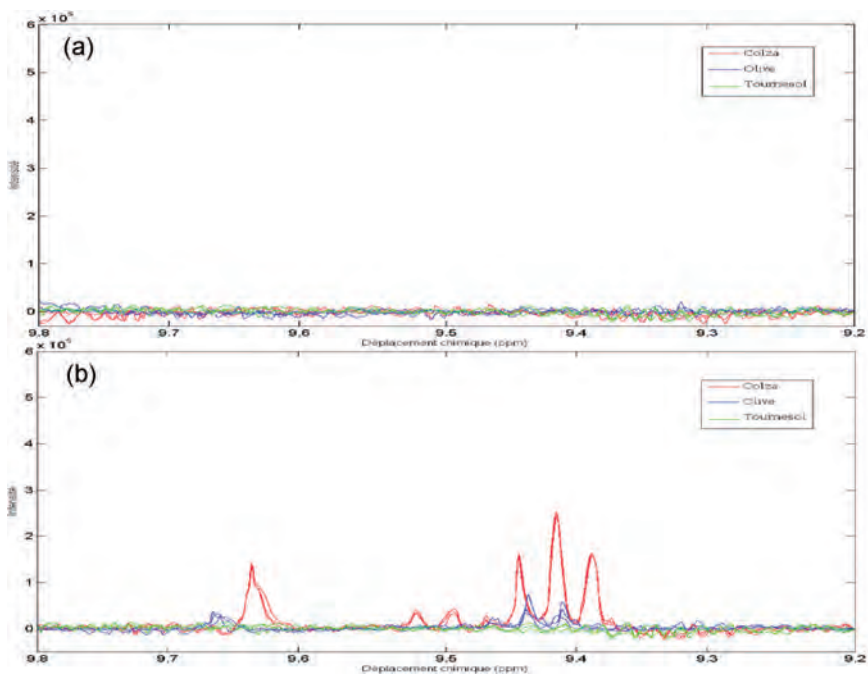
muler des hypothèses qu'il faudra étudier à l'aide de modèles et d'études statistiques inférentielles.

L'ACP pour étudier et comparer l'effet du chauffage d'huiles

Trois types d'huiles (colza, tournesol, olive) sont chauffées selon un protocole consistant à prélever toujours la même quantité d'huile et à la chauffer dans une étuve thermostatée à 170°C, 190°C et 210 °C pendant 0, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min.

Les résultats de l'analyse en composantes principales nous permettent de visualiser l'effet du chauffage en fonction du temps sur la qualité globale des huiles, c'est-à-dire indirectement sur la composition chimique des huiles. Les transformations chimiques se produisant au cours du temps sous l'effet de la température modifient l'intensité et la position des pics sur les spectres RMN du proton. Ces changements chimiques se traduisent par des positions relatives (coordonnées factorielles) différentes des échantillons sur les plans définis par les premières composantes principales.

Sur la figure 1, nous présentons dans un premier temps les spectres RMN-1H des trois huiles chauffées à 190 °C pendant une durée variable, ceci afin de montrer leur comportement vis-à-vis de la chaleur et de mettre en évidence l'effet du chauffage sur les modifications chimiques au sein de l'huile au cours du temps.



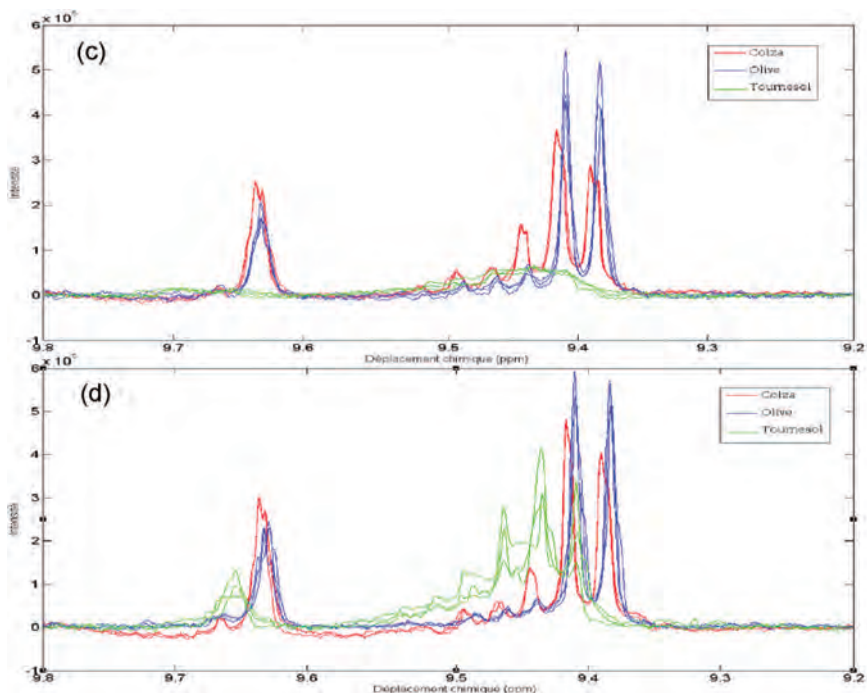


Figure 1
 Spectres RMN du proton des huiles
 (colza en rouge, olive en bleu, tournesol en vert
 (a) froides,
 (b) chauffées 30 min à 190 °C,
 (c) 120 min à 190 °C,
 (d) 180 min à 190 °C.

L'évolution des spectres de RMN du proton des huiles de colza, tournesol et olive, pour la région comprise entre 9,2 à 9,8 ppm correspond au déplacement chimique des aldéhydes. On constate qu'au cours du temps apparaît une quantité d'aldéhyde plus ou moins importante et plus ou moins rapide selon la nature de l'huile. Ces aldéhydes proviennent des réactions d'oxydation des acides gras insaturés naturels.

L'Analyse en Composantes Principales de ces spectres permet de dresser des cartes factorielles. Leur interprétation se fait de la même façon quelle que soit l'huile mais l'effet obtenu diffère d'une huile à l'autre car la répartition des points représentant les échantillons n'est pas identique d'une carte factorielle à l'autre. La figure (2) présente les résultats de l'ACP sur l'huile de colza chauffée à température fixe (190 °C) pendant une durée variable (de 30 à 180 min), et sur cette même huile chauffée à

différentes températures pendant une durée fixe (180 min). On peut visualiser sur le plan formé par les axes CP1 et CP2, le “chemin thermique” suivi par l’huile au cours du chauffage.

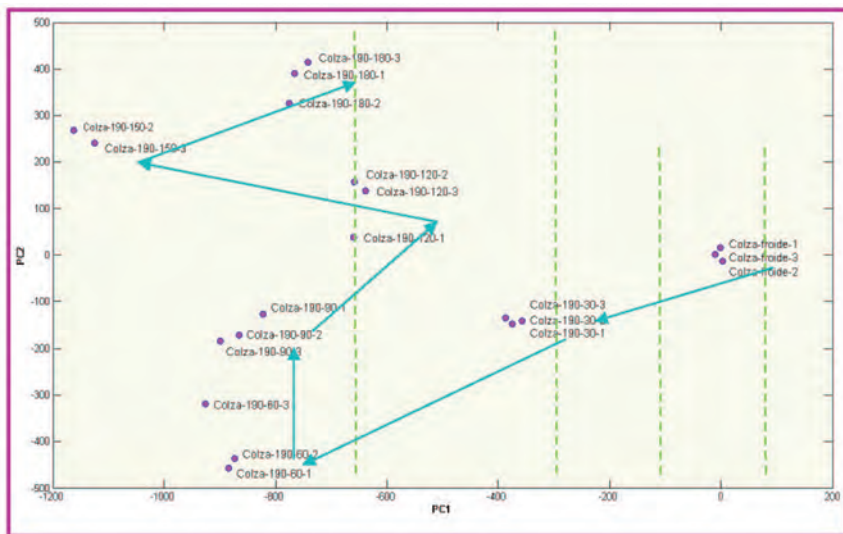


Figure 2

Carte factorielle (plan CP1 x CP2) des échantillons formée par les deux premières composantes principales. Huile : colza ; chauffage : 190 °C ; temps = 30 à 180 min.

Ce chemin virtuel rend compte des différences chimiques entre les échantillons d’huile chauffés à 190 °C pendant différentes durées. On voit nettement la différence entre tous les triplets de points, ces derniers étant des répétitions de la même mesure, c’est-à-dire des répétitions de l’acquisition RMN-1H pour chaque échantillon d’huile. On en déduit que chaque température de chauffage engendre des réactions chimiques qui ne sont pas toutes identiques soit d’un point de vue réactionnel, soit d’un point de vue cinétique. On constate que les triplets de points sont bien séparés et donc que les composés chimiques qui caractérisent ces échantillons ne sont pas en quantité égale et en partie sans doute de nature et/ou de structure différente.

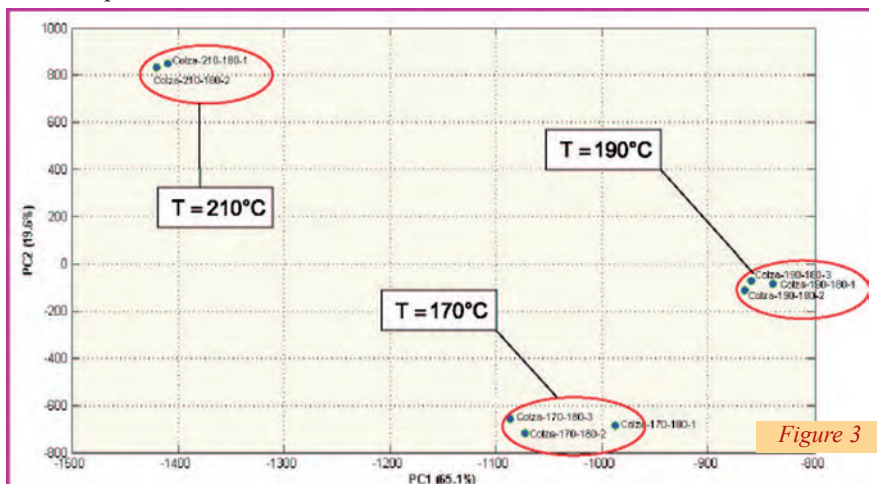
De manière générale, sur une carte factorielle, la proximité des groupes d’échantillons indique une ressemblance chimique, l’éloignement est signe de différences.

En résumé, nous visualisons grâce à l’ACP qu’à 190 °C, les échantillons se rangent en cinq groupes chimiques, voir tableau suivant :

Groupe	Echantillons	Durée de chauffage (minutes)	Composante(s) principale(s) utiles(s) à la séparation
Gr1	Colza-froide Colza-190-30	0 ; 30	CP1
Gr2	Colza-190-60 Colza 190-90	60 ; 90	CP1 + CP2
Gr3	Colza-190-120	120	CP2
Gr4	Colza-190-150	150	CP1 + CP2
Gr5	Colza-190-180	180	CP2

Interprétation des cartes factorielles : scores et loadings

La figure 3 montre le résultat d'une ACP sur les données enregistrées à trois températures de chauffage différentes. L'effet "température" est ainsi mis en évidence. Comme précédemment, la représentation en cartes factorielles constitue une aide à l'interprétation chimique des transformations dont l'huile a été le siège durant ce chauffage. Un résultat similaire est obtenu pour les autres huiles. La carte factorielle synthétise les informations contenues dans les spectres RMN et prend en compte les proportions entre les aires des pics enregistrés. L'interprétation quantitative d'un spectre reste difficile visuellement surtout dans le cas d'une substance naturelle telle que l'huile.



La figure 4 montre effectivement que le chauffage provoque d'importantes modifications chimiques dont la conséquence est l'apparition d'un ou plusieurs composés aldéhydiques pour lesquels l'aire des pics varie notablement. Les transformations sont détectables à l'œil mais leur ampleur ne se mesure pas aisément à partir des spectres. La valeur des coordonnées factorielles de chaque échantillon sur une composante principale donnée en fonction du numéro de l'échantillon dans la matrice est nommée *scores*. Ces *scores* traduisent l'importance des changements chimiques opérés dans les groupes échantillons en matérialisant graphiquement les distances qui séparent ces différents groupes.

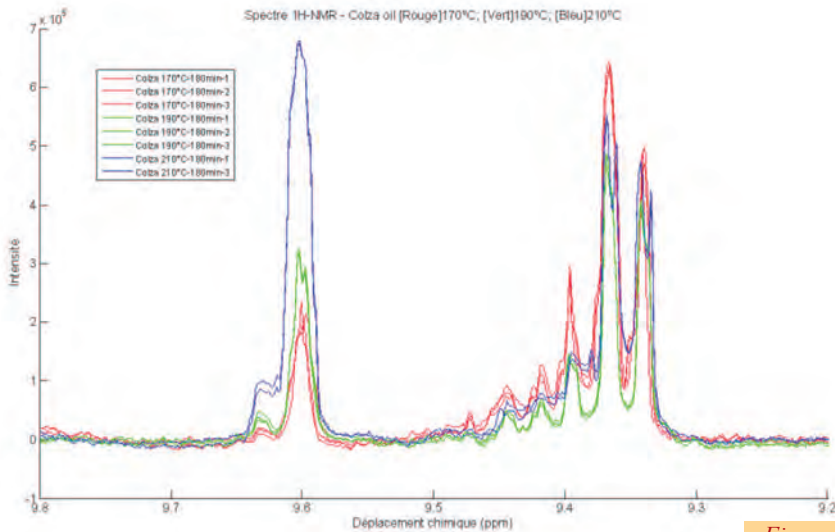


Figure 4

Cette représentation met parfois en évidence un lien particulier entre la composante principale et une des conditions analytiques. Tel est le cas de l'axe CP2 corrélé avec la température ainsi que l'illustre la figure 5a. On y constate aisément que les coordonnées des échantillons sur cet axe augmentent avec la valeur de la température de chauffage.

Il est vrai que l'on s'attendrait à avoir un ordre d'arrangement logique

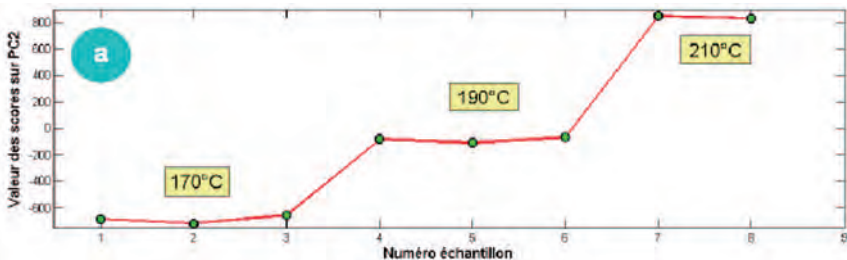


Figure 5a

en fonction de la température sur CP1, car, dans le calcul de l'ACP, cette composante présente toujours le pourcentage de variance le plus élevé. Or, on voit ici que ce n'est pas le cas. Les échantillons chauffés à 170 °C se trouvent situés entre ceux chauffés respectivement à 190 °C (à droite) et à 210 °C (à gauche) le long de CP1. Ceci est dû à la présence des pics entre 9,3 et 9,5 ppm dont l'évolution ne suit pas l'augmentation de la température. Ces pics ont un poids dans le calcul de l'ACP plus important que les pics situés entre 9,5 et 9,7 ppm. C'est la raison pour laquelle on observe leur évolution sur CP1, et l'évolution des pics situés vers 9,5 et 9,7 se retrouve quant à elle sur la seconde composante (CP2).

Une interprétation complète des résultats de l'ACP implique toujours une lecture de l'importance des variables ou “contributions factorielles” dans la construction des composantes principales. Ces contributions factorielles donnent lieu à un graphe appelé *loadings* (figure 5b). Il précise quelles sont les sources de variation qui caractérisent le plus fidèlement les échantillons. Dans le cas de données spectrales, les *loadings* montrent, par exemple, quelles sont les bandes d'absorption ou les pics de RMN (intensité et déplacements chimiques) qui évoluent le plus pour un échantillon ou un groupe d'échantillons donné.

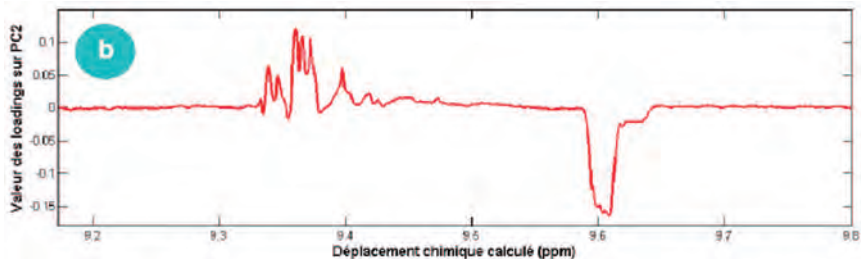


Figure 5b

La figure 5b indique que les pics situés vers 9,6 ppm ont une contribution négative sur la composante CP1 des *loadings*. Tandis que les pics situés entre 9,3 et 9,4 ppm ont des valeurs positives sur ce même axe. Pour comprendre ce que cela signifie, il faut regarder conjointement les scores sur la même composante (figure 5a). On comprend rapidement que les échantillons chauffés à 170 °C sont caractérisés principalement (rarement à 100%) par l'évolution du massif aldéhydique vers 9,6 ppm car le signe des *scores* est le même que celui des *loadings* indiquant une évolution simultanée et dans le même sens. De la même manière, les échantillons chauffés à 210 °C sont fortement corrélés avec l'évolution des pics situés entre 9,3 et 9,5 ppm.

Les *scores* sur PC2 indiquent un comportement intermédiaire des échantillons chauffés à 190 °C. Pour ces derniers, il est plus difficile de connaître les contributions de chaque massif de pics aldéhydiques sur le spectre RMN car l'évolution simultanée des deux types de protons intervient en proportions équivalentes sur CP2 dans la caractérisation de ces échantillons.

En conclusion

L'application de l'ACP à des données issues de l'analyse d'huiles alimentaires par résonance magnétique nucléaire du proton permet une interprétation plus facile et plus riche de l'impact du procédé thermique utilisé qu'une simple intégration des pics RMN 1H enregistrés. Sa capacité à traiter des données multivariées telles que des spectres entiers fait de l'ACP une technique puissante et universelle aboutissant à des sorties graphiques d'une grande simplicité.

De nombreuses techniques s'appuient sur l'ACP, souvent comme étape préliminaire visant à compresser les données. Elle est souvent un point de départ dans l'analyse des données et constitue un outil exploratoire efficace.

C. C.

Pour en savoir (un peu) plus

- Beebe K.R., Pell R.J., Seasholtz M.B., *Chemometrics: a Practical Guide*, Wiley, 1998.
- Gemperline P., *Practical Guide to Chemometrics*, 2nd ed., CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- Bertrand D., Dufour E., *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*, 2e ed., Tec & Doc, 2005.
- Goupy J., *La chimométrie*, Annales des falsifications, de l'Expertise Chimique et Toxicologiques, 2009, 971, p. 41.



SOMMAIRE

Préface	page 1
Le cristal, joyau de la nature, chef-d'oeuvre du chimiste	page 3
Cristallographie et Polyèdres :de R.J. Haüy à E.S. Fédorov	page 12
Histoire et destinée du tableau de Mendeleïev	page 18
Chimie Interstellaire	page 28
Contrôler les molécules	page 35
Fractales en Génie Chimique : de biologie en technologie chimique et énergétique	page 40
De l'importance des équations différentielles, du système proies-prédateurs, au médical et à l'autocatalyse chimique	page 47
Structure cristalline ionique, constante de Madelung et énergie réticulaire	page 54
Traquer la structure d'une protéine jusque dans l'espace réciproque !	page 60
La croissance des nanoparticules d'argiles : un défi pour la simulation numérique	page 66
Des nanoparticules d'or pour optimiser nos ordinateurs, utopie ou réalité ?	page 71
L'Analyse en Composantes Principales, technique fondatrice de la Chimiométrie	page 76

*Cette brochure a été réalisée par
le
Comité International des Jeux Mathématiques
sous la direction de sa Présidente*

Marie José Pestel

avec le soutien

de la Mairie de Paris et du Festival Sciences sur Seine, de l'Année Internationale de la Chimie, de l'INRIA, du CNRS, de la Région Ile de France, de l'Université Pierre et Marie Curie, de la Fondation Sciences Mathématiques de Paris, de la Société Mathématique de France, de la Société Mathématique Appliquée et Industrielle, de la Société Française de Statistiques et de l'association Femme & Maths.

Elle réunit les signatures de

Gérard Ferey
Jean-Claude Boulliard et Michel Quarton
Jean-Jacques Dupas
Françoise Montigny-Rannou
James Lequeux
Gabriel Turinici
Marc-Olivier Coppens
Nathalie Capron et Dalil Brouri
Patrick Gredin
Catherine Vénien-Bryan
Claudine Noguera
Olivier Pluchery
Christophe Cordella

Que ces auteurs soient ici remerciés
pour leur patience, leur gentillesse et leur disponibilité

CIJM

8 rue Bouilloux-Lafont

75015 Paris

tél : 01 40 37 08 95

www.cijm.org

Réalisation

Patrick Arrivetz et Laurent Demonnet



Le Centre national de la recherche scientifique

Organisme de recherche de référence en Europe et dans le monde, **le Centre national de la recherche scientifique (CNRS)** a pour mission première l'accroissement des connaissances, en s'appuyant sur tous les champs disciplinaires. Le CNRS, organisé en 10 instituts se projette dans une stratégie à long terme en misant sur l'interdisciplinarité, les grands équipements et un partenariat renforcé avec les universités.

Le CNRS, une pépinière de talents

Des chercheurs éminents ont travaillé, à un moment ou à un autre de leur carrière, dans des laboratoires du CNRS : avec 16 lauréats du prix Nobel et 11 de la Médaille Fields (Cédric Villani en 2010), le CNRS a une longue tradition d'excellence. Le CNRS remet chaque année sa Médaille d'Or, récompense scientifique prestigieuse (Gérard Férey en 2010).

Le CNRS, moteur de l'innovation, partenaire du rayonnement industriel

Le CNRS a remis en 2011 la première Médaille de l'innovation. Valorisés par près de 5000 brevets et 600 entreprises innovantes créées, les laboratoires du CNRS confèrent une utilité sociale et une valeur économique à des travaux menés dans toutes les disciplines.

Le CNRS, un organisme à vocation internationale

Dans les laboratoires du CNRS, 5000 chercheurs étrangers sont accueillis chaque année. Le CNRS compte 85 accords de coopération avec 60 pays, 343 programmes internationaux de coopération scientifique, 114 laboratoires européens et internationaux associés et 93 groupements de recherche européens et internationaux. Pour développer ce formidable réseau, le CNRS dispose de représentations permanentes à l'étranger : Bruxelles, Johannesburg, Moscou, Pékin, Santiago du Chili, Tokyo, Washington, Hanoï, Malte, Pretoria, New Delhi, Rio de Janeiro.

Le CNRS en dialogue permanent avec le public

Parce que dans la société du XXI^e siècle les sciences et techniques nous entourent et semblent façonner notre monde, le CNRS organise régulièrement des débats, des rencontres entre les chercheurs et différents publics (jeunes, décideurs, ...), des expositions, ... Il publie un journal et produit des ressources documentaires accessibles au public : images, films, dossiers multimédias (www.cnrs.fr).

Quelques chiffres :

Plus de 34 000 personnes

11 450 chercheurs

Plus de 1200 unités de recherche et de service.

Quelques dates à retenir :

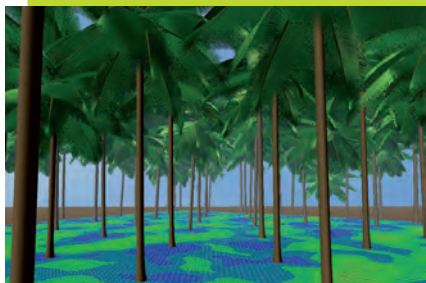
Fête de la science : du 12 au 16 octobre 2011, voir la liste des manifestations sur www.cnrs.fr/fetedelascience/

Exposition « la matière dans tous ses états », jardins du Trocadéro : du 19 au 30 octobre 2011

Rencontres CNRS Jeunes « Sciences et Citoyens », du 4 au 6 novembre 2011 au Futuroscope de Poitiers



L'**INRIA** est un établissement public de recherche entièrement dédié aux sciences informatiques et aux mathématiques. Depuis plus de 40 ans, il accompagne les mutations économiques et sociales liées à la diffusion des technologies numériques.



Modéliser

Programmer



Interagir



Communiquer

SCIENTES
SUR SEINE
2011

MAIRIE DE PARIS



île de France



femmes
mathématiques



CIJM

8 rue Bouilloux-lafont
75015 Paris
tel : 01 40 37 08 95

www.cijm.org