

# l'actualité chimique

---

17-21  
SEPTEMBRE  
**SFC**  
84  
**NANCY**



Décembre 1984

éditée par  
la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle

# Les structures de la Société Française de Chimie

Le premier trimestre a vu la nomination et l'organisation des structures opérationnelles qui concrétisent désormais la réunion de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Physique au sein de la Société Française de Chimie.

Le Conseil d'Administration a été constitué début février avec la composition suivante :

## 12 Membres élus

MM. Blanc J. H., Directeur des recherches chimiques du Groupe Elf Aquitaine.  
Bonnier E., Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble.  
Fréjacques C., Président du Conseil d'Administration du CNRS.  
Lavalou M., Conseiller de la Direction Générale de Rhône-Poulenc.  
Martel J., Directeur des recherches chimiques du Groupe Roussel Uclaf.  
artinet P., Directeur Général adjoint de la Société Chimique de la Grande Paroisse.  
Mavel G., Directeur Général de l'IRCHA.  
Ourisson G., Professeur (chimie organique) à l'Université de Strasbourg.  
Rouxel J., Professeur (chimie des matériaux) à l'Université de Nantes.  
Sajus L., Directeur Général de la Cie Française d'Études et de Construction (Technip).  
Villermaux J., Professeur (génie chimique) à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (Nancy).  
Weill G., Professeur (physicochimie des polymères) à l'Université de Strasbourg.

## 4 Représentants de la Société Chimique de France :

MM. Metzger J., Président  
Chérest M., Secrétaire Général  
Poirier P., Trésorier  
Fillet P.

## 4 Représentants de la Société de Chimie Physique :

MM. Rigny P., Président  
Oudar J., Président sortant  
Troyanowsky C., Secrétaire Général  
Georgoulis C., Trésorier

## 4 Présidents de Sections Régionales :

MM. Potier A., Section Méditerranéenne internationale (SCP)  
Pham Van Huong : Section Aquitaine  
Chézeau J. M. : Section. Alsace-Mulhouse  
Sinay P. : Section Centre.

## 7 Présidents des Divisions spécialisées :

MM. Arnaud P. : Division Enseignement de la chimie  
Fauvarque F. : Division Chimie analytique et chimie des solutions  
Grandjean D. : Division Chimie de coordination

Gravelle P. C. : Division Catalyse  
Normant J. F., Division Chimie organique  
Rivail J. L. : Division Chimie physique  
Rouxel J. : Division Chimie du solide et métallurgie

\* \*

Le Conseil, réuni le 22 février, a désigné son Bureau comme suit :

Président : M. M. C. Fréjacques  
Vice-Président : M. J. Metzger  
Secrétaire Général : M. P. Fillet  
Trésorier : P. Poirier

## Ont été en outre chargés de mission :

MM. Troyanowsky C., Chargé de l'animation scientifique;  
Chérest M., Délégué aux publications de la Société Française de Chimie.

\* \*

La Société Française de Chimie comprend désormais :

## 7 Divisions spécialisées :

Division Enseignement de la Chimie : M. P. Arnaud  
Division Chimie analytique et chimie des solutions : M. F. Fauvarque  
Division Chimie de coordination : M. D. Grandjean  
Division Chimie organique : M. J. F. Normant  
Division Chimie physique : M. J. L. Rivail  
Division Chimie du Solide et métallurgie : M. J. Rouxel  
Division Catalyse : P. C. Gravelle

## 18 Sections régionales :

Section Alpes : Président : M. M. Renaud  
Section Alsace-Mulhouse : Président : M. J. M. Chézeau  
Section Alsace-Strasbourg : Président : M. M. Gross  
Section Aquitaine : Président : M. P. V. Huong  
Section Auvergne : Président : M. J. Couquelet  
Section Bourgogne-Franche-Comté : Président : M. J. F. Robert  
Section Bretagne-Pays de Loire : Président : M. G. Sturtz  
Section Champagne-Ardennes : Président : M. J. P. Pete  
Section Centre : Président : M. P. Sinay  
Section Languedoc-Roussillon : M. L. Cot  
Section Lorraine : Président : M. A. Pentenero  
Section Midi-Pyrénées : Président : M. M. Comtat  
Section Nord-Pas-de-Calais : M. H. Scartazzini  
Section Normandie (Basse)-Sarthe : Président : M. Y. Mollier  
Section Normandie (Haute) : Président : M. E. Sélégnay  
Section Poitou-Charente-Limousin-Touraine : Président : M. A. Cointot  
Section Provence-Alpes-Côte d'Azur : Président : M. H. Tachoire  
Section Rhône : Président : M. J. Chambion



# l'actualité chimique

## Directeur de la publication

**Jacques Metzger**

Vice-Président de la S.F.C.

## Comité de rédaction

**Président : Marcel Bohy**

**Pierre Fillet**

Secrétaire général de la S.F.C.

**Robert Guillet**

Délégué général de la S.C.I.

**Marc Chérest**

Délégué aux publications (S.F.C.)

**Paul Arnaud**

Université Grenoble 1

**Roland Audebert**

E.S.P.C.I. (Paris)

**Jean-Pierre Billon**

Rhône-Poulenc (Vitry-sur-Seine)

**Alain Derôme**

Union des Industries Chimiques (Paris)

**Roland Gauguin**

**Jean-Paul Guetté**

C.N.A.M. (Paris)

**Pierre Leprince**

I.F.P. (Rueil-Malmaison)

**Georges Maire,**

**Robert Mas**

Administrateur S.C.I.

**André Picot**

I.C.S.N. (Gif-sur-Yvette)

**Clément Troyanowsky**

E.S.P.C.I.

**Roger Viovy**

E.N.S. (Saint-Cloud)

---

## Rédacteur en chef

**Thérèse Chaudron (S.C.I.)**

---

## Rédaction

**Secrétaire : Mme de Stœcklin**

**Rédactrice : Maryse Damiens**

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 325.20.78

---

## Publicité

**Chef de publicité : G. Perreau**

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 325.20.78

---

## Abonnements 1984

(10 numéros)

**Membres de la S.F.C. et de la S.C.I.**

Les Membres des deux Sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 340 F (T.T.C.) à cette revue.

### Non-membres

France ..... } 541 F (T.T.C.)

Europe, Afrique du Nord ..... } 541 F (T.T.C.)

Autres pays (envoi par avion) ..... 650 F

**Chèques au nom de la S.F.C., C.C.P.**

**7078-60 U Paris**

---

## Changement d'adresse

Joindre la somme de 10 F

---

## Prix du numéro 70 F

En vente uniquement aux Sièges de la S.F.C. et de la S.C.I.





**UNE HAUTE TECHNICITÉ  
A PORTÉE DE MAIN**

## ***Fournitures pour la chromatographie***

- **micro-seringues**
  - **colonnes capillaires**
  - **bagues hautes températures**  
pur graphite ou « graphite Vespel »
  - **injecteurs « UNIJECTOR »**  
utilisations multiples - 4 types interchangeables  
en quelques minutes (Split - GROB TYPE/Splitless -  
SGE Splitless - Concentrator/Headspace)
  - **injecteurs on-column**
  - **accessoires divers**
- 
- **LIVRAISON RAPIDE SUR STOCK**
  - **DOCUMENTATIONS DÉTAILLÉES  
SUR DEMANDE**

### **SCIENTIFIC GLASS ENGINEERING**

10, rue Henri-Janin  
94190 VILLENEUVE-SAINT-GEORGES  
Tél. : (1) 382.29.43 - Télex 901201F

### **SOPARES** sarl

51 bis, rue Raymond-Lefèvre  
94250 GENTILLY  
Tél. : (1) 580.44.01 - Télex 270601



---

<b>SFC 84</b>	7	
<b>Allocutions</b>	9	<ul style="list-style-type: none"><li>• de M. C. Fréjacques,</li><li>• de M. H. Curien, Ministre de la Recherche et de la Technologie,</li><li>• de M. J. Metzger</li></ul>
<b>Conférences</b>	15	<ul style="list-style-type: none"><li>• Matériaux pour l'enregistrement de l'information, par J. Bourdon</li><li>30 • Développements récents de la chimie du bois, par D. Gagnaire</li><li>35 • Les réacteurs de l'industrie chimique : importance, conception et extrapolation, par G.-F. Froment</li><li>45 • Comportement des systèmes chimiques loin de l'équilibre, par Ch. Vidal</li><li>51 • Percolation et transport dans les milieux hétérogènes, par E. Guyon</li><li>55 • Chimie des composés en C<sub>1</sub> : l'importance du méthanol, par I. Tkatchenko</li><li>64 • L'enseignement de la chimie dans les Écoles d'Ingénieurs (ENSI). Une expérience à Bordeaux, par J. Jousot-Dubien</li><li>67 • Les relations Universités-Industries : vers une nouvelle alliance, par C. Euvrard</li></ul>
<b>Table ronde</b>	71	
<b>Colloques</b>	78	
<b>Bombannes-Tutzing</b>	94	Réunions internationales de chimie physique en 1984 à Bombannes et Tutzing
<b>Appareils</b>	97	
<b>Informations</b>	103	<ul style="list-style-type: none"><li>• Formation des ingénieurs par la recherche</li><li>• Premier Colloque du CNIC sur l'information en chimie</li></ul>
<b>Communiqués</b>	109	Erratum : 50 ans de radioactivité artificielle
<b>La page du CNRS</b>	113	
<hr/>		
<b>FFC</b>		
<b>Société Française de Chimie</b>	115	<ul style="list-style-type: none"><li>• Division Chimie physique : Journées de chimie physique 1985, du 20 au 22 mai 1985, à Paris</li><li>• Division de l'Enseignement : Deuxièmes Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie, les 24, 25 et 26 avril 1985, à Biviers. Fiche de pré-inscription</li><li>• Divisions Chimie de coordination et Chimie physique : Atelier de photochimie et de photophysique, réunion des 20, 21 et 22 mars 1985, à Paris</li><li>• Section Régionale : Section Auvergne</li></ul>
<b>GAMS</b>	119	<ul style="list-style-type: none"><li>• Réunion du Groupe régional GAMS Sud-Ouest, le 22 janvier 1985, à Toulouse</li><li>• Réunion du Groupe régional GAMS Est le 31 janvier 1985, à Nancy</li><li>• Réunion de la Commission « Spectrométrie atomique » du jeudi 10 janvier 1985, à Paris</li><li>• Réunion de la Commission « Spectrométrie de masse » du jeudi 7 mars 1985, à Grenoble</li><li>• Mesucora 85, du 2 au 6 décembre 1985, à Paris</li></ul>
<b>Société de Chimie Industrielle</b>	120	<ul style="list-style-type: none"><li>• 5<sup>e</sup> Symposium international sur la prévention des pertes et la promotion de la sécurité dans les industries de transformation, 15-19 septembre 1985, à Cannes</li><li>• Stages du CPT</li><li>• Sommaire de la revue <i>Analisis</i></li></ul>

---

# LE ZEEMAN 3030 DE PERKIN-ELMER

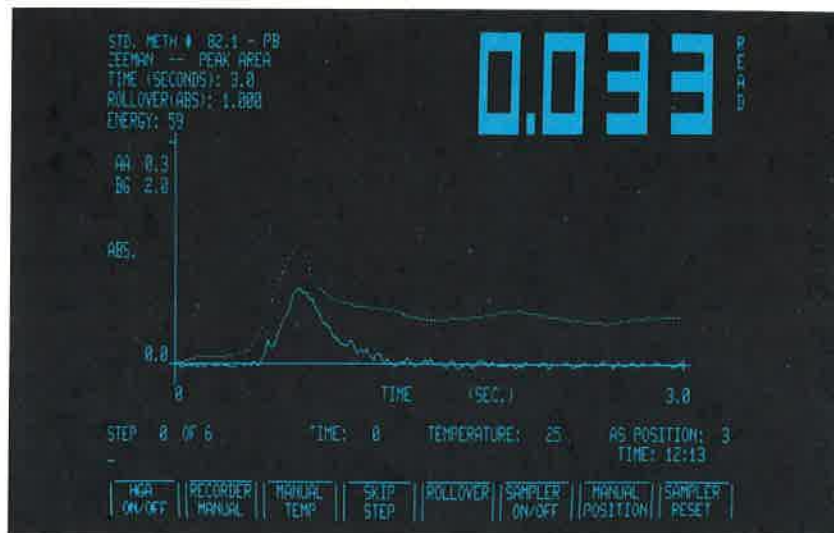
**Voici le spectromètre d'Absorption Atomique qu'il vous faut pour déterminer de façon précise et économique les traces de métaux.**

## Conçu pour les analyses de traces de métaux

Avec le FOUR GRAPHITE et la CORRECTION D'ABSORPTION NON SPÉCIFIQUE à EFFET ZEE-MAN INTÉGRÉ, le ZEEMAN 3030 est un système étudié pour la Spectrométrie de four graphite en Absorption Atomique. L'optique, l'électronique, le programme, le four graphite et la correction d'Absorption non spécifique à effet ZEE-MAN sont optimisés pour déterminer les traces de métaux sans interférences, suivant le concept PERKIN-ELMER STPF (Four avec Plateforme à Température Stabilisée).

## Gain de temps

Les paramètres du Spectromètre, du four graphite HGA-600 et de l'autoéchantillonneur AS-60 peuvent être programmés sur l'écran vidéo de l'appareil grâce à des "Touches de Fonction" sur un seul clavier. Depuis que les deux signaux, l'analytique et l'Absorption non Spécifique, sont affichés graphiquement en simultané sur l'écran vidéo, de haute résolution, la mise au point des méthodes analytiques est plus facile et plus précise avec le ZEEMAN 3030. Les méthodes d'analyses complètes sont stockées sur un disque souple. Lorsque vous avez besoin à nouveau d'une méthode, vous la



retrouvez facilement sur le disque.

Les paramètres du spectromètre et de l'autoéchantillonneur stockés dans le programme sont automatiquement rappelés et prêts à l'utilisation.

## Analyses précises et sans interférences

L'Absorption non spécifique est le type d'interférence le plus courant en four graphite d'Absorption Atomique. Avec l'EFFET ZEE-MAN AC (courant alternatif) dans le ZEEMAN 3030, les signaux d'Absorption non Spécifique supérieurs à 2A sont corrigés. Le ZEEMAN 3030 mesure aussi, de façon parfaite lorsque le background

change rapidement, ou a une structure fine.

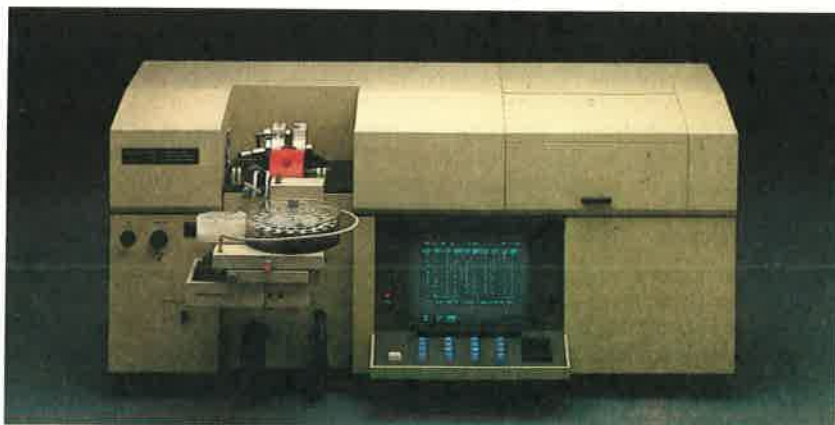
Le four avec plateforme à température stabilisée (STPF) PERKIN-ELMER élimine les interférences chimiques de telle façon que, dans beaucoup de cas, les étapes de préparation d'échantillon souvent compliquée, comme les extractions par solvants, de même que les pertes de temps dues aux ajouts dosés, ne sont plus nécessaires.

## Un exemple de souplesse

Le four graphite HGA-600 et l'autoéchantillonneur AS-60 contrôlés par microcalculateur offrent la flexibilité et la facilité d'utilisation que l'on doit attendre d'un appareil moderne. Les possibilités analytiques de ZEEMAN 3030 sont si variées que vous ne devez pas hésiter à demander des informations complémentaires. Vous ne le regretterez pas.

Pour de plus amples informations, veuillez contacter :

**Perkin-Elmer S.A.**  
Division Instruments  
B.P. 67  
1, Rue Franklin  
78391 BOIS D'ARCY CEDEX  
Tél.: (3) 460.61.62



# PERKIN-ELMER



## Premier Congrès national de la Société Française de Chimie

Une assistance nombreuse, un cadre fonctionnel, une organisation efficace, un programme diversifié, des intervenants de qualité, ont fait de cette manifestation ce que le Président Fréjacques, dans son enthousiasme, a appelé « La grande fête de la chimie ». Fête un peu austère peut-être (mais septembre n'a-t-il pas été gris sur toute la France cette année ?), mais très réelle cependant pour tous ceux qui ont au cœur la passion de leur discipline.

Conçue au départ, il faut bien le dire, avec quelque inquiétude, cette entreprise se devait de manifester la volonté commune des fondateurs de la SFC de faire de celle-ci la grande Société savante dont la chimie française a besoin. Pour en juger, ceux qui n'ont pu participer à SFC 84 trouveront, dans les pages qui suivent, un compte rendu détaillé de ses divers aspects.

En accueillant le Ministre de la Recherche, M. Mainard, Président de l'Université de Nancy I, hôte de ce Congrès, rappelait que depuis longtemps, aux « marches de l'Est », Nancy a été une de nos « places fortes » de la chimie :

- au siècle dernier Albin Haller y lançait l'enseignement technologique de la chimie;

- en 1893, Guntz y préparait le lithium par voie électrochimique;
- Victor Grignard était professeur à Nancy lorsqu'il reçut le prix Nobel;
- c'est à Nancy que fut créée la première chaire de chimie physique; P. Th. Muller en fut le premier titulaire.

Un siècle plus tard, SFC 84 a été l'occasion, au travers de ses 12 colloques spécialisés, de faire un large tour d'horizon du développement extraordinaire de cette science, mais aussi, par la tenue d'une Table ronde fort animée, d'aborder la situation, à bien des égards inconfortable, du chimiste dans la société d'aujourd'hui.

Consciente de l'élargissement souhaitable de sa mission, la SFC avait également convié à ses premières assises des étudiants et des industriels. Les uns et les autres ont répondu à cet appel. Ont-ils trouvé à Nancy la réponse à leurs espoirs, le moyen d'exprimer ce qu'ils avaient à dire ? Sans doute pas complètement. Il importait cependant que cette préoccupation soit apparente — elle l'a été. D'autres manifestations, en d'autres lieux, seront l'occasion de développer le dialogue nécessaire.

**Le choix des sujets scientifiques et la coordination des programmes ont été assurés par un comité d'organisation présidé par le Professeur J. Metzger, assisté de MM. J.-P. Beauvils, M Chérest, F. Fauvarque, R. Mas, J. Oudar, A. Pentenero, R. Poilblanc, P. Rigny, J. Rouxel, C. Troyanowsky.**

**Les douze responsables des colloques, entourés des comités qu'ils avaient choisis, ont réussi à mettre sur pied, malgré la brièveté du délai imparti, un programme cohérent, riche et de très haute tenue scientifique.**

**L'Université de Nancy I et l'Institut National Polytechnique de Lorraine ont apporté une contribution importante à la mise sur pied du programme scientifique.**

**L'organisation générale du Congrès de Nancy a été assurée par la Section Lorraine de la SFC, sous la présidence du Professeur A. Pentenero, assisté de Mme Sylvette Gaillard, Trésorière de la Section et d'une équipe qui comprenait en particulier Mmes Fröling et Vuillaume et M. François.**

**Le Conseil d'Administration de la SFC tient à adresser à tous ses vifs remerciements pour le travail tout à la fois efficace et agréable qui a été accompli à cette occasion.**



**Bergamotes, mirabelles... et sourires pour accueillir les quelque 700 congressistes qui se sont succédé au diverses manifestations de SFC 84.**



# Lauréats de la SFC en 1984

## Prix généraux

### Prix Le Bel, attribué à M. G. Bricogne

M. G. Bricogne est Maître de recherche au CNRS. Au cours de sa thèse de Ph. D., soutenue en 1975, à l'Université de Cambridge, M. Bricogne a complètement renouvelé le calcul des structures cristallines des protéines par diffraction des rayons X en développant de nouvelles méthodes apportant des solutions originales au problème des phases. Il travaille maintenant à une nouvelle technique d'interprétation fondée sur la théorie des probabilités, technique qui se révèle extrêmement prometteuse.

On lui doit, notamment, la structure de la glycéraldéhyde phosphate déshydrogénase du *Bacillus stearothermophilus*, la structure de la protéine du virus de la mosaïque du tabac (présentant une symétrie d'ordre 17), enfin, la structure du TBSV (Tomato Bushy Stunt Virus) qui est la première à avoir été obtenue sur un virus icosahédrique.

### Prix P. Süe, attribué au Professeur M. Chemla

M. M. Chemla est Professeur à l'Université P. et M. Curie et dirige le Laboratoire d'électrochimie. Les principaux thèmes abordés sont :

- Propriétés de transport, aussi bien dans les solutions aqueuses, les solutions organiques, les électrolytes solides, les sels fondus ou les membranes échangeuses d'ions.
- Études thermodynamiques de solutions d'électrolytes (interaction ion-solvant, solvation préférentielle).
- Recherches en cinétique électrochimique, une technique de chronocoulométrie à double saut potentiostatique a été mise au point et permet l'étude de mécanismes réactionnels.

M. M. Chemla collabore également avec d'autres équipes et il a, par ailleurs, organisé en 1983 les Journées d'électrochimie et les Journées des sels fondus qui ont rassemblé plus de 400 personnes.

## Prix des Divisions

Ils ont été décernés aux lauréats suivants :

- Prix de la Division Chimie analytique et chimie des solutions : M. Fabre.
- Prix de la Division Chimie de coordination : MM. Gleizes et Verdaguer.
- Prix de la Division Chimie du solide et métallurgie : M. Colombar.
- Prix de la Division Chimie physique : M. Terech.
- Prix de la Division Catalyse : MM. Tatibouet et Volta.
- Prix de la Division Enseignement de la chimie : Mme J. Thibault.



## Allocution de M. C. Fréjacques

En présence du Ministre de la Recherche et de la Technologie, le Président de la Société Française de Chimie, M. Claude Fréjacques, s'est adressé aux participants du Congrès de Nancy. Nous donnons ici les passages de son allocution qui concernent notre Société.

Le Congrès S.F.C. 1984 qui nous réunit aujourd'hui est la première grande manifestation de notre nouvelle société et je me réjouis de vous voir si nombreux et participant de façon si vivante aux douze colloques spécialisés de cette réunion.

Notre Société est née de la fusion de deux prestigieuses associations : la plus que centenaire Société Chimique de France et la Société de Chimie physique. Le but de cette fusion est de donner une impulsion nouvelle à la vie associative en chimie, domaine dont l'importance dans le développement scientifique et dans le développement industriel de notre pays est essentiel.

Je reviendrai tout à l'heure sur les formes de notre action, mais auparavant, je voudrais rendre hommage devant le Ministre de la Recherche et de la Technologie à l'action des anciens Présidents et Secrétaires généraux de nos sociétés-mères qui ont voulu cette fusion et qui ont œuvré avec désintéressement et efficacité pour sa réussite.

Une troisième jambe manque encore pour assurer pleinement le dynamisme de notre communauté : celle de la Société de Chimie Industrielle. Son Secrétaire général est là, au premier rang, et sa présence nous assure du soutien de sa société à nos activités. Un processus de rapprochement est en cours; un petit groupe de coordination a été mis en place et je peux vous assurer qu'il n'y aura plus de conjonctions malheureuses dans le temps entre les manifestations de nos deux sociétés et qu'elles vont travailler efficacement la main dans la main.



Nous aurons demain une séance consacrée à l'enseignement de la chimie. C'est un problème qui nous tient à cœur car la mauvaise image de marque de la chimie en France commence à se bâtir dès le secondaire. Aussi, avons-nous demandé à des professeurs du secondaire et des classes préparatoires de se joindre à nous. Que l'union des professeurs de physique soit remerciée de sa participation.

Notre Société a une activité de publications importante : *L'actualité chimique* tout d'abord, journal d'information générale, commun avec la Société de Chimie Industrielle, qui sert de lien à toute notre communauté, annonce les manifestations, publie des articles de synthèse ou d'intérêt général (les conférences plénières de ce Congrès en feront partie) et à qui nous voulons donner en plus un caractère professionnel utile. Nous demandons aux industriels d'y publier leurs offres d'emploi et nous vous invitons à y faire paraître toutes les informations dont vous disposez et nous encourageons vivement tous ceux d'entre vous qui ne sont pas encore abonnés à le faire.

Les publications primaires sont essentielles et il serait grave pour la communauté des chimistes français de laisser se défaire le tissu de nos journaux scientifiques lentement bâti, au profit des seules publications étrangères. Celles-ci drainent maintenant 85 % des travaux effectués en France, ce qui est un pourcentage dangereux. Comme vous le savez, nous avons regroupé nos deux publications : *Le Bulletin de la Société Chimique* et *le Journal de Chimie Physique*, dans un système qui comprend également *le Nouveau Journal de Chimie* et *le Journal de Chimie Minérale*, avec un Comité de rédaction commun, une répartition des domaines et un système de référentiel solide. Les enseignements supérieurs et le C.N.R.S. ont fait savoir qu'ils considéreraient les publications dans ces journaux en leur donnant le même poids que celles effectuées dans les principales revues internationales. J'insiste, car cela n'a pas été toujours bien compris, sur le fait qu'il ne s'agit pas de forcer qui que ce soit à publier dans tel ou tel journal, ce qui serait d'ailleurs parfaitement inopérant, mais de donner une possibilité sérieuse de publication dans des revues d'expression française et d'éviter, à terme, de dépendre entièrement de l'étranger. Compte tenu de l'importance à venir des banques de données, pensons à *Chemical Abstracts*, cela est particulièrement nécessaire.

Aux titres déjà indiqués, nous devons ajouter les revues dont nous partageons la publication avec d'autres : « *Analisis* » et l'europpéen « *Journal of Chemical Research* », qui se développent de manière satisfaisante.

Une part essentielle de la vie de notre Société concerne l'animation scientifique en chimie. Nos divisions thématiques et nos sections régionales en sont la base et le Congrès de cette semaine à Nancy le meilleur exemple de ce que nous devons faire.



Je voudrais insister surtout sur deux points :

- La possibilité offerte par notre règlement intérieur d'associer à notre Société, de manière très souple, des Groupes spécialisés, qu'ils soient formels ou informels. Nous demandons seulement qu'un tiers au moins de leurs membres appartienne à notre Société. La Société Française de Chimie agit par la caution scientifique et par le soutien logistique et d'information qu'elle peut apporter à ces groupes. Si de nouveaux groupes veulent s'agréger à nous, qu'ils prennent contact avec l'un des membres du bureau.

- La volonté d'augmenter le nombre des réunions sur le plan régional et que celles-ci soient un lieu de rencontre pour les chercheurs et ingénieurs du secteur public et du secteur privé. Ceci ne pourra réussir que si ces réunions sont suffisamment attractives. Nous demandons aux personnes acceptant de présenter une conférence de synthèse, dans un sujet d'actualité, fondamental ou appliqué, de bien vouloir se faire connaître à notre délégué à l'animation scientifique. Nous demandons également de lui signaler la venue de tel grand chercheur étranger. Inversement, nos sections régionales peuvent s'adresser à lui dès maintenant pour obtenir un conférencier.

Nous avons invité plus d'une centaine de jeunes chimistes des écoles d'ingénieurs et des 3<sup>e</sup> cycles à participer aux travaux de ce

Congrès et à se mêler à leurs futurs collègues. De nombreux industriels, que je tiens à remercier, sont là, présents dans des stands, et assurent avec eux un contact essentiel. D'une manière générale, notre Société tient à jouer un rôle professionnel plus important dans notre discipline et à aider les jeunes chimistes à leur insertion dans le milieu.

En liaison avec nos sections régionales, nous souhaitons développer des clubs de jeunes sociétaires dans les 3<sup>e</sup> cycles et dans les écoles d'ingénieurs. Ces clubs seraient gérés par les étudiants eux-mêmes, mais nous leur apporterions un support logistique, la possibilité de leur fournir des conférenciers ou des contacts avec les industriels. Si des directeurs ou des professeurs sont intéressés par cette idée pour leurs étudiants, qu'ils prennent contact avec un des membres du bureau de la Société ou avec nos responsables régionaux.

Vous voyez que nous avons beaucoup de pain sur la planche et nous comptons sur votre participation à tous pour réussir la mutation de notre nouvelle Société.

Enfin, je ne voudrais pas terminer sans remercier, en votre nom à tous, les responsables des colloques et les organisateurs de ce Congrès, en particulier le Professeur Pentenero, Madame Gaillard et leur équipe qui se sont dévoués sans compter pour la réussite de notre réunion.





# Allocution de M. H. Curien

## Ministre de la Recherche et de la Technologie

Je souhaite d'abord exprimer mes remerciements à mes collègues chimistes qui ont bien voulu m'inviter à assister à ce que M. Fréjacques vient d'appeler « la fête de la chimie »; il a dit « la fête des chimistes », ce qui revient à peu près au même. Je suis très heureux de l'occasion qui m'est ainsi donnée de vous livrer quelques réflexions sur la science, sur la chimie, ses relations avec l'industrie et l'économie de notre pays.

Tout d'abord, je suis heureux que ce Colloque de Nancy marque la réunion des deux Sociétés savantes du secteur de la chimie et que nous ayons ainsi une preuve du désir de simplification de nos structures. Je vous félicite de donner cet exemple. Bien sûr vous n'avez pas encore fondu ensemble toute la chimie, toutes les sociétés qui la représentent! J'ai bien compris cependant qu'il y avait une certaine complicité entre vous. Vous veillerez j'en suis sûr à ce que les choses se mettent en place dans des délais raisonnables. Et puis, enfin, il n'est peut-être pas nécessaire de tout rassembler sous le même chapeau; l'essentiel n'est-il pas que les choses qui doivent s'assembler le fassent?



La vie d'une société savante est une aventure intéressante et difficile, car cela ne repose effectivement que sur des bonnes volontés et des dévouements. A ce propos, je suis particulièrement reconnaissant à ceux de nos collègues qui veulent bien consacrer une partie de leur temps, qui souvent n'est pas du tout négligeable, à ce type d'activité. Pourtant, les sociétés savantes ou les associations scientifiques, si on veut être moins pompeux, sont tout à fait indispensables: elles répondent à un besoin qui n'est pas couvert par ailleurs. Bien entendu, nous avons des structures administratives, des organismes de recherches, des académies, mais tous ces instruments ont des vocations qui ne sont pas vraiment celles d'une société savante.

Une société savante capable d'organiser des congrès comme celui auquel nous assistons aujourd'hui a aussi une vocation d'« interface ». En fait, il faut réaliser une osmose entre ce que nous faisons nous scientifiques et ce que le public pense que nous faisons ou croit que nous faisons. Il faut que le public, dans notre pays, comme ailleurs, sache ce qu'est vraiment le métier d'un scientifique, sache la participation à la vie de la Nation que prennent les scientifiques. Et cela, les sociétés savantes peuvent le faire. Elles ne sont pas marquées par le sceau de l'Administration ni par le sceau des organismes, elles ont pleine liberté, elles représentent vraiment ce qu'on peut appeler maintenant sans hésitation une profession, la profession des scientifiques.

Elles peuvent exprimer très librement, très clairement, leur point de vue vis-à-vis du public et vis-à-vis de la presse et des médias, qui sont le truchement naturel pour cette expression. Il y a aussi beaucoup d'autres choses à faire pour une société savante. M. Fréjacques l'a rappelé tout à l'heure. Citons d'abord les publications; ce sont des affaires difficiles parce qu'elles s'inscrivent dans un contexte international sévère.

Si nos publications nationales ne sont pas fortes, si elles n'ont pas de Comités de lecture forts, nos scientifiques ne les choisiront pas comme supports de leurs travaux et nous y perdrons beaucoup dans l'usage de notre langue et, ce qui importe plus encore, dans le rayonnement de notre pays. Il est important qu'un pays qui soutient fortement la science soit aussi capable de publier et de distribuer convenablement les résultats de cette science.

Je sais que, dans les différentes sociétés qui s'intéressent à la chimie en France, les publications ont toujours été de bonne qualité; je me réjouis de les voir, là encore, se regrouper et, plus encore, regrouper leurs Comités de lecture. Il est embarrassant pour un scientifique qui a quelque chose à publier, d'être sollicité ou d'avoir à choisir entre trois ou quatre publications concurrentes. Là c'est clair, c'est le même Comité qui jugera l'ensemble et je suis sûr qu'il jugera avec beaucoup de justice et de discrimination.

Les sociétés savantes ont une responsabilité en matière de relations internationales. Celles-ci, encore une fois, peuvent se faire au niveau des Gouvernements. Nous avons des instances spéciales

pour cela. Nous tenions, par exemple, hier, à Paris, une réunion des ministres chargés de la recherche dans les vingt et un pays d'Europe, et nous avons essayé de dégager un certain nombre de mesures qui pourraient être prises en faveur des scientifiques dans les différents pays. Ce n'est pas facile, parce que le Conseil de l'Europe n'a pas vraiment un rôle législatif, il ne peut pas édicter de lois qui soient valables dans chacun de nos pays.

Nous devons donc nous entendre entre nous sur les règlements que nous voulons instaurer dans chacun de nos pays pour que ceux-ci soient cohérents. Par exemple, nous avons discuté de la libre circulation du matériel scientifique. On parle beaucoup de la mobilité des scientifiques qui se déplacent avec leur valise garnie non seulement par leurs affaires de toilette, mais aussi, assez souvent, avec des instruments de laboratoire auxquels ils sont habitués et qu'ils vont implanter pour réaliser telle ou telle expérience ici et là. Il faut que cette libre circulation de l'instrumentation de laboratoire soit admise tout autour de l'Europe.

On essaie aussi d'harmoniser le régime des thèses. Nous, français, sommes bien placés pour le faire depuis que nous avons mis en place un nouveau système de thèses plus clair, plus simple. On pourrait imaginer, je ne dis pas une thèse européenne, mais, dans un premier temps, quelque chose qui ressemble à un diplôme européen reconnu comme ayant la même signification qu'on soit d'un côté ou de l'autre du Rhin, des Alpes ou des Pyrénées. Pour ce genre d'action, les sociétés savantes sont fort utiles puisqu'elles déblaient le terrain. A l'occasion des réunions internationales que vous organisez ou auxquelles vous participez, vous pouvez effectivement préparer ce genre de choses. Je sais qu'en France les physiciens et les chimistes s'attachent à ce type d'activité. Je suis un peu moins au courant des activités internationales des chimistes que de celles des physiciens puisque j'ai participé activement à la mise en place de la Société Européenne de Physique, mais je suis sûr que de votre côté vous avez aussi les mêmes soucis. Toutes ces vocations font que les sociétés savantes constituent un élément très important dans la vie scientifique d'un pays, et je suis particulièrement heureux de constater que nos collègues chimistes en sont tout à fait conscients, qu'ils ont éclairci leur situation et qu'ils partent de l'avant dans d'excellentes conditions.

La chimie en France, comment se porte-t-elle ? Ce n'est pas à moi d'y répondre, mais plutôt à M. Fillet qui a rédigé tout récemment un excellent rapport à ce propos. Quand nous voulons dessiner le panorama de cette science dans notre pays, nous relisons son rapport. On y trouve beaucoup de données et notamment une très bonne analyse des différents secteurs, ceux qui sont bien menés, ceux qui sont un peu moins forts, ceux qui sont peut-être hypertrophiés et, surtout ceux qu'il faudrait « pousser ». On y trouve aussi une analyse comparative des populations de chimistes dans les différents pays. C'est là un point frappant qui m'amène à évoquer l'équilibre entre la recherche menée en milieu universitaire ou public et celle qui s'effectue dans les industries. Les statistiques publiées par M. Fillet sont les suivantes (en nombre de chercheurs) :

- En France, recherche universitaire 5 500, recherche industrielle 5 200.
- En Allemagne, recherche universitaire 5 500, recherche industrielle 12 000.
- Aux USA, recherche universitaire 17 000, recherche industrielle 52 000.
- Au Japon, recherche universitaire 7 000, recherche industrielle 40 000.

Je sais bien qu'il faut considérer tout cela avec un certain recul. Car on n'appelle pas chimiste le même genre d'acteur au Japon, aux U.S.A., en Allemagne et en France; il n'empêche que les chiffres sont frappants. Il y a dans les pays étrangers, européens, américains et japonais, beaucoup plus de chimistes dans l'industrie que dans l'Université. Je ne dis pas du tout qu'il faille rééquilibrer en pompant systématiquement sur la recherche universitaire pour alimenter la recherche industrielle, il faut faire cet échange dans les deux sens, mais il faut surtout que nos collègues industriels nous aident en augmentant encore les efforts qu'ils consentent pour la recherche en milieu industriel dans le secteur de la chimie. Je sais

que dans beaucoup d'entreprises un gros effort est fait, mais il faut encore faire plus. Il faut qu'on puisse faire dans l'industrie française, et notamment dans l'industrie chimique, un plus gros effort de recherche. Bien sûr, ce n'est pas facile, et les industriels me diront : mais avec quel argent ? Ce ne peut être systématiquement avec l'argent de l'État, car l'argent de l'État ne peut pas suffire à tous les besoins, il est limité, il a des emplois bien définis. C'est parce que le Premier Ministre et le Président de la République m'ont vigoureusement soutenu que nous avons pu faire en sorte que le budget de la recherche, pour 1985, soit confortable dans une atmosphère budgétaire globale très stricte. Mais on ne peut pas imaginer que le budget de l'État subvienne systématiquement et entièrement à l'accroissement si nécessaire de la recherche dans l'industrie. Il faut donc trouver d'autres procédés, il faut drainer un peu plus l'épargne de nos concitoyens vers la recherche et le développement dans l'industrie et, là, je ne suis pas du tout pessimiste. Je m'en suis déjà entretenu avec plusieurs responsables de grands établissements bancaires qui pensent que nous sommes loin d'avoir épuisé nos possibilités, que l'on peut trouver des voies qui drainent dans notre pays au moins autant, proportionnellement, d'argent de l'épargne vers la recherche et l'innovation en milieu industriel que cela se pratique aux États-Unis par exemple. Cela ne va pas être immédiat, cela demande de la réflexion, de la bonne volonté, mais c'est, à mon avis, une très stricte obligation.

Puisque nous parlons des relations entre l'Université et l'Industrie, nous sommes amenés tout naturellement à évoquer les relations entre recherche fondamentale et recherche appliquée. Sur ce point j'estime que nous avons fait dans notre pays d'énormes progrès depuis quelques années. Beaucoup se souviennent encore des querelles qui agitaient notre milieu, il y a une dizaine d'années, sur le pilotage par l'amont, par l'aval. Tout cela nous paraît maintenant bien dépassé. Il ne s'agit pas de « piloter » qui que ce soit, il s'agit de faire en sorte que notre recherche soit utile. La recherche fondamentale est très utile, la recherche appliquée l'est aussi; l'essentiel c'est que les deux soient bonnes. Ce qui n'est pas utile c'est la recherche fondamentale médiocre et la recherche appliquée qui ne s'applique pas. Il n'est pas question d'alimenter une querelle, c'est à mon avis tout à fait dépassé entre les partisans de la recherche fondamentale et ceux de la recherche appliquée, ce n'est pas là le problème; il faut tendre une chaîne continue dans la recherche afin que tous les résultats soient profitables. Bien sûr les effets se concrétisent plus ou moins vite. Si vous faites une mission sur la lune, sur Mars, dans la ceinture des astéroïdes, vous ne pouvez pas espérer que cela vous donne des résultats immédiats pour l'industrie chimique, mais acquérir une connaissance très exacte, une compréhension très profonde de la manière dont s'est formé le système solaire actuel, à partir de la nébuleuse présolaire peut vous faire comprendre aussi comment la matière interagit, comment la matière se comporte dans des conditions très étranges, et vous donner des idées sur de nouveaux produits, de nouveaux procédés. Chacun est utile à tous, l'essentiel c'est qu'il existe une bonne connexion entre les uns et les autres. Plus personne ne campe sur des positions qui sont maintenant tout à fait dépassées. La chimie est devenue extraordinaire, présente dans notre vie quotidienne; encore faut-il le faire savoir. Je me souviens très bien d'un professeur de « taupe », ou plutôt d'« hypotaube » qui ne tenait pas très bien sa classe; savez-vous ce qu'il disait ce bougre, quand les élèves étaient un peu trop agités : « Si vous continuez, je vais vous faire de la chimie ». On n'en est plus là, certes, mais il faut quand même dire que chez les jeunes gens dans les lycées, les écoles, les universités, l'image de la chimie n'est pas encore aussi dorée que celle de la physique ou de l'astronomie.

Beaucoup de progrès restent à faire pour montrer aux jeunes gens que la chimie est une science particulièrement noble, noble par les processus mentaux qu'elle implique et noble par les bénéfices que peuvent y trouver les hommes.

Vous l'avez rappelé tout à l'heure, Monsieur le Président, dans la santé, dans les matériaux, dans l'énergie, dans l'agriculture, dans l'alimentation, dans l'information c'est extraordinaire ce que la chimie peut apporter. Des esprits chagrins ou des physiciens impérialistes pourraient dire : oui mais tout ça, ce n'est en fait que



de la physique. Là aussi la définition de la frontière entre chimie et physique est bien ce qu'on veut en faire. J'enseigne dans un D.E.A. qui traite de matériaux; pour résoudre le problème et ne faire de peine à personne, nous avons choisi l'intitulé: « science des matériaux ». Il fut un temps où l'on pouvait adopter, pour essayer de faire le départ entre physique et chimie, une définition assez simplificatrice: les physiciens font des théories terriblement compliquées sur les corps les plus simples, tandis que pour les chimistes, c'est le contraire: ils s'attachent à expliquer les propriétés de corps terriblement compliqués et ne peuvent le faire qu'avec des théories simples, très simples!

Cela était bien schématique, maintenant je crois qu'aussi bien en ce qui concerne la matière que les processus, le champ de la chimie est clair et qu'il est aussi tout à fait noble. C'est extraordinaire la somme de connaissances nouvelles qui sont apparues dans les différents domaines de la chimie. On enseigne, maintenant, couramment dans le domaine des matériaux, des faits dont on n'avait aucune idée il y a vingt ans. Je songe, en particulier, à ces matériaux dont on aurait pu penser qu'ils ne serviraient jamais à rien: ces matériaux à double périodicité incommensurable, la périodicité cristalline et la périodicité de propriétés magnétiques ou électriques. Il y a trente ans, c'était vraiment une curiosité de laboratoire; maintenant c'est devenu des matériaux maîtrisables qui vont avoir un usage demain. De même les conducteurs à une ou deux dimensions: là aussi, il s'agissait de raretés de laboratoire dont on ne parlait pas à nos étudiants parce que l'on parle plus naturellement des objets normaux que des monstres. Maintenant, ces monstres sont devenus des objets utiles, utilisés, et qui le seront encore davantage. A Pont-à-Mousson, tout à l'heure, on m'a présenté des rubans qui étaient du verre de fer, de la fonte vitreuse au mètre. Extraordinaire! on imagine déjà les applications étonnantes de tout cela. Dans tous les domaines, que ce soit dans les prothèses, dans le domaine de l'électronique, pour tous les composants, on peut attendre, grâce à la chimie, de nouveaux bonds formidables. Et c'est cela que la jeunesse de notre Pays n'a peut-être pas encore bien réalisé. C'est cela qu'il faut lui faire mieux comprendre.

Je sais bien que quand on dit aux dirigeants des chaînes de télévision: « Vous devriez faire passer plus de science », ils répondent: « ils n'écoutent pas, ils n'écoutent que quand c'est de la médecine parce que cela les touche de près, leur cœur, leurs artères; ou bien quand c'est de l'astronomie parce que cela c'est le beau rêve ». Et, de toute façon, ajoutent-ils: « vous n'êtes pas clairs quand vous expliquez: vos théories restent abscondes, ce que vous faites est devenu trop difficile. Est-ce si sûr? « Les trous noirs » passent bien dans le public, pourquoi pas la conductibilité par trous électroniques? C'est plutôt plus facile.

Un effort est à faire, un effort de conviction des médias qui sont prêts d'ailleurs, à nous écouter. Là aussi je fais appel à vous mes collègues, il faut qu'au-delà de nos tâches de professorat classique, en face de nos étudiants dans les écoles et dans les universités, nous atteignons aussi le public, le public adulte, mais aussi le public jeune, qui ne demande pas mieux que de ramasser, ici et là, des connaissances qu'il peut assimiler plus ou moins facilement, mais qui le mettent plus à l'aise devant les objets qu'il côtoie dans une vie quotidienne de plus en plus compliquée et qu'il aimerait mieux comprendre.

Je parlais de nouveaux procédés, de nouveaux produits, de nouveaux processus, il y a aussi de nouvelles sciences. J'évoquais tout à l'heure les interfaces. Les problèmes de surface ont fait des progrès extraordinaires et constituent aussi un champ formidable de recherches pour les chimistes. Une de mes collègues de laboratoire s'occupe, depuis quelques années, de la méthode EXAFS, la méthode qui consiste à analyser de façon précise les irrégularités de la courbe d'absorption des rayons X au voisinage immédiat des discontinuités. Un jour, elle déclare: je fais de

l'EXAFS depuis deux ou trois ans, ça me plaît beaucoup, mais maintenant je vais faire du SEXAFS, la même chose mais en surface! Ainsi, a-t-on imaginé des processus, des sondes, non seulement pour étudier la matière dans ses trois dimensions, mais également la matière dans ses deux dimensions de la surface, avec une astuce extraordinaire. Les surfaces, là où se passe finalement l'essentiel des processus chimiques, on les connaît maintenant de mieux en mieux dans leurs irrégularités comme dans leur régularité.

Nous pourrions citer aussi l'étude des milieux hétérogènes, des états métastables, où de nouveaux types de raisonnement nous ont amené à faire des progrès conceptuels considérables. Je ne suis donc pas du tout inquiet pour l'avenir de la chimie, il est vraiment devant nous et nous avons énormément à faire. Je ne suis pas du tout inquiet non plus pour la pénétration dans l'industrie des inventions et de ces nouvelles connaissances acquises en chimie. Je ne suis pas inquiet, mais je reste attentif, je suis sûr que vous l'êtes aussi car la chimie peut être un secteur tout à fait exemplaire pour la relation entre recherche fondamentale et recherche appliquée. Je n'en vois guère d'autres qui soient d'aussi bons prétendants pour réaliser, sous forme de mariage d'amour, ce mariage de raison. Je vous laisse le choix de ce qui est le plus agréable, mais je me permets de vous recommander l'un et l'autre.

Quand on parle de développement dans l'industrie et de recherche appliquée c'est une chose, mais on ne peut pas ignorer qu'au bout de tout cela il y a l'industrie elle-même, la production et enfin la vente des produits. Il faut finalement s'intéresser à ce qui constitue des débouchés, non seulement dans notre pays, mais aussi à l'exportation. Si on invente et qu'on ne fabrique pas, on laisse végéter l'économie de la Nation. Et si on ne faisait, par exemple, que de la recherche fondamentale, on ne mourrait pas idiot, mais on mourrait bêtement et sûrement.

Pour terminer mon trop long propos qui est plus une causerie qu'un discours, je voudrais rappeler la vocation scientifique de Nancy, très ancienne et très connue dans de nombreuses disciplines. N'est-ce pas à Nancy qu'est né Bourbaki? Il existe une tradition d'École d'Ingénieurs à Nancy, qui est l'une des plus anciennes en France, l'une des mieux affirmées et des plus assises. Nous savons tous aussi que, dans le domaine de la chimie, en génie chimique, en chimie préparative, en chimie fondamentale, Nancy a une très grande force et, quant à moi, croyez-bien que je m'emploierai à faire en sorte que nos collègues qui travaillent à Nancy continuent à œuvrer dans de bonnes conditions. Pour travailler dans de très bonnes conditions, il faut bien sûr avoir un peu d'argent, il faut aussi avoir quelques postes pour engager des chercheurs. Là encore, se pose une question de politique générale. On ne peut pas imaginer que l'on continue *ad vitam aeternam* à augmenter le volume des chercheurs dans la Nation, cela n'est pas possible, tout le monde ne peut pas devenir chercheur. L'idée d'avoir continûment et encore pendant 10, 20 ans un taux important d'accroissement du nombre des chercheurs risque d'être utopique. Nous connaissons actuellement de réelles difficultés en ce qui concerne la gestion du corps des chercheurs aussi bien dans les grands organismes type CNRS ou INSERM que dans les universités. La recherche française, comme dans tous les pays occidentaux, a connu une extension considérable après la guerre.

Tout de suite après la guerre on n'entrait pas encore très facilement dans la recherche, mais dix ans plus tard nous avons connu un très grand recrutement; ensuite nous avons subi des « coups d'accordéon »... Ce qui fait que la structure de notre ensemble de chercheurs est loin d'être idéale. Il se trouve également que le nombre des départs à la retraite n'est pas encore très grand mais qu'il le deviendra dans quelques années, d'où la nécessité d'établir un plan de recrutement pour les chercheurs à long terme. Il doit nous permettre de poursuivre, et en particulier en chimie, le vigoureux effort de recherche dont notre pays aura le plus grand besoin.



## Allocution de clôture de M. Metzger



La formule nouvelle inaugurée à Nancy pour le premier Congrès national de la S.F.C. a été largement appréciée des participants. Chacune des huit conférences plénières a été suivie par une assistance nombreuse et attentive, et le caractère général des thèmes abordés autant que la qualité de leur présentation ont été unanimement appréciés. Les douze colloques spécialisés ont de leur côté réuni un nombre variable, mais toujours important, de participants et les nombreuses discussions qui ont suivi les conférences et les communications témoignent de l'intérêt des échanges réalisés à cette occasion. Compte tenu d'une coïncidence entre la date de ce congrès et celle de la réunion de la Division Chimie organique, cette discipline n'avait pas fourni de thèmes spécifiques de colloque : nous souhaitons qu'à l'occasion du prochain congrès, chacune des Divisions puisse effectivement participer à l'organisation des colloques et permette ainsi à l'ensemble des membres de notre communauté de se rencontrer et d'avoir l'occasion de participer à une manifestation qui couvre la majeure partie du domaine de la chimie. La Table ronde consacrée aux problèmes de l'enseignement de la chimie qui a réuni un nombre important de participants, enseignants du secondaire et du supérieur, industriels, chercheurs, a été l'occasion d'un débat animé et approfondi tant sur le contenu que sur les méthodes de l'enseignement de notre discipline. De tels échanges sont incontestablement utiles et nous avons beaucoup apprécié la participation active de nos collègues de l'enseignement secondaire à ce débat. Près d'une centaine de jeunes diplômés des écoles d'ingénieurs et d'étudiants de 3<sup>e</sup> cycle avaient répondu à notre invitation et, après une mise en route un peu timide, les contacts avec les représentants de l'industrie se sont bien noués et les échanges d'informations ont été fructueux : nous renouvelerons lors du prochain congrès cette expérience au profit des jeunes chimistes.

Le bilan de ce premier Congrès national est incontestablement positif et nous encourage à poursuivre dans la même voie et à organiser selon une formule analogue le congrès S.F.C. 86 auquel devra participer l'ensemble de notre communauté scientifique et industrielle.

En conclusion, cette première manifestation scientifique et sociale de la Société Française de Chimie s'est révélée utile et efficace et la nouvelle formule qu'elle a inaugurée a donné d'excellents résultats. Le prochain Congrès national aura lieu en 1986, il sera probablement localisé dans la région parisienne, nous lui souhaitons le même succès que celui de S.F.C. 84.

Au cours de l'Assemblée générale, les comptes de l'exercice 1983 ont été approuvés à l'unanimité.

# Matériaux pour l'enregistrement de l'information

J. Bourdon<sup>1</sup>

Ce texte est centré sur « les matériaux pour l'enregistrement » et ceci dans la mesure où l'information concernée est portée par une onde électromagnétique, c'est-à-dire celle qui requiert pour son enregistrement une interaction entre un photon et le matériau qui le reçoit.

Ce choix exclut une description des systèmes ou des dispositifs d'enregistrement, sauf si cela est nécessaire à une bonne compréhension et permet de donner plus de cohérence à cette présentation.

Dans ce contexte, il convient au préalable de se poser les questions suivantes :

- Qu'est-ce qu'un matériau ?
- Qu'entend-on par l'enregistrement de l'information ?

## Qu'est-ce qu'un matériau ?

Jean Philibert\* en a récemment donné une définition, qui correspond bien à l'approche que nous avons choisie pour cette présentation :

*« Nous appelons matériaux des corps solides, cristallisés ou non, homogènes ou constitués d'agrégats plus ou moins complexes : métaux et alliages, céramiques, verres et roches, polymères, cristaux divers, films minces... Les propriétés de base des matériaux s'expriment généralement en terme de « structure ».*

Ce dernier concept, un peu vague, concerne des niveaux très différents : structure électronique, arrangement atomique ou moléculaire, arrangement d'ensembles polyatomiques (amas, cristallites, phases, grains...) depuis le niveau d'observation du microscope électronique (l'angström) jusqu'au niveau macroscopique (le centimètre ou plus).

La structure électronique et la structure cristalline sont « responsables » des propriétés intrinsèques des matériaux (caractère conducteur ou isolant, température de fusion, modules d'élasticité, réactivité chimique...).

Mais ce sont les défauts de structure qui rendent compte de la plupart des propriétés usuelles, défauts électroniques et défauts atomiques ou moléculaires (conductivité électrique, mobilité atomique ou ionique, limite d'élasticité, résistance et ténacité). L'étude de ces propriétés et leur analyse sur la base de modèles structuraux (où le concept de défaut joue un rôle primordial) est au cœur de la science des matériaux. Celle-ci repose sur une imbrication de mécanique, de physique et de chimie, liées par un thème fédérateur « les relations propriétés — structure interne ».

## Qu'entend-on par enregistrement d'une information ?

C'est l'opération ou la succession d'opérations à la suite de laquelle

l'information portée par une onde électromagnétique (UV, visible, IR, rayons X et, par extension, par des électrons) se trouve inscrite sous une forme visible (ou directement accessible) ou non par le matériau qui doit donc posséder des propriétés de photosensibilité.

L'enregistrement d'une telle information repose le plus souvent sur l'utilisation d'un système simple dont le matériau photosensible est alors l'élément essentiel, c'est le cas des polymères photosensibles. Le système d'enregistrement peut aussi être très complexe : une chaîne de dispositifs dont le matériau photosensible n'est qu'un élément, c'est le cas des CCD ou de l'électrophotographie.

Depuis l'invention de la photographie, en 1827, qui a marqué les débuts de l'enregistrement des informations optiques jusqu'à aujourd'hui, la sensibilité du matériau photosensible a été multipliée par plus de 20 millions. Ces progrès, qui portent également sur la résolution, la capacité d'information, la facilité d'accès, se sont réalisés souvent de façon empirique par un choix de matériaux, une mise en œuvre de leur structure, une optimisation progressive des éléments et composés qui constituent le procédé d'enregistrement.

Ces progrès peuvent être illustrés par une « fresque » représentant la succession dans le temps des principaux procédés d'enregistrement d'images en indiquant pour chacun de façon schématisée les éléments essentiels qui rentrent dans sa structure (figure 1) :

- le support, qui est passé du métal au papier puis au verre et enfin au film plastique,
- le colloïde protecteur qui fait souvent place au liant macromoléculaire synthétique,
- le matériau photosensible lui-même, depuis le bitume de Judée, jusqu'aux chalcogénures des disques optiques, en passant par les halogénures d'argent, les polymères photosensibles, les photoconducteurs.

Ces schémas montrent que les progrès accomplis se sont accompagnés d'un accroissement considérable de la complexité du système. Cela est particulièrement évident avec la photographie à développement instantané.

Pour atteindre les performances des matériaux modernes, il a été nécessaire d'inclure la substance photosensible dans une structure appropriée qui permette d'optimiser tous les phénomènes et processus mis en jeu.

C'est pourquoi, au cours de cette présentation nous garderons à l'esprit les questions suivantes :

- Quelles doivent être la nature et les propriétés des matériaux qui les rendent aptes à l'enregistrement d'une information optique ?
- Quels sont les phénomènes mis en jeu lors de l'enregistrement d'une information par ces matériaux ?
- Quels sont les facteurs qui conditionnent et permettent de modifier les performances du matériau : sensibilité, pouvoir de résolution, facilité d'accès, stabilité...
- Quelles en sont les performances et les limites ?

<sup>1</sup> Centre de Recherches Kodak Pathé.

\* Le courrier du C.N.R.S. septembre-novembre 1983, p. 12.

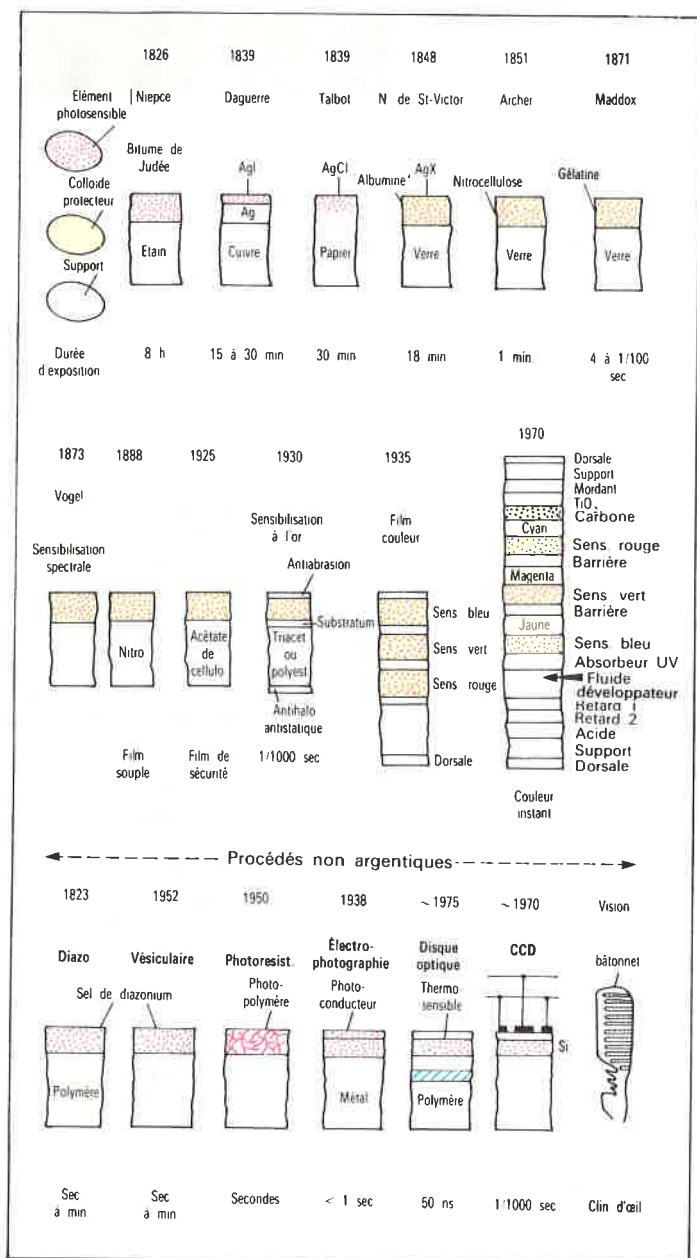


Figure 1.

En quelque sorte, nous essayerons d'établir une relation — propriétés des matériaux photosensibles, de comparer les divers systèmes entre eux de façon à mettre en évidence les phénomènes qui leur sont communs. Ceci devrait permettre de mieux comprendre leurs performances qui peuvent être très différentes et en conséquence les applications pour lesquelles ils sont privilégiés. Il est évident que, dans cette démarche, sera considéré essentiellement l'aspect « matériau », alors que le système dans lequel ce dernier est inclus ne sera décrit que sommairement pour éclairer le rôle joué par le matériau.

## Les matériaux récepteurs photosensibles

Si on examine les phénomènes primaires mis en jeu dans les différents matériaux couramment utilisés, on est amené à distinguer trois catégories que nous présentons brièvement ci-après (figure 2).

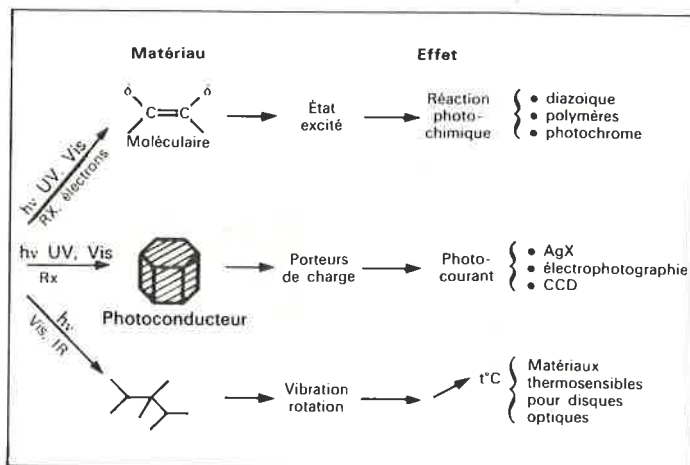


Figure 2.

### Les matériaux « moléculaires »

C'est une molécule qui est responsable de l'absorption du photon. L'énergie de ce photon reste localisée dans l'espace occupé par la molécule (quelques dizaines d'angströms dans chaque dimension). L'état excité de la molécule, caractérisé par une certaine polarisation de celle-ci, conduit à la transformation photochimique de cette dernière par une réaction monoquantique : 1 photon absorbé donne 1 molécule transformée.

On peut prévoir, *a priori*, pour ces matériaux, une faible sensibilité et une très haute résolution de l'information enregistrée, limitée théoriquement par la dimension de la molécule, l'épaisseur de la couche sensible, la diffraction de la lumière. Cependant, ces conclusions doivent être modulées par d'autres facteurs qui peuvent entrer en jeu aussi bien en ce qui concerne la sensibilité que la définition :

Les conditions du milieu peuvent en effet favoriser un phénomène d'amplification, soit par suite d'un transfert d'énergie de molécule à molécule, soit par un phénomène de réaction en chaîne à partir du produit initial de la réaction (ion ou radical). Mais cet accroissement de la sensibilité se fera au détriment de la résolution.

### Les matériaux solides photoconducteurs (amorphes ou cristallins)

Le photon absorbé par le matériau provoque une transition électronique de bande à bande avec création d'une paire électron-trou mobiles, résultant en un phénomène de photoconductibilité ou un effet photovoltaïque. Ces phénomènes concernent la totalité de chaque élément qui constitue ce matériau (microcristal, cristallite, particule solide, domaine, agrégat...). Ceci revient à dire que l'énergie absorbée ne reste pas localisée sur la molécule ou le groupe d'atomes impliqués dans l'acte d'absorption mais migre avec une grande facilité, soit par transfert de charge, soit aussi par transfert d'énergie à des distances relativement importantes. Il s'agit donc là d'un phénomène « collectif » qui peut être profondément modifié par des imperfections physiques dans l'ordre cristallin ou par des traces de substances étrangères (sensibilisation, dopage).

### Les matériaux sensibles aux radiations thermiques (disques optiques)

Ce sont des matériaux amorphes ou cristallins, organiques ou inorganiques. Ils ont pu voir le jour grâce à l'avènement du laser qui permet de localiser sur une très faible surface une quantité d'énergie importante. Ils ont été retenus, dans cet exposé, dans la mesure où leur utilisation repose aussi sur une interaction onde électromagnétique-matière et plus spécifiquement ici sur une interaction laser-matière. Cependant, ils se distinguent des précédents sur les points suivants :



- cette interaction ne provoque pas de transition électronique mais un échauffement local qui est mis à profit pour modifier les propriétés physiques ou physicochimiques de la matière,
- l'excitation est apportée par un faisceau laser (rouge ou infrarouge) porteur de l'information,
- la sensibilité du matériau n'a pas le même sens que précédemment, il convient plutôt de parler ici de rapport signal/bruit, la résolution est limitée par le dispositif d'enregistrement et de lecture,
- ils sont utilisés essentiellement comme mémoires à haute capacité dans des systèmes comportant, par exemple, une caméra vidéo, une mémoire et un dispositif de restitution. Cependant leur potentiel d'avenir est tel qu'il était difficile de les passer ici sous silence.

Il va de soi que, dans cet exposé, il n'est pas possible de vouloir décrire tous les matériaux photosensibles inventés depuis 150 ans. Dans ce qui suit nous n'avons retenu que quelques matériaux typiques qui permettent d'illustrer aussi clairement que possible les 3 catégories que nous venons de décrire et les facteurs qui sont mis en jeu. Ils ont été choisis parmi ceux qui ont une importance économique incontestable.

## Sensibilité et résolution

Les qualités requises pour l'enregistrement d'une information par un matériau photosensible sont : la sensibilité, la résolution, la facilité d'accès, la stabilité, les deux premières représentant les critères de choix les plus importants. Sur la figure 3 sont représentés les domaines de sensibilité et de résolution de chacun des procédés que nous avons choisis de décrire en raison de leur intérêt théorique ou commercial. Une telle représentation a déjà été utilisée dans des publications antérieures par d'autres auteurs avec beaucoup de profit.

Nous l'avons adaptée à notre propos et réactualisée. Mais le résultat en est toujours incomplet, sinon erroné.

En effet, les valeurs citées reposent sur des mesures de sensibilité ou de résolution qui ne sont pas toujours comparables, certaines s'appliquent à des produits commerciaux, d'autres à des produits de laboratoires, d'autres enfin sont les limites théoriques calculables pour un procédé déterminé.

Pour avoir une comparaison valable, il faudrait en fait, pour chaque procédé, indiquer les frontières des 3 domaines : celui des produits commerciaux, celui des produits de laboratoires et les valeurs théoriques. Cependant, avec ces restrictions, ce schéma nous permet des comparaisons utiles et une certaine logique.

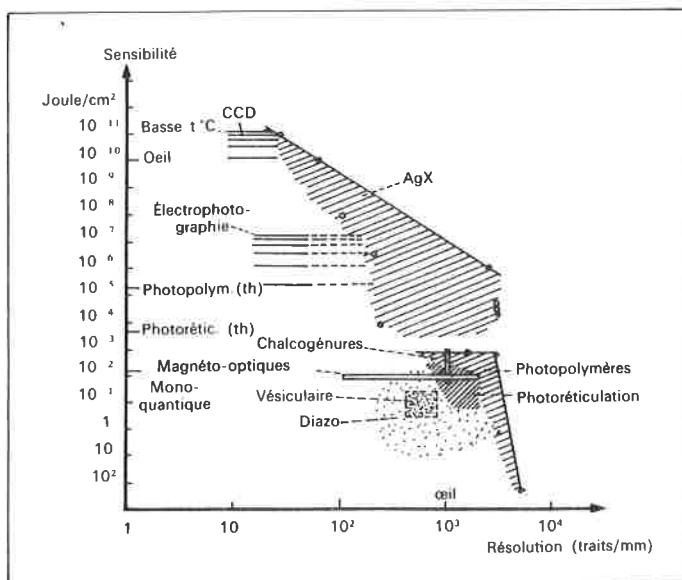


Figure 3.

On y a noté en particulier :

- des valeurs repères, celle de l'œil, celle d'une réaction monoquantique, les valeurs limites théoriques d'une réaction de photopolymérisation ou de photoréticulation.

On y a noté aussi :

- la valeur de la « résolution » de l'œil, sur la rétine.

Dans le domaine des faibles sensibilités et des hautes résolutions, on trouve les « matériaux moléculaires » : photopolymères, polymères photoréticulables, composés diazo, procédé vésiculaire et aussi les matériaux pour disque optique (chalcogénures et matériaux pour procédés magnéto-optiques).

Dans le domaine des hautes sensibilités et faibles résolutions, on y trouve les CCD, les halogénures d'argent les plus sensibles.

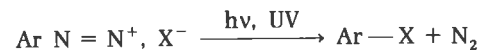
Dans la zone intermédiaire, entre ces deux domaines, s'étend celui des halogénures d'argent et à, un moindre degré, celui de l'électrophotographie.

## Amplification

Les hautes sensibilités ne sont atteintes que par le moyen d'une amplification qui permet de « visualiser », d'exploiter l'effet primaire provoqué par quelques photons. Ceci est obtenu par un apport d'énergie externe de nature chimique, électrique, thermique...

## Les procédés diazoïques et vésiculaires

Ces procédés illustrent bien l'exploitation des « matériaux moléculaires ». Ils reposent sur la décomposition par la lumière des sels de diazonium selon la réaction monoquantique bien connue :



Sous l'action d'un photon UV, une molécule de sel de diazonium libère une molécule d'azote et une molécule d'un composé aromatique incolore et peu réactif.

La réaction précédente peut être exploitée dans la mise en œuvre de deux procédés distincts d'enregistrement d'image :

- soit en utilisant le sel de diazonium restant dans les zones non illuminées,
- soit l'azote dégagé dans les zones exposées.

## Le procédé diazoïque

Ce procédé, bien connu, a été inventé, en 1923, par un moine allemand du nom de Koegel, las d'avoir à recopier sans fin des textes manuscrits.

Le sel de diazonium non décomposé par la lumière conduit, par réaction en milieu alcalin (ammoniaque), à un colorant azoïque fortement coloré. On obtient directement une image positive.

## Conception du matériau

Le matériau doit être conçu pour favoriser, dans une première étape, une réaction photochimique et dans une deuxième étape une réaction chimique dans un milieu macromoléculaire. Les molécules réagissantes sont en principe disposées à l'état moléculaire dans le liant.

Les exigences posées par ces réactions sont *a priori* évidentes, nous ne nous y étendrons pas.

## Le procédé vésiculaire (figure 4)

Dans ce cas, c'est l'azote dégagé par la photolyse du sel de diazonium qui est exploité pour former l'image. On utilise pour cela un film mince d'un polymère thermoplastique contenant le

\* Charge coupled device.

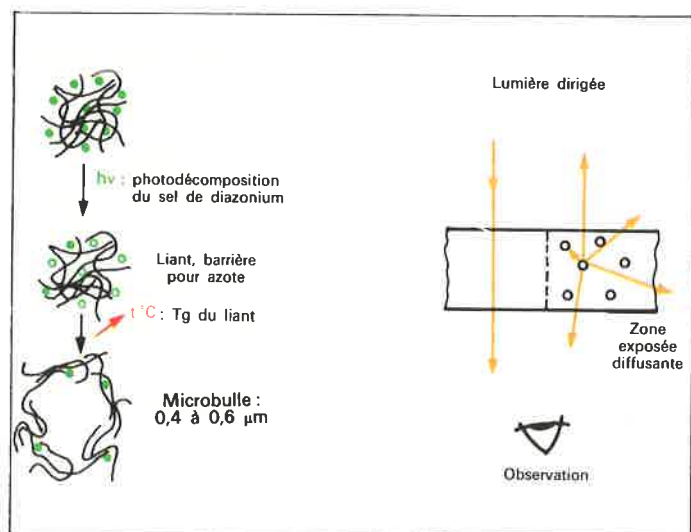


Figure 4. Procédé vésiculaire.

composé photosensible dispersé à l'état moléculaire. L'exposition à la lumière provoque le dégagement d'azote. Le gaz emprisonné dans la couche de polymère constitue, en quelque sorte, l'image latente. Celle-ci est développée par chauffage qui ramollit le polymère autorisant l'azote à diffuser, à se rassembler puis se dilater sous forme de microbulles. Ces bulles microscopiques agissent comme centres de diffusion de la lumière dans les zones exposées et constituent l'image finale. C'est une image négative, celle-ci est observable, après fixage, en lumière fortement dirigée. Le fixage est accompli par une simple réexposition à l'ultraviolet qui décompose le sensibilisateur restant. On laisse alors l'azote formé s'échapper au cours du temps.

#### Conception du matériau

L'exigence principale du matériau photosensible est l'utilisation maximale de l'azote avant qu'il ne s'échappe du film.

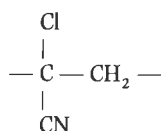
Le polymère doit avoir pour cela 2 propriétés essentielles : être peu perméable à l'azote et avoir une bonne thermoplasticité.

Qu'entend-on par bonne thermoplasticité ? Les polymères sont caractérisés par une température de transition  $T_g$  au-delà de laquelle ceux-ci se ramollissent.  $T_g$  doit être supérieur à  $50^\circ\text{C}$  pour des raisons évidentes de stabilité et inférieur à  $150^\circ\text{C}$  pour ne pas risquer des distorsions du support de polyester. Le domaine de température retenue est entre  $50$  et  $100^\circ\text{C}$  dans la mesure où les propriétés visco-élastiques des polymères sont suffisantes à ces températures pour permettre une déformation rapide du liant sous l'effet de la pression de l'azote sinon les vésicules formées seraient trop petites. C'est pourquoi la température de développement  $T_d$  est choisie sensiblement supérieure à  $T_g$ .

Quelques exemples montrent que les polymères couramment utilisés ne sont que des choix de compromis.

Ainsi, la gélatine, très peu perméable aux gaz en raison de ses multiples liaisons hydrogène, présente une mauvaise thermoplasticité pour la même raison. Le nylon est également très peu perméable mais il possède lui aussi une faible thermoplasticité à cause de nombreux domaines cristallins.

En revanche, le polyméthylméthacrylate représente un bon compromis. Les polymères actuellement utilisés sont le plus souvent à base de copolymères, de cyanure de vinylidène avec du chlorure de vinyle et du chlorure de vinylidène. La présence dans le polymère du motif



semble favorable. En fait, ce qui est important, c'est la présence du plus grand nombre possible de substituants Cl ou CN dans la chaîne, compatible avec les propriétés de solubilité et de thermoplasticité. Ce sont, en effet, ces groupes qui procurent, par leur caractère polaire, une bonne barrière à l'azote. D'autres polymères, contenant des groupes OH en particulier, sont également employés, ils représentent tous un compromis entre des exigences qui ne sont jamais parfaitement conciliables.

#### L'image vésiculaire, conditions de formation et d'observation

La densité optique de l'image est fournie par des microbulles (ou vésicules) qui agissent comme centre de diffusion de la lumière. On peut expliquer cet effet par la différence d'indice de réfraction entre le milieu polymérique et le milieu gazeux de la microbulle.

Les conditions d'observation de l'image dépendent de l'ouverture de l'optique. Les conditions optimales sont atteintes avec des microbulles de diamètre de  $0,4$  à  $0,6\ \mu\text{m}$ . Enfin, il convient de signaler que ces microbulles ne se forment pas au hasard dans la matrice amorphe du liant mais semblent se localiser en certains points préférentiels qui jouent le rôle de sites de nucléation. Ces sites, probablement des discontinuités existant normalement dans le milieu, peuvent être provoqués volontairement, soit par l'introduction d'additifs qui procurent des micro-interfaces (cires, agents tensioactifs, polymères), soit par un traitement à l'eau chaude ou à la vapeur d'eau. Par ce traitement, un peu d'eau pénètre dans le milieu, le rend légèrement laiteux par suite de la formation de multiples microfissures qui constituent autant de sites de nucléation. La sensibilité du film et la stabilité de l'image latente sont toutes deux accrues par ce traitement. Ainsi, il apparaît que le procédé vésiculaire, simple dans son principe, a exigé une préparation très élaborée du matériau pour les applications auxquelles il a paru particulièrement adapté et qui sont les mêmes que celles du procédé diazo, à savoir, la reproduction de microfilm COM et la microédition.

L'un et l'autre procédés présentent la même sensibilité, qui reste faible ( $10^{-2}$  joule  $\cdot\text{cm}^{-2}$  sur la figure 3). Ils mettent en jeu la même réaction monoquantique. Il n'y a pas d'amplification avec le procédé diazo et il ne semble pas que la formation de microbulles par chauffage dans le cas du film vésiculaire constitue un facteur d'amplification.

#### Résolution

Dans le cas du film diazo les facteurs qui limitent la résolution sont le pouvoir résolvant de l'optique d'exposition, l'épaisseur de la couche et la migration latérale de la molécule de colorant. Il est évident que la dimension de la molécule de colorant n'est pas un facteur limitant.

Dans le cas du film vésiculaire, la résolution est limitée par la dimension des microbulles. Pratiquement on atteint  $400$  à  $500$  traits/mm.

#### Les photopolymères

Sous ce vocable sont compris une variété de matériaux photosensibles comprenant un polymère qui joue un rôle actif autre que celui de simple liant. Le terme « photopolymère » ne décrit pas une catégorie chimique précise, mais recouvre plutôt un certain nombre de réactions impliquant des polymères dans leur interaction avec la lumière :

- photoréticulation de polymères,
- photodégradation de polymères,
- photomodification de polymères,
- polymérisations photo-initiées.

Ce qui distingue ces matériaux photosensibles des autres matériaux d'enregistrement d'image, c'est que l'action de la lumière, agissant sur une molécule ou sur un motif déterminé d'une macromolécule provoque, sans traitement ultérieur, un effet macroscopique massif important dans le matériau tel qu'une modification de la solubilité, du point de fusion, de l'adhésion, du caractère



hydrophile. Ces effets proviennent en général d'une modification de la masse moléculaire.

Le réseau bi- ou tridimensionnel ainsi créé ou détruit par l'action de quelques photons peut être aisément mis en évidence par apport d'énergie extérieure, celle de la solvataion dans le cas d'un développement par un solvant, celle d'un plasma pour un traitement à sec, celle de l'énergie thermique pour obtenir un ramollissement... Ceci est à opposer, par exemple, aux cristaux d'halogénure d'argent qui, après exposition à la lumière, ne peuvent être distingués des cristaux non exposés que seulement par l'action d'un révélateur bien déterminé.

Ces propriétés des photopolymères les ont naturellement destinés à des applications spécifiques pour lesquelles ils ont acquis une importance croissante. Citon « l'UV curing »\*, le séchage des encres d'imprimerie, les laques « UV curable » et surtout les arts graphiques, la lithographie et la micro-électronique. Cette dernière n'aurait d'ailleurs pas pu voir le jour sans les photopolymères. Ces applications ont une grande importance économique, raison pour laquelle, dans le cadre nécessairement restreint de cet exposé, nous avons choisi de nous limiter au seul domaine des résines photosensibles ou « photoresists » dans leur application à la microélectronique, de façon à illustrer les principaux problèmes rencontrés dans la conception de ces matériaux et aussi quelques-uns de leurs développements très récents.

La micro-électronique moderne repose sur la capacité de transférer des images précises sur un substrat de semiconducteur par exposition d'une couche mince de polymère, le photoresist, à une radiation modulée (visible, UV, RX, électrons...). « Photoresist », ce terme désigne la propriété essentielle de ce film mince de résister à une attaque chimique, ionique ou autre...

Depuis quelques années, les besoins de l'industrie électronique ont exigé un accroissement constant de la densité fonctionnelle des circuits intégrés, c'est-à-dire une réduction de la taille des microcomposants disposés sur la pastille de silicium\*\*.

Les photoresists sensibles à l'ultraviolet ( $\lambda > 3\ 000 \text{ \AA}$ ) ont permis de reproduire des motifs de dimension supérieure au micron. En dessous de cette dimension, il y a limitation de la résolution par les effets de la diffraction. On surmonte ce problème en utilisant l'UV lointain (3 000-1 900  $\text{\AA}$ ), les rayons X mous (50-4  $\text{\AA}$ ), les faisceaux d'électrons ( $\lambda$  associée jusqu'à 0,1  $\text{\AA}$ ), et enfin les faisceaux d'ions ( $\lambda$  0,01  $\text{\AA}$ ). Il existe deux types de résines photosensibles :

- les résines négatives qui se polymérisent ou se réticulent sous l'action d'une radiation avec pour conséquence une diminution de leur solubilité,
- les résines positives : celles-ci se dégradent sous l'action des photons. Il y a coupure de chaînes, diminution de la masse moléculaire et accroissement de la solubilité.

La figure 5 présente schématiquement ces résines, les réactions photochimiques qui leur sont propres, les conditions d'irradiation et les résultats obtenus.

La photochimie des résines sensibles aux radiations de longueurs d'ondes supérieures à 300 nm est bien connue. Les photoréactions impliquent les doubles liaisons conjuguées  $\pi$  et provoquent des modifications prévisibles de la solubilité de matériau.

Lorsque l'exposition est effectuée par des radiations plus énergétiques ( $\lambda < 300 \text{ nm}$ ), deviennent alors possibles d'autres réactions primaires telles que l'excitation de doubles liaisons isolées, des liaisons  $\sigma$ , des paires d'électrons non liants avec production d'intermédiaires réactifs (ions, radicaux libres, électrons secondaires, espèces excitées). Ces processus sont provoqués par l'UV lointain, les rayons X, les faisceaux d'électrons et les faisceaux d'ions. On entre alors dans le domaine de la radiochimie. C'est ainsi que les réactions provoquées dans les polymères par des rayons X ou des faisceaux d'électrons produisent les mêmes espèces intermédiaires selon les mêmes mécanismes réactionnels. La production d'espèces hautement réactives tels que les radicaux

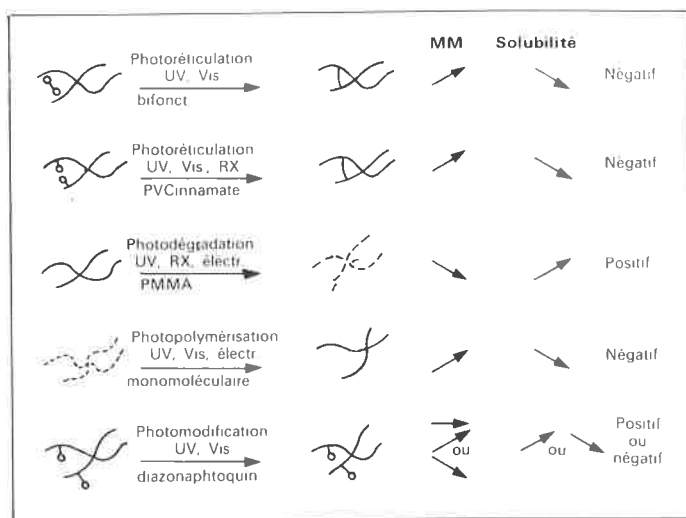


Figure 5.

libres peuvent conduire aussi bien à des réticulations du polymère qu'à la fragmentation des chaînes. Selon la structure et le mécanisme prédominant, le polymère se comportera donc en résist négatif ou positif.

Les résists positifs utilisés avec ces radiations sont conçus avec des liaisons faibles dans la chaîne principale (ex. : polyoléfinesulfones), les résists négatifs portent les groupes labiles dans les chaînes latérales de façon à ce que leur dégradation ne perturbe pas le squelette de la macromolécule mais procure des valences libres pour la réticulation.

Suite à l'irradiation, on obtient sur les zones choisies un film protecteur du substrat semiconducteur.

Mais la sensibilité élevée des polymères aux radiations ne représente seulement qu'une des exigences demandées à ces photoresists. Ils doivent posséder en outre un très bon contraste, une haute résolution, une bonne adhérence sur le support et une bonne résistance thermique et chimique.

En effet, ce film protecteur doit pouvoir résister aux attaques sévères des processus de fabrication de la microélectronique sans qu'il en résulte une altération des dimensions requises au bon fonctionnement du dispositif électronique. Cette couche mince doit ainsi résister aux solvants, aux acides forts, à la gravure par plasma, à l'implantation d'ions et à l'élévation de température qui en résulte. La haute sensibilité aux radiations et une résistance élevée à ces derniers agents sont rarement compatibles. Les qualités finales du résist dépendent donc d'un équilibre critique dans la composition des polymères et des copolymères, en général obtenu en ajustant les proportions entre les groupes labiles et les groupes solubilisants, et aussi par des modifications de structure chimique qui apportent la résistance appropriée et par les conditions de développement.

Voici quelques exemples pour illustrer la conception de ces matériaux.

### 1. Le polyvinylcinnamate

C'est le type même de la résine photoréticulable. La photoréticulation s'obtient par irradiation dans l'ultraviolet selon la réaction suivante (figure 6).

Le matériau photosensible consiste en un film mince du polymère déposé sur le support par évaporation d'un solvant. Le photoresist polymérique est sous forme amorphe. Après exposition UV au travers d'un masque et photoréticulation, le développement est effectué par traitement par un solvant.

Reiser a constaté que le rendement quantique de la réaction diminue au cours de la phototransformation et atteint zéro lorsque

\* durcissement aux UV.

\*\* 500 000 transistors par puce « de silicium ».

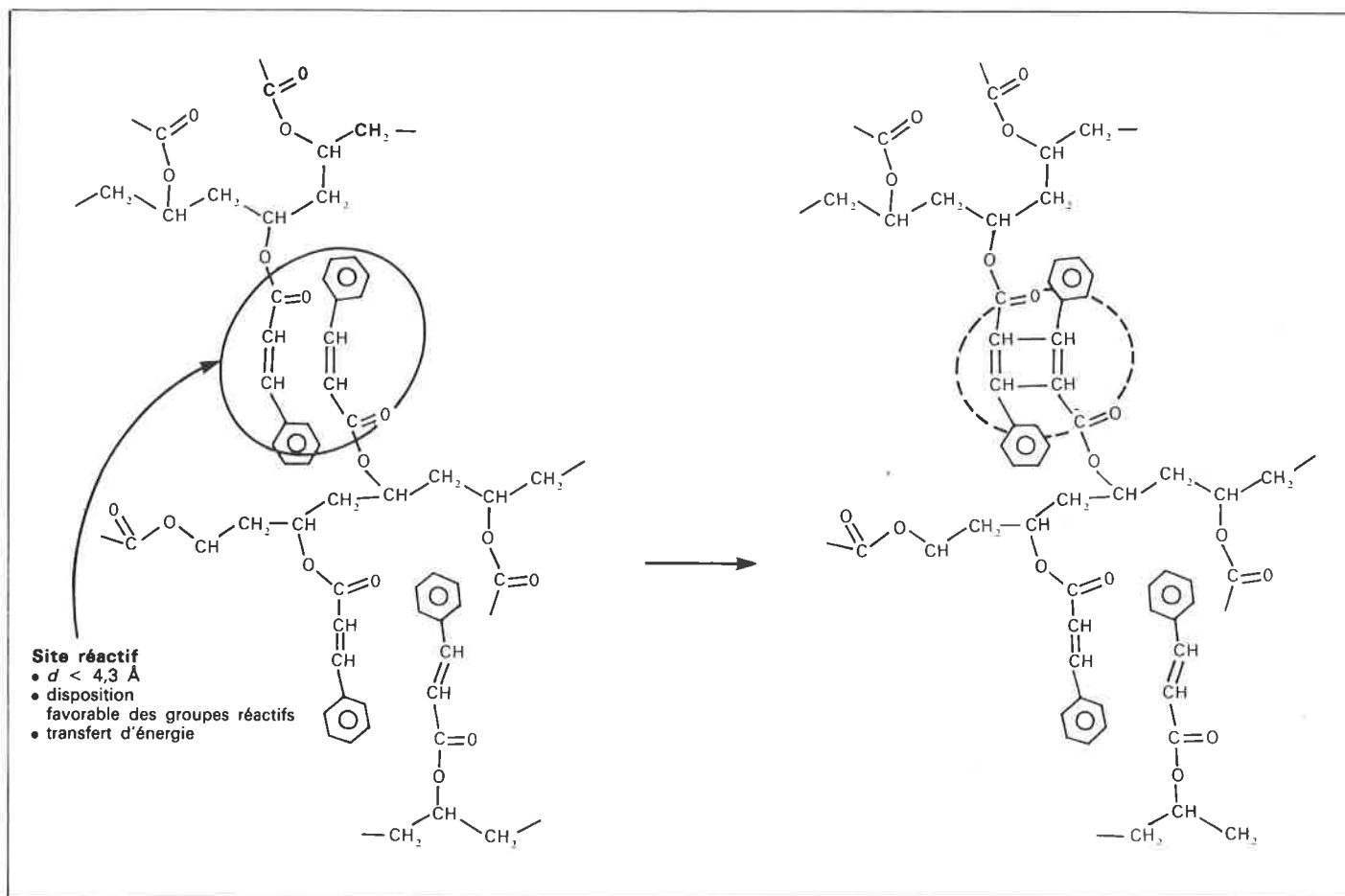


Figure 6. Photoréticulation.

50 % des groupes réactifs ont réagi. Ceci veut dire qu'environ la moitié des groupes cinnamoyl dans la matrice ne réagissent pas. Ils ont cependant tous la même structure chimique. Dans un milieu cristallin, cette même réaction a lieu si les groupes sont orientés parallèlement et à moins de 4,3 Å les uns des autres. La même exigence doit exister en milieu amorphe. On arrive ainsi au concept de site réactif dont l'activité dépend de la disposition relative des groupes en présence. Il a pu être démontré par ailleurs qu'un phénomène de transfert d'énergie de groupe en groupe depuis le lieu d'absorption du photon jusqu'à un site réactif, agissant comme piège d'énergie, contribue à l'accroissement de l'efficacité du processus global.

Ces quelques observations illustrent de façon remarquable l'influence de la structure du matériau sur le phénomène photochimique.

## 2. Le polyméthylmétacrylate (PMMA)

Ce polymère de haute masse moléculaire est sensible aux radiations UV, aux faisceaux d'électrons, aux rayons X ainsi qu'aux faisceaux d'ions. L'excitation par des UV de courtes longueurs d'onde (230 à 280 nm) provoque une transition  $n \rightarrow \pi^*$  du carbonyle qui entraîne une fragmentation de la chaîne en groupes de plus faible masse moléculaire. La solubilité est fortement accrue. Le PMMA est utilisé industriellement comme résist positif (par irradiation aux UV ou aux électrons) en raison de sa très haute résolution et malgré sa faible sensibilité.

## 3. Photodécomposition avec ablation

L'emploi d'un photorésist requiert en principe deux étapes : l'irradiation, puis le développement soit par solvant, soit par plasma.

Srinivasan a récemment observé à IBM que lorsque certains films

minces de polymères sont irradiés par un laser à excimère dans l'UV lointain, les macromolécules sont fragmentées en molécules suffisamment petites pour pouvoir être volatilisées immédiatement à une température relativement peu élevée (figure 7). Le

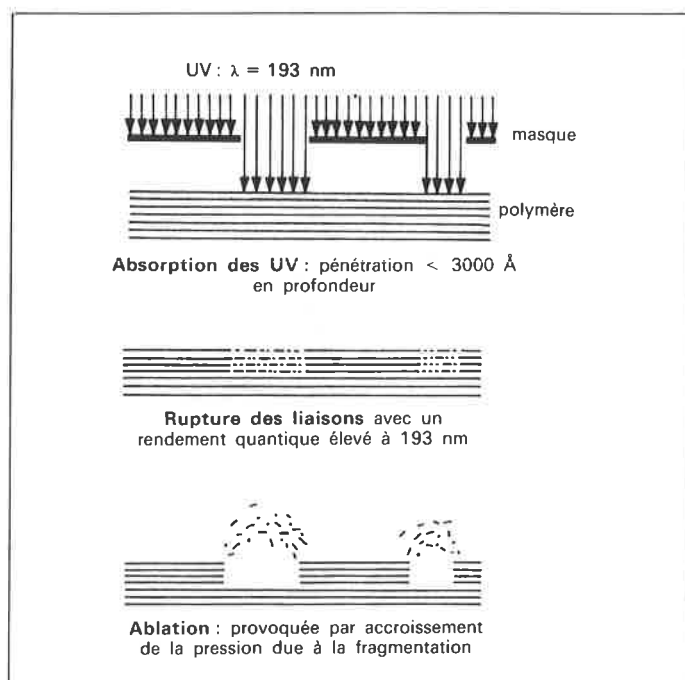


Figure 7. Photodécomposition avec ablation (d'après Srinivasan, IBM).



phénomène a lieu à partir d'un seuil déterminé de l'intensité d'irradiation. Les fragments vaporisés éliminent avec eux l'excès d'énergie de l'impulsion laser. La suppression de la deuxième étape, celle du traitement, permet d'obtenir une excellente résolution qui ouvre la voie à la lithographie submicronique. Les bords des reliefs sont particulièrement nets, les parois verticales ainsi que le montre le cliché de la figure 8.

#### 4. Photorésists monomoléculaires

Ils sont utilisés pour la microlithographie sous faisceau d'électrons. Les facteurs qui limitent la résolution des résines négatives sensibles aux électrons sont les suivants :

- dimensions du faisceau d'électrons au point de focalisation,
- épaisseur de la couche de résine,
- rétrodiffusion dans la résine des électrons absorbés par le substrat.

Barraud et ses collaborateurs au C.E.A. à Saclay ont conçu des photorésists à base de couches monomoléculaires d'acide  $\omega$ -tricosénoïque, procédé qui permet de contrôler parfaitement l'épaisseur de la couche (930 Å par ex.).

En combinant l'utilisation de cette couche mince avec un faisceau d'électrons d'énergie limitée de façon à avoir une absorption totale des électrons dans la couche de résine, on provoque la polymérisation de l'acide gras en macromolécules présentant une très faible dispersion de la masse moléculaire. Le dernier effet,

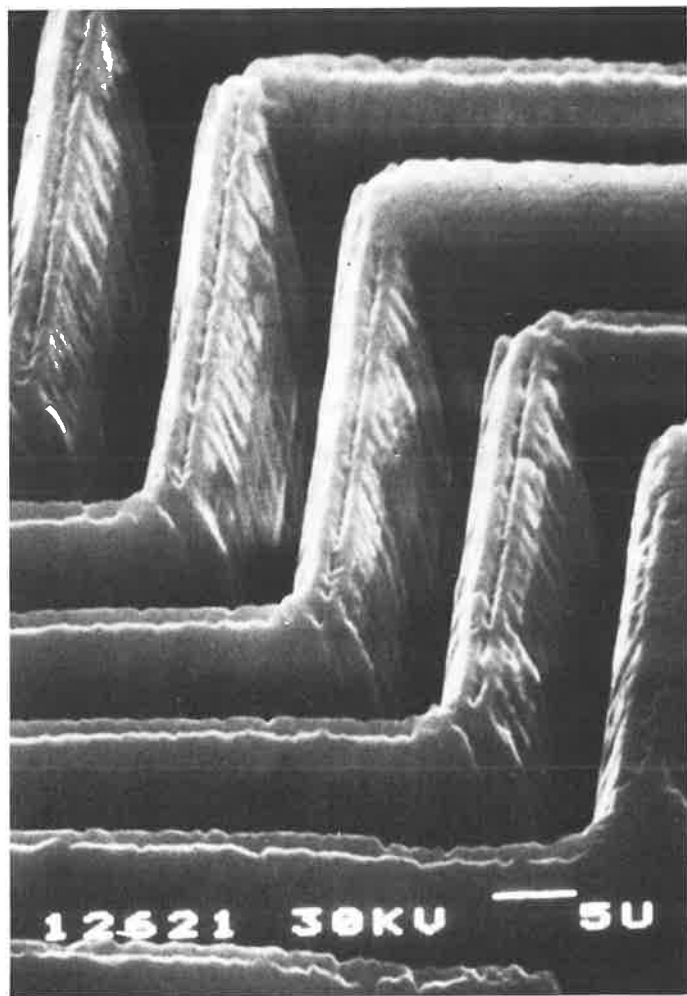


Figure 8. Motif micro-électronique gravé dans un film de 50 µm d'épaisseur de Riston (résist négatif Dupont) par un laser excimère de 193 nm (Srinivasan, IBM).

inattendu, serait dû à une « propagation de la polymérisation limitée par les contraintes ».

La résolution finale obtenue atteint 600 Å soit plus de 100 000 traits/mm. Ce dernier exemple montre clairement l'influence directe de la structure du matériau sensible sur la résolution.

#### La photographie argentique

Nous abordons ici la catégorie des « matériaux solides photoconducteurs ». Ceux-ci se distinguent par de nombreux aspects des matériaux que nous venons de décrire. Comment est constitué un film photographique ? C'est un véritable matériau composite, une dispersion de microcristaux d'halogénures d'argent ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) dans un liant, la gélatine. C'est l'association de ces deux composants, dans des conditions bien déterminées qui permet de préparer les films modernes avec leurs performances remarquables.

L'élément photosensible est le cristal d'halogénure d'argent. Les premières émulsions photographiques contenaient des cristaux de toutes formes et de toutes dimensions. Aujourd'hui, on sait préparer de façon très contrôlée des cristaux homodispersés, soit cubiques, soit octaédriques, soit plats (figure 9) avec une régularité qui approche celle des éléments en électronique.

Cependant, un cristal d'halogénure d'argent parfait, dépourvu de défauts physiques et d'impuretés, est insensible à la lumière : il ne peut s'y former une image latente. Peut-on alors expliquer les propriétés exceptionnelles des halogénures d'argent et tout particulièrement leur sensibilité ?

Ce sont des photoconducteurs, chaque photon absorbé provoque la création d'une paire électron-trou positif. Mais il ne resterait aucune trace de l'absorption du photon si le cristal d'AgX ne possédait pas des caractéristiques particulières qui permettent d'empêcher la recombinaison des 2 porteurs et rendent irréversible le processus en conduisant à la formation de l'image latente.

Il est en effet possible d'introduire dans le réseau cristallin des pièges à électrons et à trous positifs qui s'opposent à leur recombinaison. Il existe par ailleurs des ions  $\text{Ag}^+$  interstitiels, mobiles, qui viennent neutraliser les électrons piégés avec formation d'atomes d'argent, dont sera constitué le germe d'image latente. Enfin, un phénomène essentiel, celui de « concentration » conduit de façon très efficace à la formation de ce germe. Ce phénomène de concentration est essentiel; ce qui justifie une description plus détaillée de ce processus (figure 10).

- La bande interdite (band gap) a une largeur de 2,6 eV, énergie minimale requise pour créer une paire électron-trou et libérer un électron dans la bande de conduction. Cette énergie minimale de 2,6 eV correspond à une absorption limite de 475 nm (lumière bleue).

- L'électron excité dans la bande de conduction est libre de se déplacer dans le cristal avec une mobilité de l'ordre de  $75 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Dans un cristal pur de bromure d'argent, sans dislocations, l'électron libre existe pendant  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  seconde avant d'être piégé de façon permanente. Le piège est un site localisé dans le cristal possédant un caractère accepteur d'électrons. Le piégeage a lieu par perte d'énergie.

Avant d'être piégé définitivement, l'électron peut passer plus de 99 % de son temps dans des pièges peu profonds dont il est chaque fois libéré par agitation thermique. Ceci implique que chaque piégeage a lieu en moins d'une nanoseconde. La capture d'un électron par un piège rend ce piège plus négatif. Un ion  $\text{Ag}^+$  interstitiel, mobile, peut alors être attiré par le piège chargé négativement et s'y combiner en restituant au piège la charge initiale. Il y a formation d'un atome d'argent Ag. Cette étape correspond à un accroissement de la profondeur du piège et à un accroissement de la durée de vie moyenne de l'électron dans le piège (environ 8 secondes). Ces deux facteurs (profondeur et durée) sont favorables pour piéger un deuxième électron qui sera neutralisé par un deuxième ion d'argent. Un centre de deux atomes d'argent est alors formé; il est stable mais n'est pas capable de

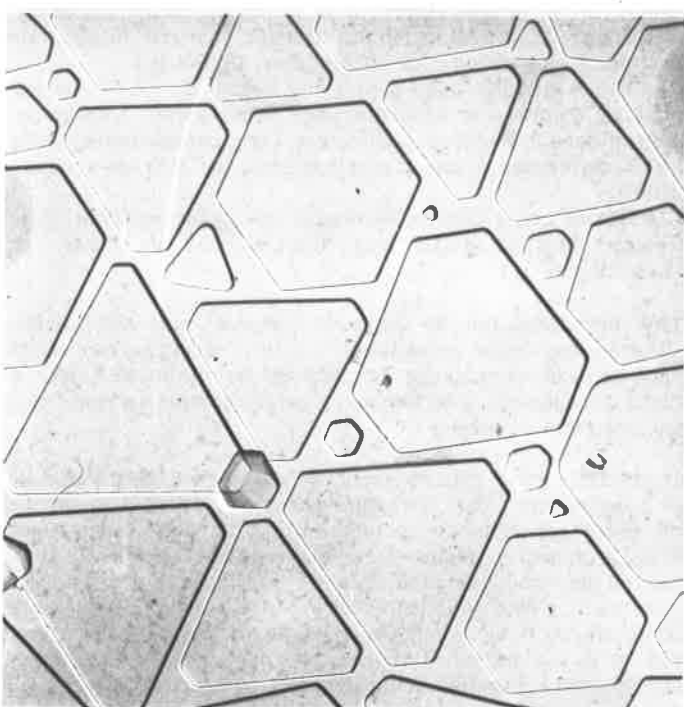
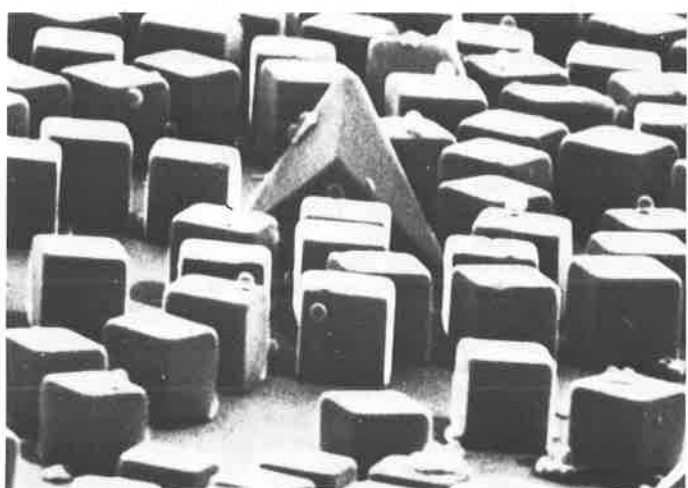
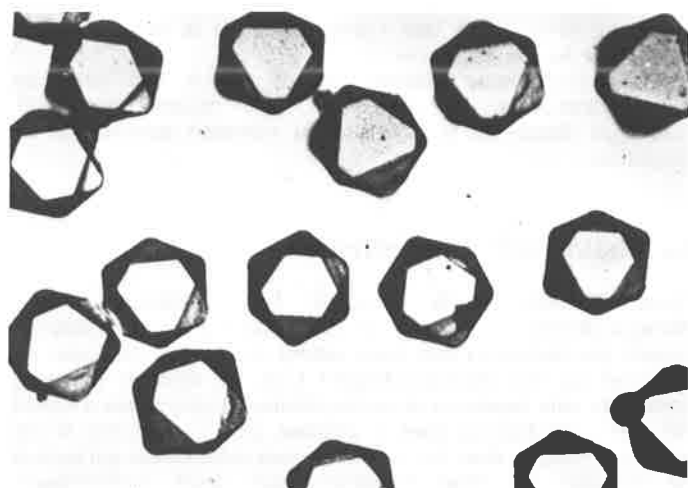


Figure 9. Cristaux d'halogénure d'argent : octaédriques, cubiques, plats. (Kodak-Pathé).

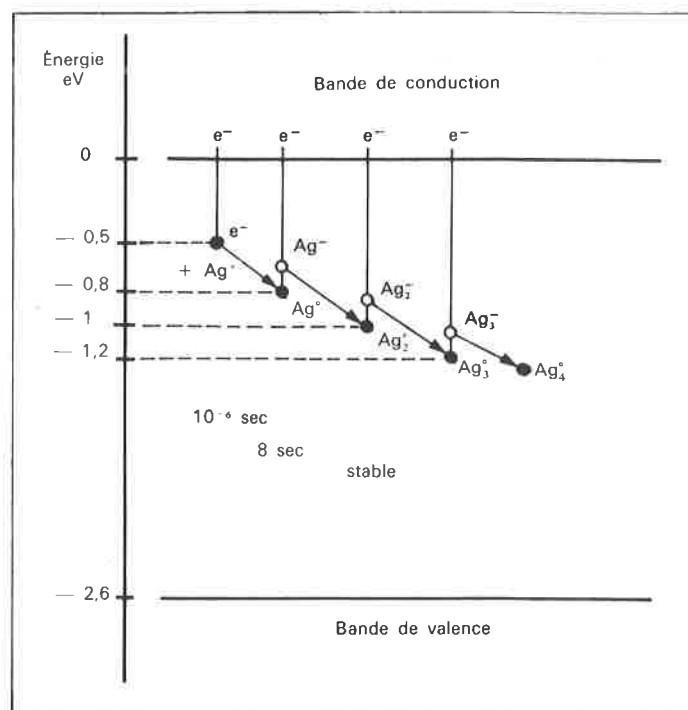


Figure 10.

catalyser le développement par un révélateur normal. Le piège s'est encore approfondi avec l'apport du 2<sup>e</sup> atome d'argent.

Avec un 3<sup>e</sup> électron et un 3<sup>e</sup> ion d'argent, le centre à 3 atomes peut catalyser le développement.

Il faut attirer l'attention sur deux caractéristiques importantes de ce phénomène qui rendent la sensibilité des halogénures d'argent unique en son genre :

- l'instabilité de l'atome d'argent seul,
- l'approfondissement des pièges à électrons par la présence d'un nombre croissant d'atomes d'argent.

La première caractéristique empêche qu'une image latente ne se forme à l'obscurité, la deuxième est à la base du phénomène de concentration qui conduit à la formation d'image latente et évite celle d'atomes d'argent isolés non utilisables.

Ces étapes de la formation de l'image latente sont illustrées sur la figure 10. On voit les niveaux d'énergie des sites de piégeage : la profondeur des pièges va en s'approfondissant chaque fois qu'un atome d'argent est ajouté et passe de 0,5 eV (calculé d'après la durée de vie de l'électron libre :  $10^{-6}$  s), à 0,8 eV (calculé d'après la durée de vie de Ag : 8 s), jusqu'à 1,2 eV (d'après le niveau de Fermi de l'argent). Il semble donc exister dans les cristaux d'halogénure d'argent, à l'exception du fluorure, un délicat équilibre structural (dimensions des ions), ionique et électronique qui fasse de ces cristaux, combinés à un réducteur approprié, un des détecteurs les plus sensibles de l'action de la lumière.

Un certain nombre d'autres facteurs contribuent au caractère exceptionnel des halogénures d'argent :

L'ion argent est monovalent : un seul électron est nécessaire pour sa réduction.

L'argent étant un métal noble, l'ion est donc facile à réduire et le métal est inaltérable.

A cet ensemble de caractéristiques qui sont à la base du processus de formation de l'image latente, il faut mentionner que la probabilité de recombinaison gémée électron-trou serait relativement faible pour deux causes :

- la première en raison de la configuration spéciale des bandes d'énergie du cristal (matériau à bande interdite indirecte),
- la deuxième en raison de la constante diélectrique élevée des halogénures d'argent qui réduit en conséquence l'attraction coulombienne entre deux charges et donc la recombinaison gémée.



Actuellement, les théoriciens considèrent que les cristaux les plus sensibles requièrent 2,7 photons (statistiquement) pour rendre un grain développable.

Compte tenu de ces caractéristiques très particulières, toute une préparation est nécessaire pour obtenir la sensibilité optimale du cristal dans la couche de gélatine. La figure 11 schématise les divers facteurs qui agissent sur cette sensibilité, permettent de la contrôler et qui sont introduits au cours de la préparation du film :

- morphologie (cubique, octaédrique, plats) et dimensions (0,05 à 5  $\mu\text{m}$ ) des cristaux,
- sensibilisation spectrale par colorants.

Ces deux facteurs conditionnent la probabilité d'absorption des photons et l'énergie des photons absorbés,

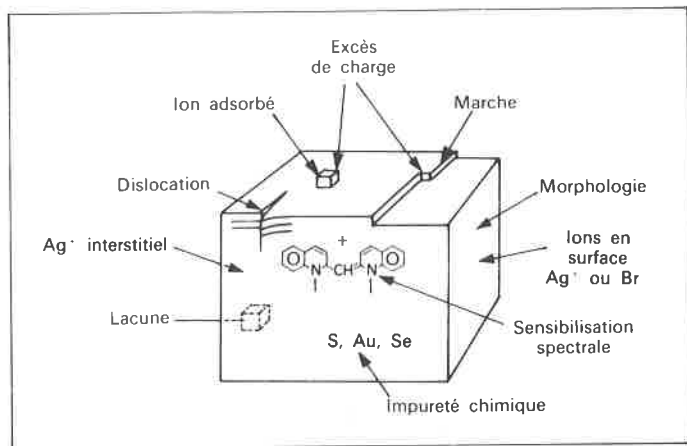


Figure 11. Facteurs de sensibilité du cristal d'AgBr

- nature ionique de la surface (excès d'ions halogénure ou d'ions  $\text{Ag}^+$ ),
- défauts physiques internes ou externes (lacunes, dislocations, ions interstitiels),
- impuretés chimiques (S, Se, Au...) en surface ou à l'intérieur du cristal,
- cristaux à sensibilité interne.

Ces quatre facteurs sont responsables de la création de pièges pour les électrons et trous positifs formés par absorption des photons.

#### Sensibilité, résolution et contraste des films d'halogénure d'argent

Pour les grains les plus sensibles, le rendement quantique est de 30 %. Pour l'ensemble des grains d'un film, le rendement moyen est de quelques %.

Les premiers seront développables pour de très faibles expositions, les autres, dans les parties moins éclairées de l'image demanderont beaucoup plus de photons pour former une image latente. Ceci introduit la notion de contraste : en effet, si tous les grains avaient la même sensibilité, le contraste serait de 1, tous les grains étant développables pour la même exposition, il ne serait pas possible d'avoir un bon rendu des tons continus.

Il est donc nécessaire qu'un film argentique contienne des grains peu sensibles à côté des grains très sensibles.

La résolution est en général d'autant plus élevée que la sensibilité est plus faible. Elle peut atteindre 3 000 traits/mm pour les émulsions avec les grains les plus fins (films holographiques).

#### Structure des films pour la photographie en couleur

On aborde là un véritable matériau composite : jusqu'à 20 couches, de quelques microns d'épaisseur chacune, sont superposées dans le film couleur à développement instantané (figure 1). Il est hors de propos de traiter ici ces produits hautement performants.

## L'électrophotographie et les CCD \*

Dans tout matériau photoconducteur, un photon lumineux sépare une paire électron-trou positif. Ceux-ci ont une tendance naturelle à se recombinaison sans laisser de trace exploitable de l'action de la lumière. Nous avons vu que les halogénures d'argent possèdent, intrinsèquement, un ensemble de caractéristiques qui peuvent rendre irréversible la création de cette paire de porteurs.

Est-il possible de rendre irréversible ce processus dans un photoconducteur quelconque ? C'est ce qui est réalisé dans les procédés électrophotographiques et les CCD en particulier.

## L'électrophotographie

L'électrophotographie a été inventée par C. Carlson, expert en brevets, pourvu d'une formation de physicien, il entreprit en 1934 d'inventer un procédé de reproduction de documents. Avec l'aide d'Otto Kornei, Carlson fit, en 1938, la première démonstration d'obtention d'une image par électrophotographie. La plaque photosensible était composée d'une couche de soufre pur déposée à l'état fondu sur une plaque de zinc. L'ensemble était chargé électrostatiquement en frottant la surface avec un chiffon. La plaque était alors exposée au travers de l'épreuve transparente à reproduire. Les charges électriques étaient neutralisées dans les zones illuminées devenues conductrices. L'image latente obtenue était alors rendue visible par saupoudrage avec de la poudre de lycopode qui était retenue sur les zones non illuminées.

Une des caractéristiques les plus importantes de l'électrophotographie est la possibilité de « déclencher » la sensibilité immédiatement avant l'exposition.

Les avantages en sont évidents ; cela permet en particulier de manipuler les éléments photosensibles à la lumière et accroît la durée de conservation.

Le photorécepteur est l'élément central de ce procédé. Il est constitué d'un photoconducteur, soit déposé à la surface d'un cylindre conducteur, soit d'une courroie conductrice servant de contre-électrode. Le photorécepteur doit pouvoir être réutilisé 10 000 à 1 million de fois. Après chaque image, il est nettoyé et remis dans son état initial pour l'image suivante. La surface doit résister à l'usure provoquée par le développeur, le papier et les dispositifs de nettoyage.

Voici la description des étapes successives de la formation de l'image (figure 12) :

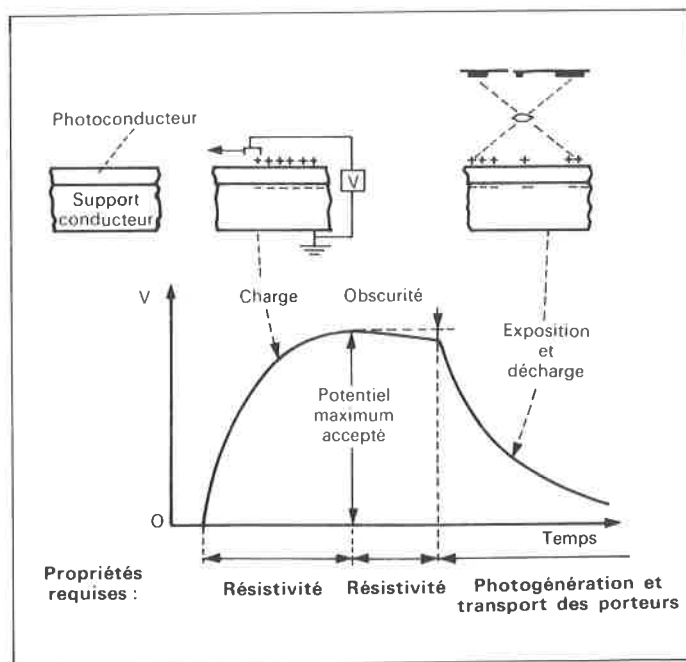


Figure 12. Électrophotographie.

\* CCD : charge coupled device.

## 1. L'étape de la charge électrique

Cette première étape consiste à déposer à la surface du photoconducteur une charge électrique uniforme, ce qui conduit à créer simultanément un champ uniforme au travers de la couche. Cette charge est stable dans la mesure où le photoconducteur est isolant. La charge électrique est déposée à l'obscurité au moyen d'une effluve (effet couronne) provenant de fils métalliques portés à une tension positive ou négative supérieure à 6 000 volts. Les ions de même signe que le fil sont projetés vers la surface du photoconducteur. La charge de ce dernier est donc la même que celle du fil métallique. Dans le cas d'une décharge positive, le cas le plus général, les ions mis en jeu sont soit des protons hydratés, soit des oxydes d'azote hydratés ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ) selon l'humidité relative. Ce sont des ions ( $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{O}^{2-}$ ) dans le cas d'une décharge négative. Dans l'opération proprement dite de la charge corona, le dispositif corona se déplace et balaye régulièrement la surface du photoconducteur. On peut observer que le potentiel de la plaque croît au cours de la charge jusqu'à atteindre un potentiel maximal accepté pour lequel les fuites de courant compensent les charges additionnelles. Le potentiel de surface peut atteindre 500 à 800 volts.

## 2. L'étape d'exposition

L'image optique du document à reproduire est alors projetée sur la surface chargée : chaque photon absorbé par le photoconducteur libère un électron et un trou positif. Les deux porteurs positif et négatif sont séparés sous l'action du potentiel élevé de surface. Si la charge couronne déposée en surface est positive, on voit que chaque électron qui atteint la surface neutralise en ion positif : il en résulte une décroissance progressive du potentiel de surface. Ce processus se continuera pour chaque photon absorbé, tant que le potentiel de surface sera suffisant pour séparer les porteurs de charge et les faire migrer vers la surface.

La courbe de décharge à la lumière explicite bien cette double action de migration et de neutralisation. Ce processus est très efficace car les porteurs sont soumis à un champ élevé. Le film photoconducteur apparaît donc, dans ces conditions, comme un récepteur efficace de la lumière, pour autant que des pièges ne s'opposent pas à la migration des porteurs.

Il en résulte une image latente électrostatique, les zones non exposées ayant conservé leur charge électrique initiale alors que les zones exposées ne conservent qu'une charge résiduelle faible.

## 3. L'image latente électrostatique

L'image latente en électrophotographie peut être considérée soit comme une répartition de charges électriques à la surface du photorécepteur, soit assimilée aux lignes de champ électrique qui s'étendent au-dessus du photorécepteur. Il est évident que ce sont les charges qui produisent le champ; cependant, c'est ce dernier qui contrôle le développement, c'est-à-dire qui contrôle comment et où le « toner » est déposé. Il est donc préférable de considérer l'image latente comme un champ électrique aussi bien que comme une charge.

Cette image latente de « champ électrique » n'est définie que par rapport à des conditions particulières de développement : présence d'une électrode de développement, nature du développeur, etc.

## 4. L'étape du développement

L'image latente électrostatique peut être rendue visible par une grande variété de techniques : c'est l'étape d'amplification.

Elle peut être rendue visible, par exemple, par projection sur la surface chargée du photoconducteur de fines particules pigmentées, le « toner ». Les particules de toner sont attirées seulement là où les lignes de champ électrostatique s'étendent au-dessus de la surface du photorécepteur.

Dans le développement par cascade, les particules (diamètre : 10  $\mu\text{m}$  environ) sont portées par des petites billes en matériau diélectrique ayant des dimensions 10 à 50 fois celles du toner. Leur

charge qui se fait par effet triboélectrique est de signe opposé à celle de l'image électrostatique. D'autres modes de développement existent : développement par brosse magnétique, développement liquide... etc. L'étape du développement est suivie de celle du transfert de l'image sur une feuille réceptrice puis du fixage par voie thermique.

## Le matériau photoconducteur (figure 13)

La couche de photoconducteur doit remplir simultanément plusieurs fonctions : la photogénération de porteurs de charge, suivie de leur séparation sous l'effet du champ, le transport de ces charges au travers d'une couche d'épaisseur suffisante de diélectrique, l'ensemble ayant lieu dans un matériau possédant une résistance mécanique suffisante.

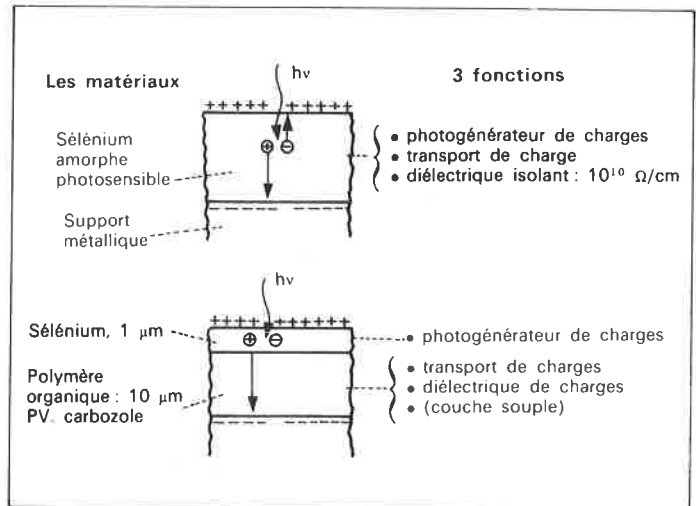


Figure 13. Le photoconducteur.

L'accroissement de conductibilité par exposition à la lumière, c'est-à-dire la photoconductibilité, doit être important; c'est ce facteur qui, avec la résistivité à l'obscurité détermine le rapport signal/bruit et la sensibilité.

Leur résistivité doit être élevée ( $> 10^{12}$  ohm/cm), de façon à garder la charge suffisamment longtemps à l'obscurité (quelques minutes) jusqu'au moment de l'exposition. Ceci est toutefois moins strict avec des machines modernes, car les opérations se succèdent automatiquement à haute cadence (quelques secondes).

Du soufre, assez médiocre photoconducteur, on est passé au sélénium amorphe pur ou en alliage avec de l'arsenic, de l'antimoine, ou du tellure, à l'oxyde de zinc, à l'oxyde de titane ou au sulfure de cadmium en microcristaux dispersés dans un liant et, plus récemment, à des photoconducteurs organiques.

Au cours de cette évolution, on a cherché à séparer ces fonctions en utilisant des matériaux composites. Un film très mince ( $< 1 \mu\text{m}$ ) de sélénium est déposé sur une couche d'un polymère aromatique de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur poly (N- vinyl carbazole). La première couche est suffisamment épaisse pour absorber la totalité de la lumière, avec, en conséquence, création de trous positifs. La seconde a une très faible photosensibilité mais des propriétés diélectriques et de transport excellentes.

L'ensemble constitue un matériau photosensible de haute performance qui possède en plus des propriétés mécaniques améliorées, en particulier en ce qui concerne la flexibilité, avantage décisif pour en fabriquer des courroies photosensibles plus faciles à utiliser que des tambours.

On peut atteindre des résultats analogues en utilisant un colorant photosensibilisateur (à l'état moléculaire ou de microcristaux) qui assure la création des porteurs, en présence d'un composé aromatique (triphénylamine) qui assure le transport des charges,



l'ensemble étant dispersé dans une matrice de polycarbonate qui assure les propriétés mécaniques.

## Sensibilité et résolution

Divers calculs sur la sensibilité théorique limite du procédé électrophotographique ont été effectués. Brièvement, ils reposent sur les considérations suivantes :

- le rendement du photorécepteur atteint l'unité si le champ provenant des charges déposées dépasse  $10^3$  volts/cm, ce qui correspond à  $3.10^9$  charges élémentaires/cm<sup>2</sup>. On prend en principe  $3.10^{10}$  charges,
- $3.10^{10}$  photons/cm<sup>2</sup> sont nécessaires pour dissiper ces charges,
- il faut environ  $1.10^{10}$  charges élémentaires/cm<sup>2</sup> pour retenir des particules de toner de 2 µm de diamètre conduisant à une couche uniforme de densité optique 2,
- en reprenant la définition de la sensibilité ASA-ISO, on arriverait à une sensibilité théorique ultime de 500 ASA-ISO.

Dans des conditions non optimales, il aurait été possible de faire des images électrophotographiques avec une sensibilité de 100 ASA. (H. Kiess).

Pour les produits commercialisés, la sensibilité est nettement inférieure et de l'ordre de  $10^{-7}$  joules.cm<sup>-2</sup>. Par ailleurs, la résolution, qui dépend de l'épaisseur du film de photoconducteur et de la dimension des particules de toner, dépasse aujourd'hui 100 l/mm.

## Les CCD : Charge Coupled Devices ou dispositifs à transfert de charges

Les CCD sont des dispositifs électroniques de traitement de signal qui ont trouvé un champ d'application très prometteur dans le domaine de l'enregistrement d'informations optiques. On parle alors de « détecteurs de signaux optiques », de « photosenseurs », de « détecteurs d'image », « de dispositifs pour imagerie électronique ». Dans le cas des applications optiques, les CCD assurent les fonctions de photodétection puis de transfert de charge vers les dispositifs de traitement de l'image. Le matériau photosensible utilisé dans le photodétecteur est un photoconducteur, actuellement le silicium. Comme dans tout photoconducteur, l'acte primaire de l'action de la lumière est la création d'une paire de porteurs de charge. Le dispositif électronique « construit » sur la pastille de silicium, le CCD a pour rôle d'empêcher la recombinaison de la paire électron-trou, puis d'extraire le signal électrique créé par un transfert de charge hors du dispositif détecteur avec un maximum d'efficacité.

Un CCD est composé d'un ensemble d'électrodes déposées selon un motif régulier à la surface d'une pastille de silicium oxydée en surface. Chaque électrode constitue alors avec la couche de silicium, dont elle est séparée par le film mince isolant de SiO<sub>2</sub>, une capacité de type MOS (metal-oxide-semi conductor). L'application d'une tension (positive par ex.) à cette capacité provoque la création d'un puits de potentiel sous l'électrode par refoulement à l'intérieur du silicium des charges de même signe que celui appliqué à l'électrode. Plus la tension appliquée est élevée, plus profond est le puits, plus grande la capacité de capture pour les électrons. Les électrons libres qui peuvent se trouver dans le voisinage se rassemblent dans ce puits sous forme de paquets de charges. Si l'intervalle entre ces puits est suffisamment faible, il existe entre elles un couplage tel qu'une différence de potentiel appliquée entre deux capacités adjacentes induit un champ électrique qui déplace les charges d'une capacité vers l'autre. Un CCD peut être représenté par une rangée de puits de potentiel (figure 14) dans lesquels des paquets de porteurs de charges, représentant l'information, ont été emmagasinés. Un paquet de charge est alors déplacé de voisin en voisin par modification des puits de potentiel (ligne pointillée de la figure 14). Dans un CCD utilisé comme détecteur optique, les paquets de charge sont créés par la lumière incidente tombant sur la pastille de silicium selon une certaine répartition, celle de l'image. Le nombre de charges créées est proportionnel à l'intensité lumineuse en chaque point. Les

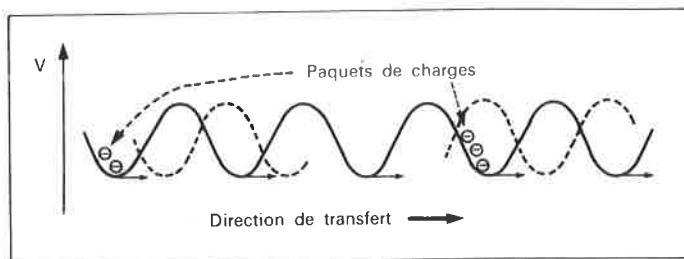


Figure 14. CCD : principe.

paquets sont alors transférés vers la sortie (output) et lus de façon séquentielle. Ainsi, l'information optique distribuée dans l'espace est transformée en information optique distribuée dans le temps. Le profil des puits de potentiel est conçu de façon dissymétrique par la disposition des électrodes de façon à assurer le transfert de charges dans la direction choisie. La commande du transfert est effectuée en appliquant aux électrodes des tensions séquentielles appropriées (figure 15).

Diverses dispositions des électrodes et des couches de silicium ont été mises au point de façon à assurer les conditions optimales pour ces opérations. La figure 13 illustre l'un de ces dispositifs, un CCD à 2 phases. Cette structure comporte deux niveaux d'électrodes, disposées en alternance sur le silicium et reliées deux par deux aux signaux de commande  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  appliqués en alternance. La profondeur de chaque puits dépend du potentiel appliqué et de l'intervalle entre l'électrode et la surface du silicium. La conséquence en est le profil dissymétrique du potentiel le long de 4 électrodes voisines, d'où le transfert unidirectionnel. Il est évident que les performances d'un tel dispositif reposent aussi bien sur la composition, la structure et l'élaboration du matériau photosensible que sur l'agencement des éléments du dispositif. En pratique, on utilise comme photoconducteur une pastille de silicium monocristallin convenablement purifié, dopé et mis en forme selon les techniques de la microélectronique. Des pastilles de Ga As sont également utilisées. Le silicium a été choisi en raison de ses performances élevées comme photogénérateur de charges, sa sensibilité spectrale étendue (350 à 1100 nm). La sensibilité finale du CCD est une mesure du rapport signal/bruit. La séparation des charges générées dans le silicium se fait avec un rendement quantique élevé dans un dispositif CCD (50 à 70 %) en raison de la tension électrique qui s'oppose à la recombinaison des porteurs. Cependant, lors du transfert, il apparaît des phénomènes d'inefficacité qui tendent à réduire le nombre de charges transférées (signal) et à créer du bruit. Cette inefficacité provient de ce qu'une

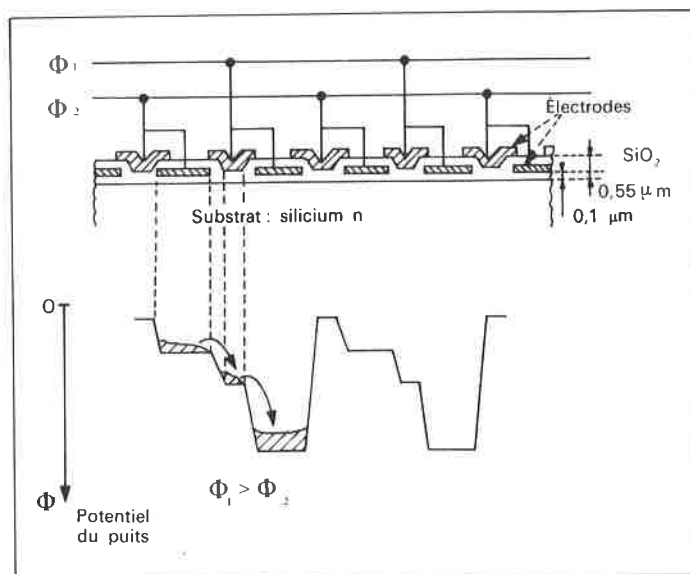


Figure 15. CCD à deux phases.

partie de la charge à transférer d'une électrode à l'autre reste en arrière au moment de la commutation des tensions de commande. Elle est, soit récupérée par le paquet suivant, contribuant au bruit, soit recombinaison avec le substrat.

Il existe deux causes à cette perte de charges « retardataires ». L'une provient de pièges constitués essentiellement par des défauts cristallins ou des impuretés chimiques à l'interface silicium-silice, l'autre à ce que la commutation des phases de commande est trop rapide par rapport au temps de relaxation des charges piégées dans les défauts d'interfaces.

On peut éliminer de nombreux pièges du matériau par une préparation appropriée : découpe selon les faces 100 plus favorables.

On a pu éliminer en grande partie l'effet de pièges des défauts de surface en obligeant les charges à se déplacer, non pas à l'interface Si-SiO<sub>2</sub>, mais dans la masse du silicium. C'est ainsi que l'on a mis au point une configuration spéciale appelée BCCD (Buried channel CCD). Mais ce n'est qu'en portant le CCD à basse température (100 °C) que l'on peut réduire efficacement le bruit et atteindre les sensibilités les plus élevées.

La résolution des CCD est celle imposée par le réseau des éléments qui constituent le CCD. La limite actuelle est de 13 × 13 μm par élément (pixel) ce qui donne une résolution d'environ 50 traits/mm.

Pour un dispositif récepteur d'image on arrive aujourd'hui à disposer 500 000 éléments par cm<sup>2</sup> sur une pastille à raison de 13 × 15 μm par élément.

## Les disques optiques

Dans le processus d'enregistrement de l'information, on distingue plusieurs opérations que l'on peut désigner par : la photodétection, remplie par exemple par les CCD, l'amplification, le stockage. Les disques optiques remplissent plus particulièrement cette troisième fonction, celle de mémoire pour laquelle ils semblent particulièrement bien désignés. Nous avons choisi d'en parler ici parce que cette opération d'enregistrement en mémoire implique une interaction radiation-matière et en raison des performances très prometteuses pour l'avenir :

- ce sont des systèmes sans contact, donc sans usure,
- la capacité de stockage est élevée : 10<sup>8</sup> bit/cm<sup>2</sup>,
- la vitesse d'enregistrement est élevée : 50 Mbits/s,
- le temps d'accès est rapide : 1 s,
- le coût de l'unité d'information est faible.

On distingue 3 catégories de systèmes qui correspondent à 3 générations :

1. le vidéodisque analogique et le disque optique digital (audio) ne permettant seulement que la lecture,
2. le disque optique numérique (ou digital), « DRAW »\*, qui permet la lecture aussitôt après écriture,
3. le disque optique réutilisable, actuellement en cours de développement.

Ces systèmes n'ont pu être conçus et réalisés qu'avec la venue du laser et la technique des films minces.

La figure 16 représente de façon schématique les éléments d'un dispositif d'enregistrement. Un faisceau laser, de longueur d'onde appropriée, est focalisé sur la surface du disque en rotation. Son intensité est modulée par un signal porteur de l'information. Celle-ci est enregistrée par transformation de la surface du disque en rotation sous l'impact du faisceau lumineux.

La transformation du matériau par effet thermique et non plus photochimique provoque une modification notable de ses propriétés optiques et permet, en conséquence, la lecture du signal enregistré par l'utilisation d'un deuxième faisceau laser de plus faible puissance qui détecte les différences de réflectivité. Ces systèmes reposent donc sur une association étroite laser-matériau.

\* Direct reading after writing.

Il faut atteindre une température seuil pour provoquer la transformation recherchée dans le matériau (quelques centaines de degrés centigrades).

Plusieurs facteurs sont à prendre en compte dans l'élaboration du matériau sensible (figure 17).

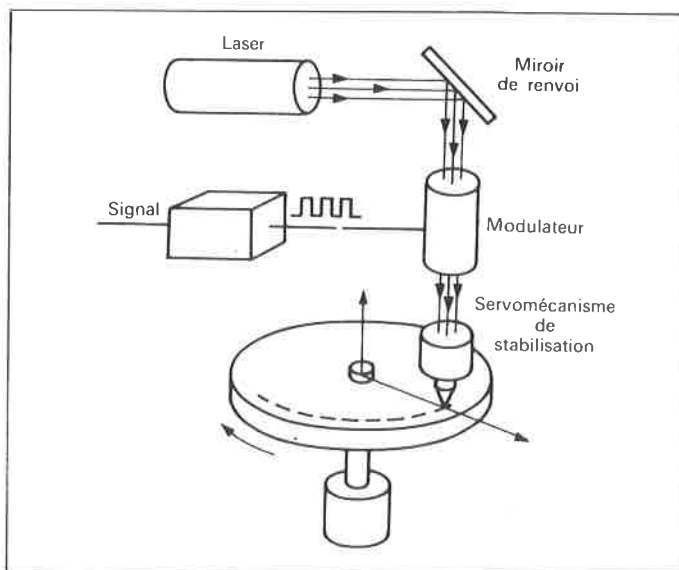


Figure 16. Disque optique digital.

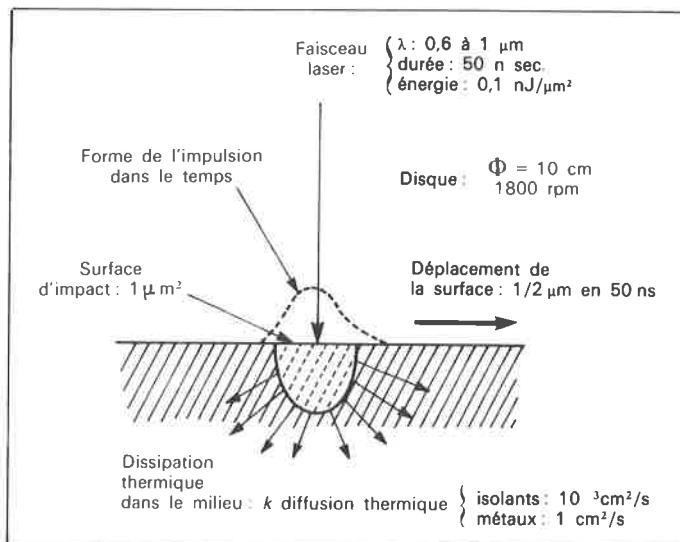


Figure 17. Le disque optique.

### La diffusion thermique

La conversion d'énergie lumineuse en énergie thermique dans le film mince irradié à la surface du disque est instantanée. On peut alors considérer que la tache irradiée joue le rôle de source thermique. La transformation observée dépend alors de la dissipation thermique dans le milieu, qu'il convient donc de réduire au maximum de façon à atteindre l'effet d'enregistrement aussi rapidement et sur une surface aussi réduite que possible. Pour atteindre ce résultat on évite de déposer la couche thermosensible au contact de couches métalliques qui possèdent des coefficients de diffusion thermique élevés, mais plutôt sur une couche isolante plastique.

## L'absorption de la lumière

La sensibilité du système dépend de la fraction d'énergie lumineuse incidente reçue par le matériau. Avec des structures de disque comportant une seule couche, environ 40 % du faisceau peut être réfléchi. On réduit ces pertes en appliquant le principe des couches antireflets.

Lorsque le matériau sensible est un film métallique, on emploie des structures tricouches (figure 18) composées d'un film réflecteur d'aluminium recouvert d'un film de diélectrique transparent, puis d'une couche très mince du matériau sensible. On peut alors optimiser les interférences destructrices et accroître l'absorption jusqu'à 95 % en jouant sur l'épaisseur des couches : en quelque sorte, on accorde la cavité résonnante ainsi constituée, avec la longueur d'onde du faisceau laser.

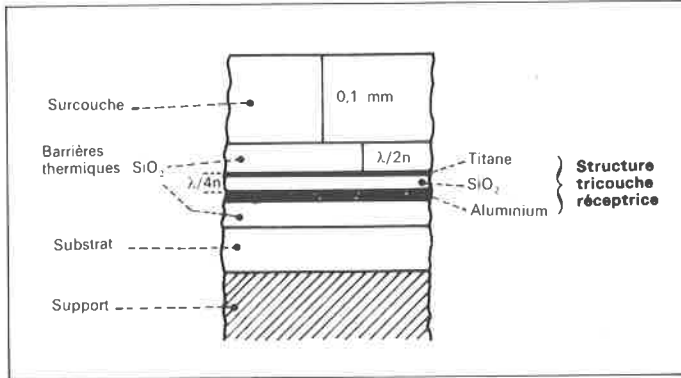


Figure 18. Structure multicouche du disque optique.

L'énergie de chaque impulsion laser (puissance, durée,  $\lambda_j$ ), la surface d'impact, les caractéristiques de rotation du disque :

On utilise typiquement un faisceau laser d'une puissance de 10 à 20 mW et de longueur d'onde comprise entre 0,6 et 1  $\mu\text{m}$  (rouge ou proche infrarouge) localisé sur une surface qui peut être inférieure à 1  $\mu\text{m}^2$ , surface limitée par les phénomènes de diffraction. Si l'on considère un disque de 10 cm de diamètre tournant à 1 800 rpm, l'énergie délivrée est alors de l'ordre de 0,1 nJ/ $\mu\text{m}^2$  pour chaque impulsion laser durant 50 ns.

### Transformation thermique du matériau par le faisceau laser

La figure 19 résume les différentes transformations du matériau selon sa nature, sa structure, et selon la température atteinte. Elle présente aussi quelques matériaux typiques utilisés selon l'effet recherché.

Lorsque l'élévation de température conduit à la fusion du matériau, il apparaît une différence élevée entre les énergies de surface de la couche active et du substrat. Les forces superficielles qui en résultent provoquent le retrait de la zone fondue et la formation d'un trou (hole) bordé d'un bourrelet (figure 19).

Si le film thermosensible est constitué d'une couche mince de germanium ou de silicium déposée avec une structure de « velours » (columnar), celle-ci s'effondre au-dessus du point de fusion en conduisant à une surface de haute réflectivité. Avec un dépôt d'or, un effet analogue peut être obtenu en dessous du point de fusion.

Lorsque l'élévation de température provoque la décomposition ou la vaporisation du matériau, deux résultats différents peuvent être obtenus :

- la création de microcavités (pits). C'est le cas du bismuth, du tellure ou de la combinaison de polymères avec certains colorants,
- la création de microbulles : le gaz relâché dans la structure tricouche par la couche sensible de ce système (film vésiculaire, germanium ou silicium hydrogéné) reste prisonnier de la surcouche qui se déforme sous la pression en détruisant les propriétés optiques initiales.

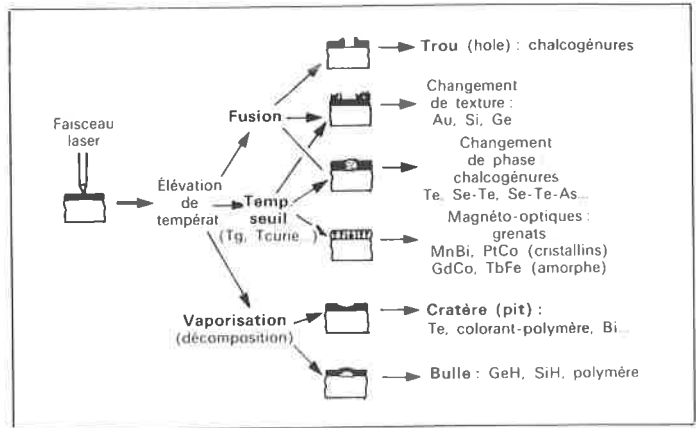


Figure 19.

Tous ces effets sont irréversibles, ils sont à la base des systèmes appelés « DRAW » ou Direct Reading After Writing.

### Disques optiques réutilisables

Ceux-ci exigent des matériaux présentant des phénomènes de transformation réversible par effet thermique. Ce sont les procédés par « transition de phase » et les procédés « magnéto-optiques » (figure 19).

### Matériaux d'enregistrement par transition de phase (figure 20)

Certains alliages de chalcogénures (Te, Se, As) et des sous-oxydes de tellure peuvent exister à température ordinaire à l'état cristallin aussi bien qu'à l'état amorphe. Il est possible de passer (par exemple avec un alliage de tellure) de l'état cristallin à l'état amorphe sous l'action d'une très brève impulsion laser (100 ns) qui provoque la fusion de la zone d'impact. Le refroidissement très rapide « trempe » le matériau qui demeure à l'état amorphe. Sa réflectivité étant plus faible à l'état amorphe qu'à l'état cristallin, la lecture est réalisée en utilisant un faisceau de faible énergie qui ne peut perturber la structure du point d'enregistrement.

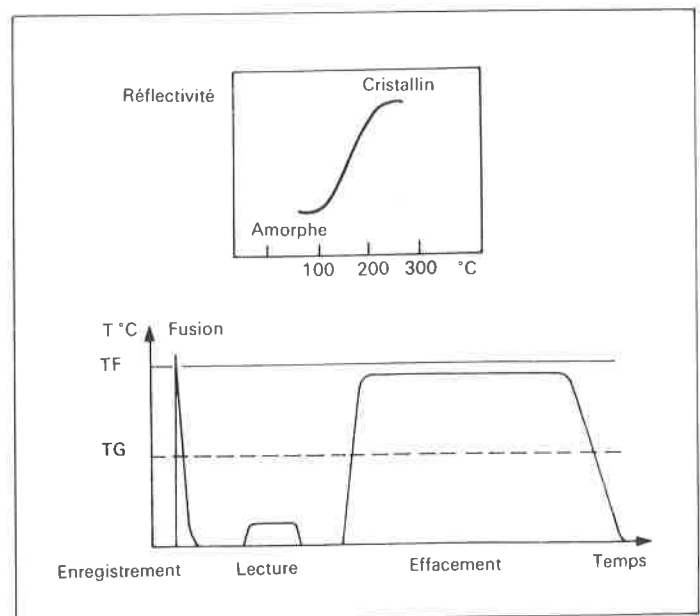


Figure 20. Enregistrement par transition de phase (d'après A. E. Bell, IBM).



Pour effacer, on emploie une irradiation plus longue (10  $\mu$  s) par un faisceau laser qui élève la température en dessous du point de fusion mais au-dessus de la température de cristallisation, pratiquant en quelque sorte un « recuit » des marques des signaux enregistrés.

Cependant, l'état amorphe est intrinsèquement instable, et même à température ordinaire, une transformation lente vers l'état cristallin est observée. On peut augmenter la stabilité de l'état amorphe par addition au tellure de composés qui favorisent l'état vitreux (Ge, As) mais ceci se fait au détriment du nombre de cycles enregistrement/effacement.

Avec certaines combinaisons à base de sous-oxyde de tellure on a pu atteindre 10<sup>6</sup> cycles sans pertes de signal.

### Matériaux magnéto-optiques (figure 19)

La substance active du disque est un film mince polycristallin ou un film mince amorphe, choisis pour leurs propriétés ferrimagnétiques ou ferromagnétiques. La direction de magnétisation du film vierge est perpendiculaire au plan. La composition du matériau est telle que celui-ci se trouve proche de la température de Curie (ferromagnétiques) ou de la température de compensation (ferrimagnétiques).

L'enregistrement du signal est effectué par une impulsion laser alors que le matériau est soumis à un faible champ magnétique de direction inverse à celle de la magnétisation. Dans le cas d'un ferromagnétique, la zone illuminée est élevée à une température proche de Curie et, après refroidissement, on observe que cette zone présente une magnétisation inverse. La lecture se fait par effet Kerr (rotation du plan de polarisation de la lumière par réflexion) ou effet Faraday (par transmission).

Les matériaux pour réaliser ces disques se partagent en trois groupes :

- films minces monocristallins à base de grenats magnétiques,
- films minces polycristallins à base de Mn Bi ou Pt Co,
- films minces amorphes à base de Tb Fe ou Gd Co.

Les deux derniers apparaissent comme étant les plus prometteurs car ils peuvent être déposés en larges surfaces sur n'importe quel substrat. Les films monocristallins se caractérisent par de remarquables propriétés optiques, mais il est très difficile de les préparer en grandes surfaces ce qui constitue un obstacle à la réalisation de disques.

Cependant, quel que soit le matériau, les effets sont très faibles, c'est là où réside la difficulté de mise en œuvre de cette technique qui exigera des progrès sur la composition des matériaux, la structure des films et les méthodes de lecture.

## Conclusion. La vision

Nous avons ainsi pu constater la variété des procédés pour l'enregistrement de l'information optique. Autant de matériaux, autant de phénomènes, de performances et d'applications.

En conclusion, nous évoquerons un dernier système d'enregistrement, la vision.

Quel est le matériau photosensible de l'enregistrement de l'image ?

● la rétine ? Non, car celle-ci est en fait un système très complexe de cônes et de bâtonnets, connectés par des liaisons nerveuses, ce qui n'est pas sans rappeler un CCD,

● le bâtonnet ? Non plus, car celui-ci est composé d'un empilement de disques phospholipidiques, c'est, en fait, un véritable dispositif de réception et de transmission de l'information optique,

● les disques qui constituent les bâtonnets ? En effet, on peut considérer que ce sont bien eux, avec leur structure très élaborée, qui constituent le matériau photosensible du dispositif de la vision.

Ce matériau est un assemblage de molécules du pigment visuel, la rhodopsine (rétinal + opsine), disposées selon une organisation

précise dans une couche bilipidique, ossature du disque.

Un œil comporte 130 millions de bâtonnets et 6,5 millions de cônes. Chaque bâtonnet contient 30 millions de molécules de rhodopsine.

Le processus déclenché par la lumière se situe au niveau moléculaire, celui de la rhodopsine. Cet acte primaire entraîne une succession de processus en séquence : photo-isomérisation du rétinol, séparation rétinol-opsine, transport d'ions, dépolarisation de la membrane plasmique, relais enzymatique, influx nerveux jusqu'au cerveau.

Le dispositif de la vision ressemble plus à un dispositif électronique à nombreux composants spécialisés, disposés dans une structure complexe. Mais chaque composant n'est pas un élément solide, cristallin ou amorphe, mais une molécule.

**Remerciements :** L'auteur tient à remercier Yves Le Cars pour sa collaboration à la rédaction du chapitre sur les disques optiques, Robert Sève pour ses critiques amicales et constructives et également R. Srinivasan pour la fourniture d'illustrations photographiques.

## Bibliographie

### Généralités

- « Silverless imaging systems » par R. D. Murray dans « Neblette's handbook of photography and reprography », édité par John M. Sturge van Nostrand Reinhold, 7<sup>e</sup> édition, 1977.
- « A review of the principles and performances of photochemical imaging processes » par R. E. Jacobson. *The Journal of Photographic Science*, 1983, 31, 1.
- « A review of architecture and process configurations for electrophotography » P. Cassiers, *J. Phot. Sci.*, 1977, 25, 134.
- « Unconventional imaging processus », G. A. Delzenne, E. Brinkman, Focal Press, 1978.

### ● Procédés diazo et vésiculaires

- « Diazo and vesicular microfilm technologies » par O. James Cope, *Journal of Applied Photographic Engineering*, 1982, 8, 5, 190.
- « Vesicular technology ». In « Perspective », par A. Tulsi Ram, *Journal of Applied Photographic Engineering*, 1982, 8, 5, 204.

### ● Polymères photosensibles - photorésists

- « The physical chemistry of crosslinking polymers » par A. Reiser, *J. chim. phys.*, 1980, 77, 469.
- « Quarterly of the Institute of Imaging Sciences », Polytechnic Institute of New York, Winter, 1984.
- « The resist technique. A chemical contribution to electronics » par H. Steppan, G. Buhr et H. Vollmann; *Angew. chem.* 1982, 21, 7, 455.
- « Matériaux pour microlithographie », A. Eranian et J. C. Dubois, Journées d'études des polymères, Saint-Mathieu de Treviers, septembre 1981.
- « Monomolecular resists : a new class of high resolution resists for electron beam microlithography » par A. Barraud, C. Rosilio, A. Ruaudel Teixier, *Solid State Technology*, August 1979, 22, 121.
- « Action of far UV radiation (185 nm) on polyethyleneterephthalate films : a method for controlled dry - etching, par Srinivasan R., *Polymer*, 1982, 23, 1863.

### Halogénures d'argent

- « Neblette's handbook of photography », édité par John M. Sturge, Van Nostrand Reinhold 7<sup>e</sup> édition, 1977.
- Mees : « The theory of the photographic process », 4<sup>e</sup> édition, 1977. Édition Macmillan.

## Électrophotographie

- « L'électrophotographie » par G. Pfister, *La Recherche*, 1984, 152, 204.
- « Electrophotography » par John Weigl, *Angew chem. Int. Ed.*, 1977, 16, 3734.
- « Interfaces in electrophotography », John Weigl, *Amer. chem. soc. sym. ser.*, 1982, 200, 139.
- « Recent development in electrophotographic processes, materials and related fields », par E. S. Baltazzi, *Journal of applied phot. Eng.*, 1980, 6, 6, 147.
- « Camera sensitive Electrophotography », H. Kiess, p. 60, Focal Press, 1980.

## CCD

- « Charge Transfer Devices » par M. J. J. Theunissen, *Microélectro-*

*nique (L'onde électrique)*, 1974, 54, 317.

- « Les dispositifs à transfert de charge », J. L. Berger et coll., *Revue technique Thomson-CSF*, 1980, 12, 1, 7.
- « Les dispositifs à transfert de charge en astronomie », J. Kristian et Morley Blouke. *Pour la science*, décembre 1982, p. 24.
- « Charge - coupled devices », par G. F. Amelio, *Scientific American*, février 1974, p. 23.

## Disques optiques

- « Review and analysis of optical recording media » par R. A. Bartolini, H. A. Weckliem et B. F. Williams, *Optical Eng.*, 1976, 15, 2, 99.
- « Digital optical recording in infrared sensitive organic polymers », D. G. Howe, A. B. Marchant, *SPIE*, 1983, 382, 103.
- « Optical disk storage technology: Past and future », par A. E. Bell, *SPIE*, 26 juin 1982.

# Développements récents de la chimie du bois

D. Gagnaire <sup>1</sup>

## I. Généralités

La « Chimie du bois » est un très grand ensemble qui a donné lieu à une vaste littérature. Un résumé d'ensemble peut être trouvé par exemple dans le livre de E. Sjöstrom (1).

Le but de l'exposé est limité à un aspect particulier : quels sont les progrès scientifiques récents qui permettent de préciser la réponse à la question suivante : « le bois peut-il être considéré comme une source de composés chimiques industrialisables, avec un aspect particulier biomasse et biotechnologie ? ».

Le point de vue moléculaire sera mis en avant et seront pratiquement totalement exclus de cet exposé les aspects « papier » et « pyrolyse du bois ». Le travail décrit est effectué à Grenoble, tant au CERMAV

qu'au Département de recherches fondamentales du CENG (Laboratoires de chimie).

Dans la suite de ce texte, après quelques considérations sur la « Filière bois » et la structure (et ultrastructure du bois) seront traités successivement :

- un exemple typique d'autohydrolyse du bois, donc de traitement direct des copeaux de bois en vue d'une valorisation au niveau des produits chimiques qui y sont présents (le « bois explosé »);
- une possibilité assez récente de contrôle de la réaction chimique réalisée directement sur le bois : la RMN <sup>13</sup>C « haute résolution » en solide.

## II. La « filière bois »

On englobe dans ce terme général un système complexe allant de la production du bois (dont la sélection des espèces) à l'exploitation et l'utilisation tant en matériau (bois massif) qu'en chimie (dont le papier).

Quelques indications économiques succinctes sur cette filière permettent de mieux comprendre les impératifs économiques actuels. Avec un volume de bois traité par an de 33 millions de mètres cubes, les données, pour 1981, sont analysées en détail par S. Fournier (2) et schématisables ainsi (ne sont pas indiqués dans ce bilan le bois de chauffage ou d'autoconsommation, 10 %, ni l'utilisation indirecte énergétique au niveau de la production industrielle, comme la combustion des résidus dans la fabrication des pâtes) :

- Le commerce global de la France présentait un déficit total de 12 milliards de francs dont 46 % pour la scierie et l'ameublement et 46 % pour la pâte à papier et le papier.

- L'utilisation industrielle du bois comprend deux étapes : une

étape de transformation comportant bois d'œuvre (68 %) et « bois de trituration » (32 %); un deuxième traitement conduisant à l'utilisation en bois massif (53 %), pâtes à papier (34 %), et autres (panneaux, déroulage, chimie, ..., 13 %).

La nécessité se fait sentir de traiter la globalité de la filière bois : on ne peut pas apporter de réponse à l'un quelconque de ses aspects (la chimie du bois par exemple) en négligeant les autres. Parmi de nombreuses causes, analysées depuis plusieurs années au niveau de la DGRST, on peut citer entre autres :

- une constante de temps très grande à la production;
- une industrie traditionnelle du bois très lourde en investissement (le papier); une usine de pâtes 1 000 t/j peut demander 1,5 milliard de francs, une usine de papier 800 t/j 800 millions de francs);
- trop peu de recherches fondamentales entre 1930 et 1960 (« ère du pétrole »);
- une demande économique croissante de matériaux (voir bois dans la construction, d'une source de produits chimiques au niveau de la biomasse, et de substrats glucidiques pour la fermentation (l'un des aspects importants de la biotechnologie).

## III. Structure chimique et ultrastructure du bois

Indépendamment des extractibles, très importants industriellement pour les conifères, le bois est essentiellement constitué de trois polymères dont les pourcentages dépendent beaucoup de l'espèce considérée :

- la cellulose (40 à 45 % de bois sec), enchaînement régulier

$\beta$  1  $\rightarrow$  4 de glucose formant des zones cristallisées;

- des hémicelluloses dont les structures sont souvent complexes et irrégulières. Un composant principal des bois feuillus (15 à 30 % du bois) est un O-acétyl 4-O méthylglucurono  $\beta$  D-xylan formé d'une chaîne régulière de xyloses avec des liaisons  $\beta$  1  $\rightarrow$  4, partiellement

<sup>1</sup> Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV, CNRS, Grenoble), B. P. 68 X, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex.



acétylés et portant en substitution latérale des acides glucuroniques.

La structure est « statistique », la position des substituants n'ayant aucune régularité. D'autres hémicelluloses peuvent avoir des structures beaucoup plus complexes avec des composants glucidiques variés (mannose, rhamnose, galactose,...):

- de la lignine, formée par polymérisation radicalaire d'alcools de squelette phényl propane ( $C_6-C_3$ ), portant un méthoxyle (alcool coniférylique) ou deux (alcool sinapinique), le pourcentage de ces deux alcools étant très variable (4:1 à 1:2 pour les feuillus, uniquement l'alcool coniférylique pour les conifères). Existe aussi un troisième précurseur sans groupe méthoxyle (alcool coumarylique, dans le bois de compression. Des études en RMN  $^{13}C$  montrent bien les variations entre les différentes espèces de « lignine » (3).

Dans l'utilisation chimique principale du bois (le papier), les fibres cellulosiques sont conservées au maximum lors du traitement choisi (sulfite, kraft,...). Une partie de la lignine est conservée (selon le traitement) et blanchie. Les résidus du traitement sont souvent brûlés pour récupérer de l'énergie, ou valorisés chimiquement (liqueurs noires).

La composition chimique globale ne doit pas faire perdre de vue la complexité de la structure au niveau supramoléculaire (ultrastructure). La séparation selon les régions d'échantillons de lignine pour le même bois présente des compositions très différentes; les liaisons chimiques existant entre les types de polymères (lignine-carbohydrate-complex LCC) sont certainement très importantes dans les possibilités de destruction du bois massif,

mais très mal connues ou localisées.

En revanche, l'ultrastructure du bois, matériau composite, est connue depuis longtemps. La particularité du bois par rapport à d'autres végétaux est qu'il est constitué de fibres lignifiées: chaque cellule est séparée par une zone mitoyenne (LM + P) plus concentrée en lignine, au voisinage de laquelle apparaît deux couches (S1 et S2) de la paroi secondaire où la cellulose est localisée. La visualisation de ces zones en microscopie électronique demande l'utilisation de réactifs sélectifs, parmi lesquels sont utilisés couramment:

- le permanganate de potassium spécifique de la lignine;
- l'oxydation périodique sélective des polysaccharides présentant des diols vicinaux: on forme un dérivé soufré comme la thiohydrocarbamide sur le dialdéhyde formé, et la visualisation finale utilise un complexe métallique (par exemple avec l'argent).

La nécessité d'une meilleure connaissance de la composition chimique réelle de chaque région, par exemple la répartition des polysaccharides demande la mise au point de méthodes nouvelles: par exemple (4), on peut utiliser comme agent complexant une enzyme d'hydrolyse (xylanase) complexée à de l'or colloïdal. On localise alors spécifiquement les régions riches en xylanes et il a pu être montré, par exemple, l'absence de xylanes dans la zone mitoyenne.

Ce type de chimie ou biochimie sélective sans destruction de l'ultrastructure des parois est certainement l'une des clefs les plus prometteuses pour la mise au point de traitements réalisés sur les copeaux de bois industriels en vue de leur valorisation comme source de produits chimiques.

## IV. Un exemple de destructuration de la structure du bois: l'autohydrolyse rapide (« bois explosé »)

### A. Généralités

Le procédé Masonite est le plus ancien au niveau de l'exploitation (30 bars pendant 30 secondes puis 70 bars pendant un temps très court). L'industrie correspondante fournit des panneaux agglomérés et des résidus utilisés dans l'alimentation du bétail. Les travaux de Waymann ont ultérieurement montré de façon claire, qu'au cours de l'autohydrolyse, une dépolymérisation assez rapide était suivie de réactions de condensation (sucres sur les noyaux aromatiques de la lignine par exemple).

Le procédé Iotech, mis au point par M.E.A Delong, au Canada, tire parti de ces données et conduit à la construction à Grenoble d'une installation pilote au Centre Technique du Papier. Cet appareillage, depuis sa mise en service en 1982, a permis des études coordonnées entre industries (PCUK, BP France, IFP, ...) et universitaires. L'utilisation du pilote porte, non seulement sur le bois (peuplier tremble en particulier (5)), mais sur les prétraitements de nombreux autres végétaux (comme la paille). Des utilisations potentielles et variées de ce procédé sont étudiées, comme la nourriture pour les animaux, la biomasse fermentescible en biotechnologie ou la source de produits chimiques. Bien entendu, des conditions de traitement spécifique doivent être mises au point en fonction de l'objectif principal poursuivi et un effort pour l'obtention d'analyses rapides a conditionné une grande partie des recherches effectuées depuis deux ans.

Sur la base de deux paramètres expérimentaux principaux (présence de la vapeur d'eau et temps de l'autohydrolyse), un plan d'expérience quadratique a été établi autour de la valeur centrale 35 bars, 125 sec. Il en résulte 9 expériences comparables deux à deux ou trois à trois, si l'un des facteurs reste constant; chaque donnée expérimentale est alors susceptible d'un traitement mathématique d'extrapolation très simple.

La conclusion principale est que, s'il existe une séparation claire en traitement faible, fort et « moyen », tout observable suit de fait des

lois très diversifiées, sans compensation des deux facteurs, pression et temps.

Un exemple significatif (H. Chanzy) est celui de la répartition en masse et la nature des polysaccharides insolubles dans la soude normale. La « qualité » de la cellulose extractible (tant en pureté qu'en DP) est loin d'avoir été maximisée. La modification des conditions expérimentales est la clef pour savoir si l'avenir de la technique d'autohydrolyse doit être axée ou non sur la production et l'utilisation de la cellulose. Ce polymère, susceptible d'être dissous dans des solvants organiques (comme l'oxyde de N-méthyl morpholine), est actuellement l'une des possibilités de fabriquer des fibres à haut module (6). Il est certain qu'une cellulose produite à partir du bois dans des conditions économiques assez peu onéreuses, et gardant un DP assez élevé, serait une source pour des fibres à propriétés très intéressantes.

Pour donner un aperçu du type des recherches actuelles effectuées à Grenoble au niveau de la chimie, quelques résultats pour les produits acides en provenance d'un polysaccharide (glucuronoxylane) seront donnés, ainsi que ceux concernant la lignine.

### B. Oligomères acides provenant des xylanes

Les études structurales des produits d'autohydrolyse des hémicelluloses du bois ont été principalement réalisées par M. Vignon et G. Excoffier dans le cadre de la thèse de D. Barnet (7) et comportent deux aspects:

- étude des paramètres de l'explosion: le but est de contrôler l'influence des paramètres expérimentaux (surtout temps de traitement, et pression de la vapeur d'eau);
- l'exploitation à l'isolement d'oligosaccharides acides difficilement accessibles par d'autres méthodes.

Un aspect expérimental particulier peut être donné ici comme exemple d'une possibilité d'utilisation d'une méthodologie récente:

dans la détermination de la structure de petites quantités d'oligomères acides en provenance de l'hydrolyse d'une glucuronoxylane, la technique en spectrographie de masse FAB (« Fast Atom Bombardment ») s'est révélée comme particulièrement efficace.

Un exemple sur la fragmentation d'un pentasaccharide, où l'ion moléculaire ( $M + Na$ )<sup>+</sup> observé est accompagné (figure 1) de fragments, permet de localiser sans ambiguïté la position de l'acide méthoxyglucuronique sur la chaîne principale de 4 xyloses. A titre de comparaison des méthodes, il est clair que la spectroscopie RMN, malgré les progrès très efficaces dans l'analyse, ne permettrait une telle sélection entre les deux structures ramifiées que par une

analyse totale des spectres avec une détermination en proton du voisinage (NOE, à une ou deux dimensions, permettant de passer d'un cycle à l'autre sans ambiguïté).

La technique MS FAB ne semble être limitée en masse que par l'appareillage utilisé après une bonne sélection des conditions expérimentales (dont le choix de la matrice et la fonctionnalisation éventuelle des échantillons). Des résultats préliminaires ont pu être réalisés par exemple sur un octasaccharide présentant sept xyloses dont l'un est acétylé et porte en ramification un acide méthoxyglucuronique.

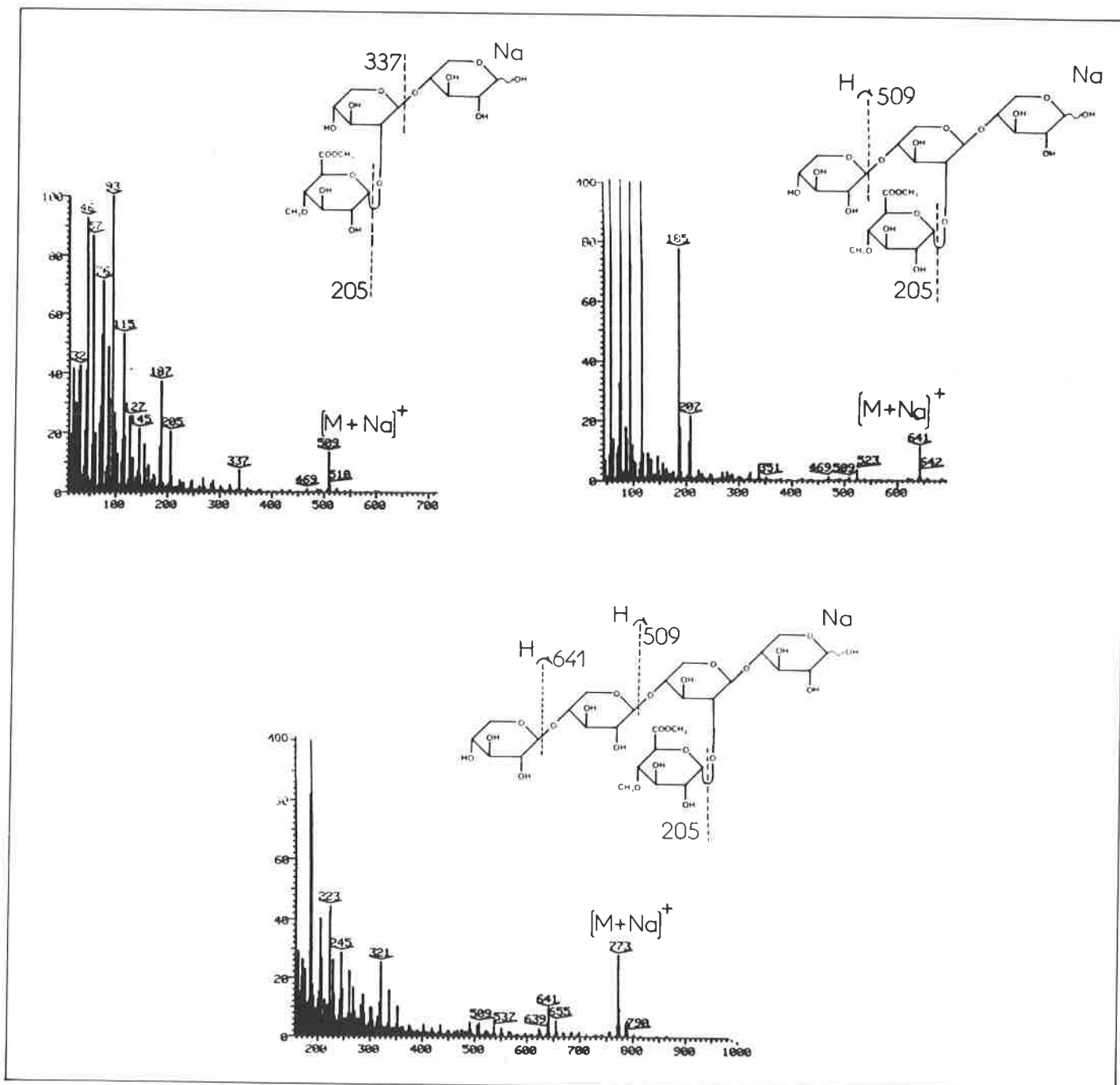


Figure 1. Spectre de masse « FAB » (jet moléculaire) positif d'un tétrasaccharide acide estérifié, en provenance de l'autohydrolyse du bois de peuplier (7 et 8).

### C. Résultats concernant la lignine

Un premier effort d'analyse a été porté sur les produits (9) extractibles à l'acétone, dans le but de mieux comprendre les mécanismes de dégradation de la lignine lors de l'autohydrolyse. Les extraits contiennent la majeure partie de la lignine initiale du bois à laquelle s'ajoutent des composés provenant des polysaccharides (comme l'hydroxyméthyl furfural). Mais les polysaccharides et les complexes lignine-carbohydates (LCC) ne sont pas extraits.

Une séparation par chromatographie sur gel permet la séparation des fractions monomères et dimères, identifiables par couplage GC-MS. Parmi les monomères se trouve l'acide *p*-hydroxybenzoïque, attaché par des liaisons ester dans le bois et donc facilement hydrolysables : cet acide est (en plus de l'acide acétique en provenance des xylanes) l'un des catalyseurs actifs dans l'autohydrolyse.

Les structures des dimères apportent des informations sur la stabilité ou la stéréochimie des fragments contenant deux unités C-6 C-3. Les mécanismes conduisant à la rupture des liaisons peuvent être précisés par la nature des composés.

Au niveau de l'analyse des fractions de haut poids moléculaire, la RMN haute résolution reste une technique globale assez précise :

- les spectres  $^{13}\text{C}$  permettent de connaître une statistique sur les liaisons principales entre unités C-6 C-3 si l'on utilise des méthodes conservant bien l'intensité relative des signaux : on caractérise ainsi assez bien les types de liaisons sensibles à l'autohydrolyse;
- les nouvelles techniques comme le DEPT, séparant les  $^{13}\text{C}$  liés à 0, 1, 2 ou 3 hydrogènes sont intéressantes par la possibilité d'observation de signaux mineurs ou de signaux multiples;
- les spectres proton sont toujours de qualité moindre que ceux du  $^{13}\text{C}$ , mais permettent toutefois, par exemple, des analyses précises

## V. Une technique nouvelle d'étude du bois et de ses composants : la RMN du solide

La RMN en solide  $^{13}\text{C}$  avec découplage dipolaire des protons (DD), polarisation croisée (CP) et rotation à grande fréquence le long d'un axe faisant avec le champ l'angle magique (MAS) permet l'observation des  $^{13}\text{C}$  en fonction de leur voisinage à l'état solide. La figure 2 donne un spectre obtenu sur échantillon de bois massif (11).

Deux idées principales président à l'interprétation des spectres :

- les régions cristallisées ont des raies assez fines (les sites étant tous identiques), tandis que les régions amorphes donnent des massifs plus larges. L'exemple de la cellulose (voir plus loin) montre

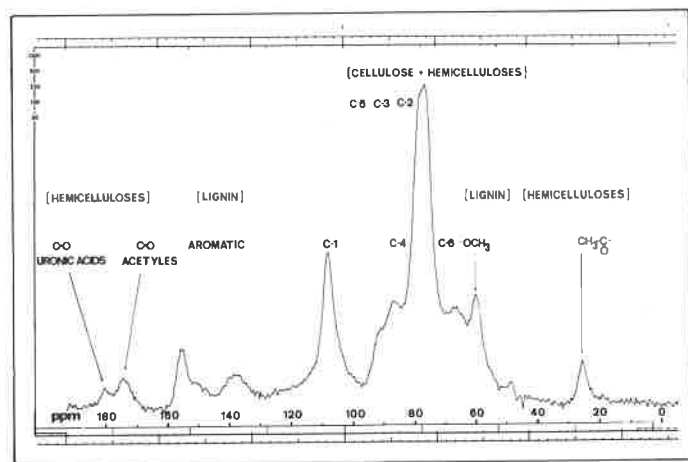


Figure 2. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  en solide (« CPMAS ») à 50 MHz du bois de frêne à l'état massif (11 et 12).

dans la région 9 à 10 ppm, après acétylation ainsi que des dosages de différents types d'hydroxyles : alcools primaires, alcools secondaires et hydroxydes aromatiques.

### D. Conclusion générale sur le bois explosé

La technique exposée ici de l'autohydrolyse du bois réalisée au C.T.P. est bien entendu assez semblable à d'autres procédés en cours d'étude au Canada ou aux États-Unis; les procédés voisins fonctionnant « en continu » ont la faveur sur le procédé discontinu de « canon à bois » décrit ici. Mais les résultats restent relativement similaires dans les différents cas, et on doit noter :

- la nécessité, malheureusement onéreuse, d'intervention industrielle à grande échelle pour juger réellement de l'exploitation potentielle de tels procédés;
- une très grande variété dans les conditions expérimentales selon le but recherché;
- trop peu d'espèces de bois actuellement soumises au traitement; les progrès réalisés dans des analyses globales rapides rendent actuellement plus faciles des expériences en ce sens;
- un contrôle difficile de la stabilité relative de la cellulose et des hémicelluloses. Indépendamment de possibilités chimiques d'action (contrôle du pH, adjuvants, ...), la connaissance précise de l'ultrastructure reste importante. Les stades initiaux dans l'attaque du matériau complexe qu'est le bois ne seront correctement maîtrisés qu'avec une compréhension préalable des réactions successives.

Les débouchés industriels sont nombreux : production de cellulose, nourriture des animaux, dérivés fermentescibles utilisables en biotechnologie, utilisation chimique des phénols de la lignine ou utilisation des produits de dégradation des glucides. Mais la valorisation simultanée des trois composants essentiels : cellulose, lignine, hémicellulose, reste un défi où des progrès significatifs en recherche sont absolument nécessaires.

bien la différence pour des états de cristallographiques distincts (cellulose I et cellulose II par exemple), ainsi que l'observation des régions amorphes (à champ plus élevé).

La lignine, polymère statistique amorphe, ne donne en RMN solide que des signaux beaucoup plus larges, mais cette technique reste l'une des meilleures pour une observation globale, dans le cas de lignines insolubles;

- la relaxation est différente selon la nature du solide et permet donc une « sélection » des signaux d'après leur mobilité. Sans atteindre la précision de la RMN « haute résolution », cette possibilité est efficacement utilisée sur le bois massif; une possibilité supplémentaire de changement de la relaxation par diffusion d'ions paramagnétiques (Pfeffer, Congrès sur les glucides, Utrecht) mérite d'être signalée.

La RMN du solide permet enfin le contrôle d'une réaction chimique réalisée en solide. On donnera ici comme exemple celui de réactions sur la cellulose (réf. 12, en collaboration avec M. Vincendon et van der Hart). Les échantillons de cellulose choisis ne sont pas extraits du bois mais du coton, qui fournit une cellulose cristallisée sous forme I et dont la RMN du solide a été préalablement bien étudiée (Attala, Maciel, ...).

Au niveau de la RMN « haute résolution » en solution, l'insolubilité de la cellulose dans la plupart des solvants non paramagnétiques a freiné pendant longtemps l'obtention de spectres. Les « solvants organiques de la cellulose » ont permis rapidement l'obtention de spectres  $^{13}\text{C}$  (solvant NMMO-DMSO ou hydrazine par exemple). Les spectres  $^1\text{H}$ , beaucoup plus intéressants car permettant l'observation directe de liaisons hydrogène intermoléculaires (10) n'ont été possibles que récemment grâce à un solvant anhydre diméthyl acétamide + LiCl.



Cependant, le suivi de réactions chimiques réalisées sur de la cellulose native, ou réalisées sur le bois massif, n'est pas susceptible d'être effectué par cette technique.

Le renouveau introduit par la RMN en solide est très prometteur et, si les études sur le bois sont peu développées actuellement, les résultats sur la cellulose peuvent être pris comme modèle.

Deux réactions sur la cellulose en solide ont pu être suivies :

- la méthylation, les taux de substitution variant de 0,12 à 0,79 (maximum possible 3) pour chercher à substituer sélectivement les régions amorphes;
- la silylation, les substituants  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  étant choisis pour être plus encombrants favorisant les réactions en surface des régions cristallisées. Les taux de substitution varient de 0,10 à 0,45; pour le taux le plus faible, la substitution a été effectuée de manière particulière : le réactif a été utilisé à l'état gazeux. Les modifications du spectre montrent alors, de façon claire, la disparition d'un épaulement à champ fort de la raie du carbone 6 correspondant aux régions amorphes ou de surface.

## VI. Conclusion

On vient de donner un trop rapide aperçu de la situation scientifique actuelle pour trouver au bois d'autres débouchés « chimiques » que le papier. Un défi scientifique existe alors : comment détruire l'ultrastructure du bois sans trop détériorer les composants chimiques pour leur valorisation.

Tout procédé connu sacrifie actuellement l'un ou l'autre des trois composants principaux. On peut prendre comme exemple un autre

Certaines remarques doivent cependant être faites sur ces exemples, montrant que la RMN en solide est loin d'être une technique de routine actuellement :

- les spectres « différence », permettant en principe de bien comparer les spectres au cours d'une réaction sont très difficilement calibrables. En d'autres termes, la technique n'est pas quantitative : le changement de cristallisation modifie l'intensité globale des signaux. Un contrôle constant avec les autres techniques d'étude du solide, en particulier les rayons X, est donc très important;
- certains signaux « disparaissent », même pour des raisons parfois explicables, comme les vitesses de rotation des groupements  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  : par exemple les  $^{13}\text{C}$  parfaitement visibles sur un dérivé de cellulose totalement silylé ne sont plus observables pour les substitutions faibles;
- inversement, la possibilité de faire disparaître certains signaux gênants (les  $^{13}\text{C}$  des  $\text{OCH}_3$ , par exemple), classique en haute résolution (par remplacement par des groupements  $\text{OCD}_3$ ) ne s'applique pas en solide.

procédé de traitement direct du bois recherchant principalement l'extraction des sucres fermentescibles, en provenance des hémicelluloses et de la cellulose : le traitement par FH (13). C'est un procédé peu onéreux, prometteur compte tenu d'un très bon rendement en glucides; mais les études sur le résidu lignine (totalement insoluble) ne font que commencer, et le résultat de ces études conditionneront en partie l'avenir du procédé.

## Bibliographie

- (1) Eero Sjostrom : « Wood Chemistry, Fundamentals and applications », Academic Press, NY, 1981.
- (2) S. Fournier : Ministère de la Recherche et de la Technologie, Colloque Sciences et Industries du Bois, Grenoble, 1982, Groupe 4 : « Le bois au service de la collectivité », p. 117.
- (3) H. H. Nimz, D. Robert, O. Faix et H. Némr : « Étude par RMN  $^{13}\text{C}$  de lignines : différence de structure entre des lignines de feuillus, conifères, herbes et bois de compression », *Holzforshung*, 1981, 35, 16.
- (4) K. Ruel et J. P. Joseleau : « Histochemistry » (sous presse).
- (5) D. Barnet, D. Dupeyre, G. Excoffier, D. Gagnaire, J. E. Nava-Saucedo et M. R. Vignon : « Flash hydrolysis of aspen wood : characterization of water soluble compounds ». Proceedings of the 2nd European Communities Conference on Energy from Biomass, Berlin, edited by A. Strub et al., Applied Science Publishers, 1982, p. 889-893.
- (6) H. Chanzy, S. Nawrot, S. Perez et P. Smith : « Possibles routes to high performance cellulose fibers ». Proceedings of TAPPI International dissolving and special Pulps Conference, Boston, 1983, 217-222.
- (7) Thèse 3<sup>e</sup> Cycle, D. Barnet, « Autohydrolyse rapide du bois de peuplier (*Populus tremula*) : évolution de la composition des

- échantillons en fonction de la durée du traitement; isolement et caractérisation d'oligosaccharides acides ». CERMAV, Grenoble, 1983.
- (8) D. Barnet, C. Bosso, G. Excoffier et M. Vignon : « Autohydrolysis of « *Populus Tremula* »; characterization of methyl alduronates by FAB MS, XIIth Int. Symp. on Carbohydrate Chemistry, Utrecht, The Netherlands, 1984.
- (9) M. Bardet, D. Robert et K. Lundquist : communication personnelle.
- (10) D. Gagnaire, J. Saint-Germain et M. Vincendon : « NMR. Evidence of Hydrogen bonds in cellulose solutions » *J. Appl. Polym. Sc. - Appl. Polym. Symp.*, 1983, 37, 261-275.
- (11) Y. Deslandes, M. G. Taylor, R. H. Marchessault, M. Vincendon et J. Saint-Germain, *TAPPI*, 1983, 66, 92.
- (12) Thèse Dr. Ingénieur, J. Saint-Germain, « Étude de la cellulose par RMN haute résolution à l'état solide et en solution », DRF Chimie, Grenoble, 1983.
- (13) J. Defaye, A. Gabelle, J. Papadopoulos et Ch. Pedersen : « Hydrogen fluoride saccharification of cellulose and lignocellulosic materials ». *J. of Appl. Polym. Sc. : Appl. Polym. Symp.* 1983, 37, 653.

G. F. Froment <sup>1</sup>

# Les réacteurs de l'industrie chimique : importance, conception et extrapolation

## I. Introduction

Le sujet de cet exposé est évidemment très vaste, à l'image de l'étendue du spectre de procédés rencontrés dans l'industrie chimique et dans le raffinage du pétrole. C'est pourquoi, il m'a semblé utile, afin de mieux situer le cadre de mon exposé, de présenter en guise d'introduction une classification des réacteurs.

L'optique selon laquelle les réacteurs sont classés dans ce tableau est celle de la modélisation. Je m'empresse d'y ajouter que le fait de ne pas me référer à la chimie des réactions ne m'empêchera pas de faire ressortir le rôle important joué par la cinétique des réactions dans la modélisation du réacteur.

Je me limiterai dans cet exposé aux réacteurs continus de la grande industrie chimique, ceux pour lesquels les problèmes d'échelle se

posent avec le plus d'acuité et dans lesquels les aspects hydrodynamiques, thermiques et mécaniques s'enchevêtrent au maximum aux aspects chimiques, ceux pour lesquels la disparité

Tableau 1. Classification des réacteurs.

### A. Réacteurs homogènes

1. Gaz
  - tubulaire (evt. + cat. homogène).
2. Liquide
  - tubulaire,
  - cuve.

### B. Réacteurs hétérogènes

#### I. Catalytiques

1. Lit fixe
  - a) Gaz
    - adiabatique, étagé ou non,
    - multitubulaire ( $L \geq d_t$ ),
    - à faisceau échangeur ( $L \geq d_t$ );
  - b) Gaz + liquide
    - adiabatique, arrosé ( $L > d_t$ ),
    - colonne à bulles.
2. Lit mobile
  - Gaz
    - adiabatique ( $L \cong d_t$ ).
3. Lit fluide
  - Gaz
    - adiabatique ( $L > d_t$ );
    - à échangeur.
4. Lit entraîné
  - Gaz
    - colonne adiabatique ( $L > d_t$ ).
5. Catalyseur en suspension
  - Liquide : } • tubulaire,
  - Gaz + liquide : } • cuve agitée.
6. Catalyseur en solution
  - Gaz + liquide : } • colonne à garnissage à plateaux;
  - Liquide + liquide : } • cuve agitée.

#### II. Non catalytiques.

Classification analogue à B.I.



<sup>1</sup> Professeur de génie chimique, Laboratorium voor Petrochemische Techniek, Université de Gand (Belgique).

entre l'équipement de laboratoire et la version industrielle est la plus prononcée. Avant d'aborder ces problèmes d'échelle et

d'extrapolation je voudrais situer, pour commencer, l'importance du réacteur dans l'ensemble d'un procédé.

## II. L'importance des réacteurs

Deux exemples suffiront pour illustrer l'importance des réacteurs dans les procédés de l'industrie chimique: la synthèse de l'ammoniac et la production d'oléfines.

### 1. La synthèse de l'ammoniac

La figure 1 représente un flowsheet très simplifié de cette synthèse, négligeant les échangeurs de chaleur, les pompes, et les instruments de mesure et de contrôle. L'hydrogène est produit à partir du gaz naturel par réformage à la vapeur dans un four qui comprend des dizaines de tubes droits, remplis de catalyseur, en parallèle. Le catalyseur au nickel étant très sensible au soufre, le réacteur de réformage est précédé d'un réacteur d'hydrodésulfuration catalytique à lit fixe. Le gaz, sortie réformage, comprend du  $\text{CH}_4$ , du CO, du  $\text{CO}_2$ , de l'hydrogène et de la vapeur.

Cet effluent réagit avec de l'air dans un réformage secondaire sur lit fixe de catalyseur au nickel, produisant ainsi un mélange de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , CO et  $\text{CO}_2$ . Le CO est converti en lit fixe en  $\text{CO}_2$  sur catalyseur au Fe. Le  $\text{CO}_2$  est ensuite absorbé dans une colonne à garnissage à l'aide d'une solution chaude de  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ . Ce qui reste du CO est transformé en  $\text{CH}_4$  dans un réacteur catalytique à lit fixe. Le gaz ainsi purifié passe ensuite à la boucle de synthèse de l'ammoniac, dont l'élément essentiel est le réacteur catalytique à lit fixe, opérant à haute température et haute pression. Le gaz non converti est recyclé après condensation de l'ammoniac et purge du méthane. Ce qui frappe dans ce procédé c'est l'importance des étapes de

### 2. La production d'oléfines par craquage thermique

Le craquage thermique des hydrocarbures (par exemple éthane, naphtha,...) se fait dans un réacteur tubulaire en l'absence de catalyseur, mais à des températures allant jusqu'à  $850^\circ\text{C}$ , ce qui permet de limiter le temps de séjour aux environs de 0,4 s. Les tubes, d'un diamètre de 10 cm et d'une longueur totale de 60 m, par exemple, sont installés en parallèle, par groupe de quatre dans un four chauffé au gaz. Une installation produisant 500 000 tonnes d'éthylène par an comprend une dizaine de fours. La section en aval des réacteurs consiste surtout de compresseurs et d'unités de fractionnement à basse température de l'effluent des fours, fort complexe ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ , aromatiques...) mais comprend néanmoins un réacteur gaz-liquide pour l'élimination du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{H}_2\text{S}$  et COS et des réacteurs catalytiques à lit fixe pour la transformation de l'acétylène en éthylène et du propadiène en propylène.

La fraction essence de craquage est également purifiée en lit fixe, par hydrogénation sélective.

Dans ce cas-ci, les sélectivités prennent une place prépondérante dans l'opération. Ces sélectivités dépendent des mécanismes et de la

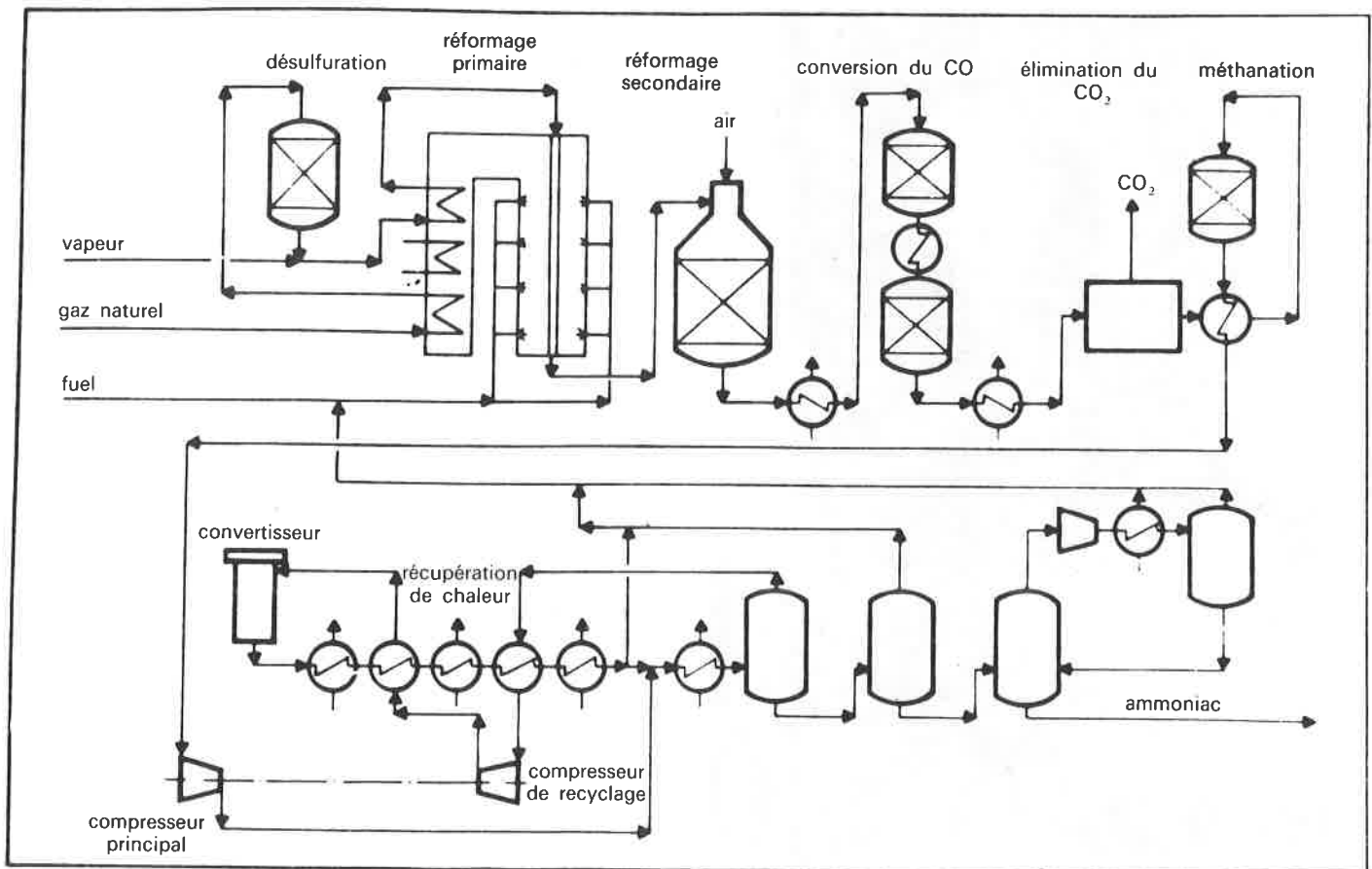


Figure 1. Flowsheet simplifié de la synthèse de l'ammoniac.



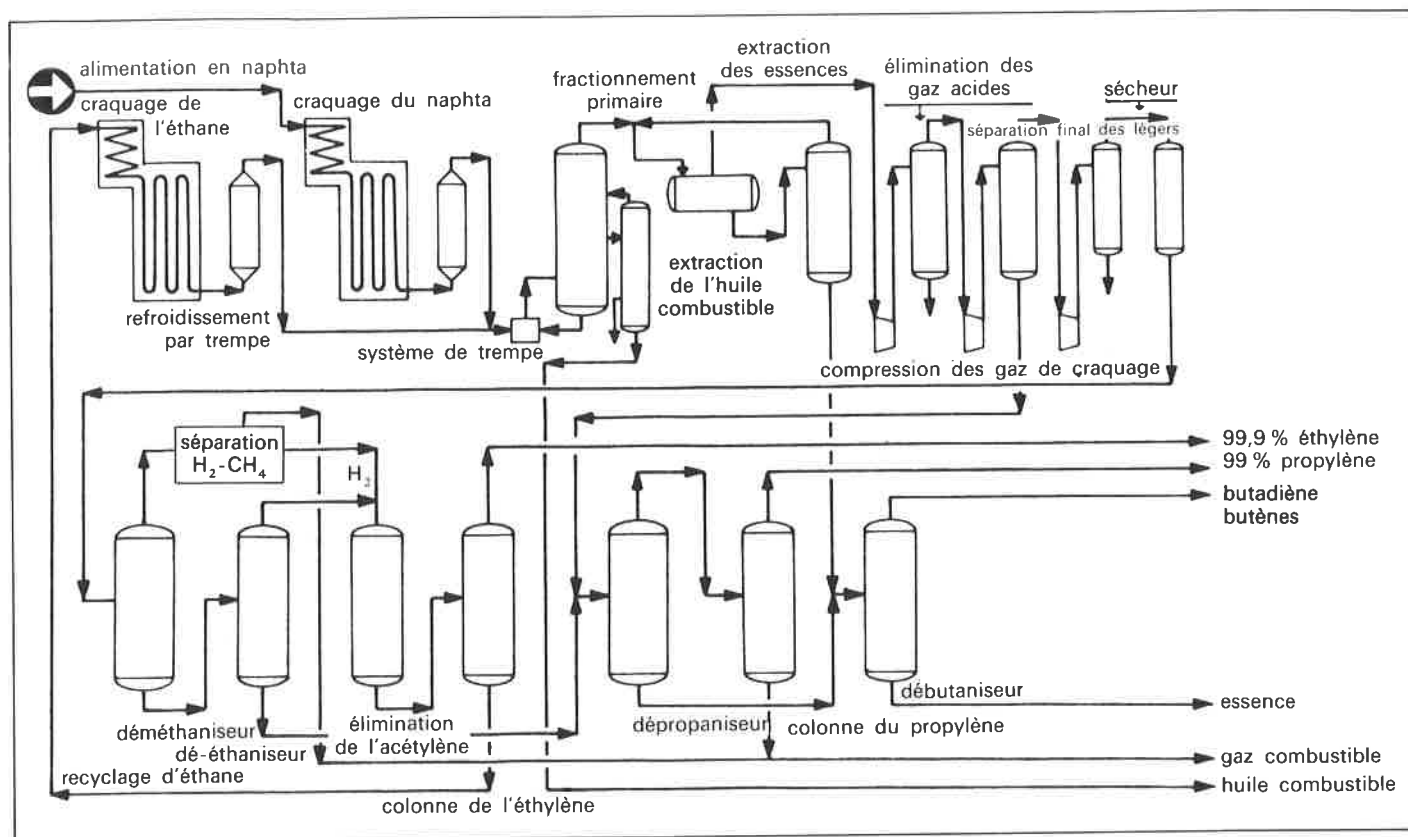


Figure 2. Flowsheet simplifié du craquage thermique des hydrocarbures.

cinétique du craquage, donc des conditions opératoires dans le réacteur de craquage. C'est donc celui-ci qui détermine l'importance du train de fractionnement en aval. Malgré le gigantisme de celui-ci, la section chaude, qui s'étend jusqu'au compresseur du gaz de craquage, intervient pour 40 % dans l'investissement de l'ensemble.

Ces deux exemples illustrent de façon éloquent la place prise par les réacteurs catalytiques, principalement ceux à lit fixe. Le réacteur catalytique à lit fluide ou à lit entraîné joue un rôle important dans le raffinage, dans la gazéification ou liquéfaction indirecte du charbon ou dans le traitement des minerais. La cuve agitée, et ses variantes, est appliquée principalement en chimie fine.

### III. La croissance de la capacité des réacteurs

Nul n'est besoin de s'étendre sur l'extraordinaire croissance des installations chimiques durant les années soixante, croissance qui s'est répercutée sur la capacité des réacteurs, telle que l'illustre la figure 3.

Les éléments ayant favorisé une telle évolution sont de nature technologique d'une part, de nature fondamentale d'autre part. Citons d'abord quelques exemples marquants d'innovations technologiques :

- L'introduction d'alliages nouveaux, par exemple en réformage à la vapeur où l'acier à 25 % Cr-20 % Ni, coulé par centrifugation, a permis d'augmenter la température de peau des tubes et, par conséquent, la capacité de production d'hydrogène.
- L'adaptation de l'agencement interne, par exemple dans le réacteur de synthèse d'anhydride phthalique, qui a conduit à une élimination plus efficace de la chaleur de réaction.
- Progrès dans les techniques d'atelier et de chaudronnerie, ainsi que dans les moyens de transport, permettant la construction de réacteurs multitubulaires contenant jusqu'à 20 000 tubes.
- Le passage aux compresseurs centrifuges, plus économiques aux capacités élevées que les compresseurs à pistons. C'est un facteur qui a conduit au gigantisme dans la production d'éthylène et dans des synthèses aussi classiques que celles de l'ammoniac et du méthanol, que l'on croyait figées pour de bon.
- L'adaptation des écoulements, par exemple l'introduction de

l'écoulement radial en réformage catalytique d'abord, dans la synthèse de l'ammoniac et du méthanol ensuite. En réduisant la perte de charge à volume égal de catalyseur, cette technique permet d'augmenter le débit du compresseur de recyclage.

- Le contrôle plus performant résultant des progrès dans les systèmes d'échantillonnages, dans les analyseurs en ligne et de l'introduction des ordinateurs de process.

Les progrès de nature fondamentale sont tout aussi impressionnants. Voici quelques exemples :

- Le développement de nouveaux catalyseurs et l'amélioration de catalyseurs existants. Ce fut le cas en réformage catalytique : l'addition du rhénium au platine permet d'augmenter la résistance à la désactivation par le coke formé à partir de réactions secondaires. Un nouveau catalyseur au Cu/Zn permet d'opérer la synthèse du méthanol à plus basse pression. Dans la conversion du CO en CO<sub>2</sub> un nouveau catalyseur a conduit à une réduction de la température de marche, déplaçant ainsi l'équilibre dans le sens favorable. L'introduction de zéolithes synthétiques superactives a révolutionné le craquage catalytique des fractions lourdes du pétrole, pour lequel on est passé du lit fluide dense au lit entraîné. Plus significatif encore pour l'avenir est le développement par Mobil des catalyseurs de la classe Pentasil, entre autres du ZSM5, qui a rendu possible la production d'essence à partir du méthanol, donc du gaz de synthèse, obtenu à partir du gaz naturel ou du charbon.

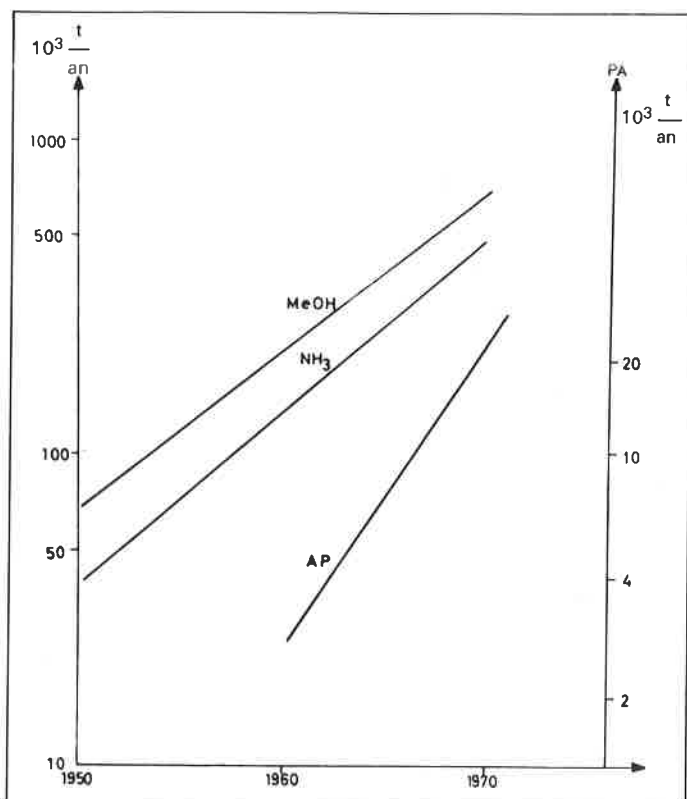


Figure 3. Augmentation de la capacité des réacteurs de synthèse de l'ammoniac, du méthanol et de l'anhydride phthalique entre 1950 et 1970.

D'autres exemples de catalyse par le ZSM5 sont le déparaffinage et l'isomérisation des xylènes.

• La percée des ordinateurs, ayant permis l'application de modèles mathématiques plus complexes et plus réalistes.

Les avantages du gigantisme proviennent de la non-linéarité de la fonction reliant l'investissement,  $I$ , à la capacité,  $C$ . On admet généralement une loi :

$$I \sim C^{0,6}$$

#### IV. La conception des réacteurs

Un réacteur bien conçu réalise dans un certain intervalle de température et de pression la conversion envisagée avec un minimum de risques et d'arrêts et un bénéfice maximal. Dans le choix préliminaire du type de réacteur et du mode opératoire interviennent un nombre d'éléments tels que la vitesse des réactions et leur effet thermique, le niveau de température, la perte de charge, la nature du catalyseur et la corrosivité du milieu réactionnel. Ces éléments interviennent de façon différente dans chacun des réacteurs retenus. La sélection du réacteur se fait, en l'absence de réalisations antérieures, à partir d'informations obtenues au laboratoire ou à l'échelle pilote. Dans le premier cas, tout au moins, l'appareillage utilisé n'est pas nécessairement conforme, ni en sa géométrie, ni en son mode opératoire, à celui envisagé pour la réalisation industrielle. La sélection du type de réacteur doit se faire à un stade précoce du développement, afin d'éviter de se lancer dans des études détaillées et onéreuses de fausses routes. C'est du choix préliminaire que nous discuterons en premier lieu, avant de passer au dimensionnement du réacteur. La discussion ne pouvant être générale nous nous limiterons, à titre d'exemple, au cas du réacteur catalytique à lit fixe.

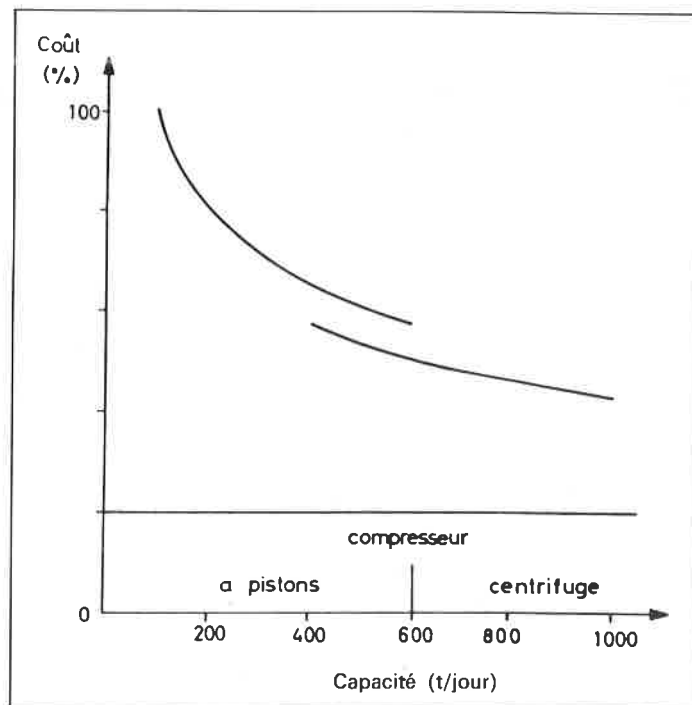


Figure 4. Frais de fabrication du méthanol en fonction de la capacité du réacteur.

La figure 4 illustre la réduction des frais de fabrication du méthanol résultant de l'augmentation de la capacité du réacteur. Elle révèle en même temps l'avantage des compresseurs centrifuges par rapport aux compresseurs à pistons (Bare et Lambe, 1968).

Le gigantisme présente aussi des inconvénients. Ceux-ci proviennent de la baisse de l'efficacité résultant d'une opération à capacité réduite, de l'importance des stockages devant pallier les arrêts de fabrication, des conséquences que la construction sur chantier peut avoir sur la qualité du travail.

Le coup de frein porté à la croissance de l'industrie chimique survenu dans la dernière décennie a, provisoirement, arrêté l'augmentation quasi exponentielle des capacités des réacteurs.

Du point de vue technologique le réacteur à lit fixe le plus simple est celui qui opère en adiabatique, mais son application est limitée aux réactions dont la production ou consommation de chaleur n'est pas trop élevée. Lorsque la réaction est très endothermique, la chute adiabatique de la température peut conduire à l'extinction de la réaction. Afin d'y remédier, on peut étager le réacteur et réchauffer l'effluent d'un étage avant de l'alimenter au suivant, tel que cela se pratique en réformage catalytique de naphthas. Dans la production du gaz de synthèse par réformage à la vapeur d'hydrocarbures, d'autre part, le chauffage est continu, afin d'augmenter la température au plus vite et de déplacer l'équilibre thermodynamique dans le sens favorable. Le réformage à la vapeur se fait à des pressions de 35 bars, afin d'épargner de l'énergie de compression au stade de la synthèse qui vient en aval. Ceci limite le diamètre du réacteur et conduit ainsi à un grand nombre de tubes en parallèle. Lorsque la réaction est très exothermique l'augmentation adiabatique de la température peut nuire à la sélectivité et même désactiver le catalyseur, par frittage ou formation de coke. Dans ce cas, il est nécessaire d'étager et d'avoir recours au refroidissement intermédiaire à l'aide d'échangeurs multitubulaires internes ou

externes ou encore par injection d'alimentation froide. Quelle est la charge de catalyseur à placer dans les différents étages et quelle est l'importance du refroidissement ? Ce sont des questions auxquelles on ne peut répondre sans passer au stade des calculs rigoureux et du dimensionnement.

Certaines réactions exothermiques d'importance industrielle, comme l'oxydation du  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$ , la conversion du CO, les synthèses de l'ammoniac et du méthanol sont réversibles. Les températures élevées sont défavorables à leur équilibre, donc aux conversions poussées. Un profil de température, déclinant au fur et à mesure que la conversion augmente, permet de réaliser des conversions relativement élevées sans pour cela nécessiter des quantités de catalyseur aussi importantes qu'en opération isotherme à basse température. L'obtention de la relation conversion-température optimale dépasse le cadre des considérations qualitatives et ressort des calculs intervenant dans le dimensionnement. Mais ce qui est évident, à ce stade, c'est qu'un réacteur avec échange continu de chaleur permet de se rapprocher plus de la courbe optimale conversion-température, représentée dans la figure 5, qu'un réacteur adiabatique étagé, au profil x, T en dents de scie (Froment et Bischoff, 1979).

Il existe deux versions du réacteur à échange de chaleur continu : le réacteur multitubulaire, avec le catalyseur à l'intérieur des tubes et le gaz de refroidissement circulant autour de ceux-ci, et le réacteur avec échangeur de chaleur à l'intérieur du lit catalytique. Lorsque l'exothermicité suffit à préchauffer l'alimentation jusqu'à la température d'amorce de la réaction, le réacteur est « autotherme » et c'est l'alimentation qui contrôle le profil de température.

Des réactions très exothermiques comme l'oxydation de l'éthylène, de l'o-xylène ou du naphthalène nécessitent le recours à des fluides caloporteurs spéciaux, tels que les mélanges eutectiques de sels de potassium.

Lorsqu'une fraction de l'effluent du réacteur est recyclée, telle que c'est le cas en réformage catalytique dans la synthèse de l'ammoniac ou du méthanol, il importe de réduire autant que

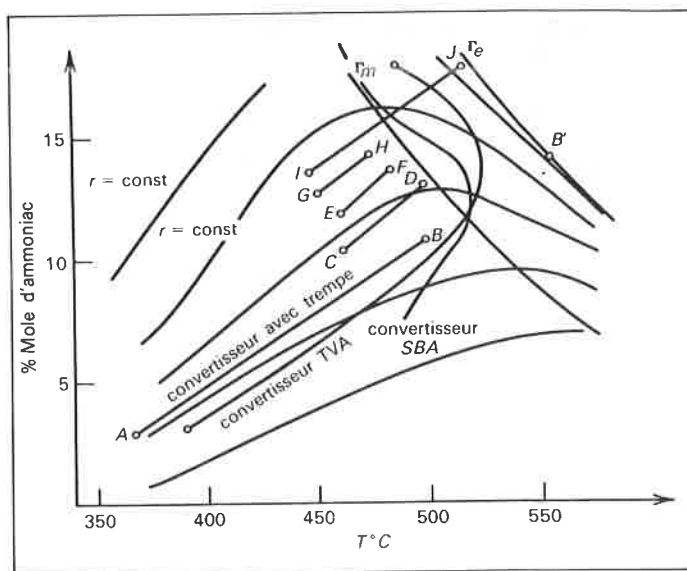


Figure 5. Diagramme conversion-température.

possible la perte de charge dans le réacteur, afin de limiter les frais de compression. Pour une quantité de catalyseur et un débit donné, cette réduction requiert un lit moins profond, ce qui conduirait en écoulement axial à un diamètre excessif. L'alternative c'est d'avoir recours à un écoulement radial, tout en se méfiant de voies préférentielles. L'augmentation du diamètre des grains de catalyseur réduit également la perte de charge, bien entendu, mais c'est une solution qui peut conduire à des influences diffusionnelles, ralentissant la réaction, sans parler de renardages aux environs de la paroi.

## V. L'extrapolation et le dimensionnement

L'analyse qualitative ou semi-qualitative, présentée dans le chapitre précédent, a ses limites, qui ont été signalées d'ailleurs. Le dimensionnement du réacteur se doit d'être plus rigoureux. Il procède à partir de données quantitatives qui sont généralement obtenues par l'expérimentation à l'échelle laboratoire ou pilote. L'extrapolation à l'échelle industrielle peut emprunter deux voies : celle de la simulation expérimentale, basée sur les lois de la similitude, ou celle de la simulation mathématique, basée sur la modélisation des phénomènes qui opèrent dans le réacteur. La séparation entre ces deux voies n'est pas toujours nette : la première est plus globale, mais elle comprend généralement plusieurs étapes, tandis que la seconde procède par la décomposition du processus dans ses divers aspects, qui sont étudiés chacun dans l'équipement le plus approprié.

Alors que la similitude est utilisée avec le succès que l'on sait en aérodynamique par exemple, son application aux réacteurs ne peut être que partielle. Pour qu'il y ait similitude totale entre deux réacteurs catalytiques à lit fixe non isothermes et non isobares l'activité du catalyseur utilisé à l'échelle du laboratoire doit être supérieure à celle du catalyseur chargé dans le réacteur industriel (Himmelblau et Bischoff, 1968).

Le cas du réacteur multitubulaire est assez particulier à cet égard : l'étude de base peut se faire sur un tube du faisceau prévu pour le réacteur industriel, tout au moins si ses dimensions s'y prêtent, ce qui n'est déjà pas le cas en réformage à la vapeur où le tube a une longueur de 10 m et un diamètre de 10 cm. Ce faisant, on exclut

## VI. La modélisation

Afin d'être plus concret et de mieux illustrer la méthode adoptée dans la modélisation fondamentale nous nous limiterons en ce qui

évidemment le problème de la répartition uniforme du fluide caloporteur sur l'ensemble du faisceau.

L'impossibilité de réaliser la similitude totale est un des facteurs ayant conduit à la pratique de l'extrapolation par étapes. Il est nécessaire, toutefois, de se rendre compte que le pilote qui se comporterait à tous points de vue de façon identique à l'installation industrielle ne pourrait être qu'une réplique exacte de celle-ci. Le pilote ne garantit pas une extrapolation sûre s'il n'est pas mis à profit pour générer des données fondamentales conduisant à une connaissance plus approfondie et plus rigoureuse de l'opération. Le pilote n'est même pas nécessairement l'outil le mieux indiqué pour fournir de tels renseignements. Comment admettre qu'un seul et même appareil soit suffisamment versatile pour fournir avec précision des données de nature aussi différentes que celles ayant trait à la cinétique de la réaction, au transfert de chaleur, aux taux de mélangeage ?

Dans la seconde voie ces aspects sont étudiés, séparément, dans l'équipement le mieux adapté. Les aspects hydrodynamiques par exemple font l'objet d'études en maquette froide, c'est-à-dire en l'absence de réaction. L'Institut Français du Pétrole, à Solaize, a eu recours aux maquettes froides pour étudier l'écoulement du gaz et du catalyseur dans son procédé de réformage catalytique à régénération continue et le cheminement du gaz et liquide en lit arrosé (Trambouze, 1979). Ces informations sur les aspects divers du processus sont finalement rassemblées et combinées, tout en tenant compte de l'interaction, dans le modèle fondamental et mathématique.

suit à deux exemples : le réacteur à lit fixe et le réacteur à lit fluide.



# 1. Le réacteur catalytique à lit fixe et une seule phase fluide

Les aspects physiques et chimiques intervenant dans la modélisation d'un réacteur catalytique à lit fixe sont représentés dans la figure 6 (Froment, 1972). Dans ce qui suit ces aspects seront discutés plus en détail.

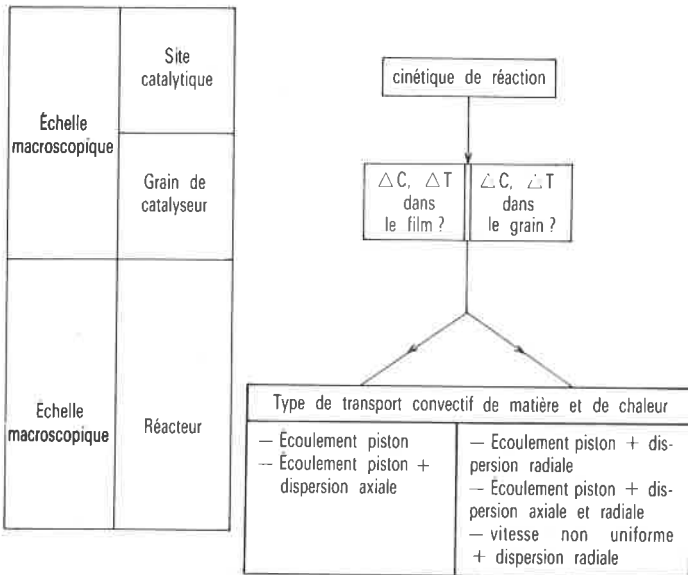


Figure 6. Aspects physiques et chimiques intervenant dans la modélisation d'un réacteur catalytique à lit fixe.

## a) La cinétique chimique au niveau des sites actifs

La fiabilité d'un modèle de réacteur dépend en premier lieu de la valeur des équations cinétiques. C'est une vérité trop souvent ignorée. Les équations cinétiques sont généralement simplifiées au point de ne plus expliciter l'interaction des espèces avec le catalyseur. Ce qui plus est, elles se limitent le plus souvent à la seule disparition des réactifs, ignorant ainsi les problèmes de sélectivité qui sont d'une importance primordiale dans les procédés industriels. Il est vrai qu'une étude cinétique n'est pas une tâche aisée, qu'elle ne peut être envisagée avant de maîtriser à fond le comportement du catalyseur et qu'elle nécessite un outil mathématique et numérique qui fait souvent défaut. Jusqu'où pousser une telle étude ? Jusqu'où la rigueur est elle payante ? Il n'y a pas de réponse générale à cette question, mais une analyse de la sensibilité paramétrique du process peut fournir des indications précieuses.

## b) Aspects physico-chimiques au niveau du grain

Les concentrations et températures au niveau des sites, celles qui interviennent dans les équations cinétiques ne sont normalement pas accessibles à l'analyse. Lorsque les valeurs mesurées dans le flux gazeux diffèrent de celles au niveau des sites, l'analyse cinétique conduit à des valeurs incorrectes de la vitesse de réaction. Les tests expérimentaux sont basés sur l'indépendance de  $r_A$  de la vitesse du gaz. Mears (1974) a proposé les critères suivants : pour l'absence de gradients de concentration dans le film entourant le grain catalytique :

$$\frac{r_A \rho_s d_p}{2k_g C} < \frac{0,15}{n} \quad (I)$$

et pour l'absence de gradients de température :

$$\frac{(-\Delta H)r_A \rho_s d_p}{2h_f T} < 0,15 \frac{R'T}{n} \quad (II)$$

Ces conditions sont généralement satisfaites dans les réacteurs industriels dans lesquels la turbulence est fort élevée, mais pas nécessairement dans les réacteurs de laboratoire.

L'existence de gradients de concentration à l'intérieur du grain catalytique est une situation bien plus fréquente. On peut vérifier l'absence de tels gradients par des essais cinétiques sur des grains ayant des diamètres différents ou en appliquant le critère de Weisz et Prater (1959) :

$$\frac{r_A \rho_s d_p^2}{4D_e C_s} \begin{cases} < 6,0 \text{ pour une réaction d'ordre zéro} \\ < 0,6 \text{ pour une réaction d'ordre un} \\ < 0,3 \text{ pour une réaction d'ordre deux} \end{cases} \quad (III)$$

Le rapport de la vitesse de disparition d'un réactif, mesurée sur l'ensemble du grain, à la vitesse prévalant à la surface définit le facteur d'efficacité,  $\eta$ . Il caractérise le taux d'utilisation du catalyseur, pour des conditions données à la surface du grain ou dans le flux gazeux, en l'absence de gradients à l'interface gaz-solide. Le facteur d'efficacité évolue avec les conditions dans le réacteur.

## c) Les transferts à l'échelle réacteur

La complexité du modèle du réacteur dépend principalement des conditions hydrodynamiques. Le modèle le plus simple d'un réacteur catalytique du type tubulaire suppose que l'écoulement soit parfaitement régulier, plus précisément du type piston. En réalité, la présence du catalyseur perturbe cet écoulement uniforme et rectiligne, principalement lorsque le rapport des diamètres du tube et du grain est faible. Les déviations de la droite causées par l'impact du fluide sur les grains et le mélangeage dans les interstices sont généralement exprimés en termes de flux qui se superpose à celui résultant de l'écoulement piston. L'expression mathématique de ce flux fait appel à la loi de Fick pour les mécanismes diffusifs :

$$N_A = -D_e \frac{dC_A}{dy} \quad (IV)$$

où  $D_e$  est une diffusivité effective, comprenant des contributions de la diffusion moléculaire et turbulente, mais aussi du mélangeage causé par la présence des grains. L'écoulement étant forcé, la diffusion effective n'est pas isotrope et l'on distingue entre deux composantes, l'une en direction axiale,  $D_{ea}$ , l'autre en direction radiale,  $D_{er}$ . On trouve dans la littérature plusieurs corrélations qui expriment  $D_{ea}$  et  $D_{er}$  en fonction de la vitesse d'écoulement, des diamètres du tube et du grain de catalyseur et des propriétés physico-chimiques du flux gazeux.

L'équation du bilan de matière prend alors, à l'état stationnaire, la forme suivante :

$$(D_{ea})_s \frac{d^2 C}{dz^2} + (D_{er})_s \left( \frac{d^2 C}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dC}{dr} \right) - u_s \frac{dC}{dz} - r_A \rho_B = 0 \quad (V)$$

Parallèlement, l'équation du bilan de chaleur dans un élément différentiel cylindrique comprend, en plus de l'effet thermique de la réaction, le transfert par écoulement piston auquel est superposé un transfert en direction axiale et radiale par conduction effective. Celle-ci comprend des contributions associées aux mécanismes de diffusion effective, mais aussi des contributions provenant de la

Tableau 2. Classification des modèles pour réacteurs catalytiques à lit fixe et une phase fluide.

	PSEUDO-HOMOGÈNE $T = T_s; C = C_s$	HÉTÉROGÈNE $T \neq T_s; C \neq C_s$
UNI-DIMENSIONNEL	A.I.   IDÉAL	B.I.   À GRADIENTS INTERFACIAUX
	A.II.   + DISPERSION AXIALE	B.II.   + GRADIENTS INTRAPARTICULAIRES
BI-DIMENSIONNEL	A.III.   + DISPERSION RADIALE	B.III.   + DISPERSION RADIALE

conduction dans le solide, du rayonnement de grain en grain et d'interstice en interstice. Le flux de chaleur résultant de la conduction effective est exprimé à l'aide d'une équation de Fourier, mais il est évident que les conductibilités effectives  $\lambda_{ea}$  et  $\lambda_{ee}$  ne sont pas seulement fonction des vraies conductibilités mais aussi de la turbulence et du rayonnement. A l'état stationnaire l'équation du bilan de chaleur prend la forme :

$$\lambda_{ea} \frac{d^2C}{dz^2} + \lambda_{er} \left( \frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \right) - u_s \rho_g c_p \frac{dT}{dz} + (-\Delta H) r_A \rho_B = 0 \quad (VI)$$

Le concept de transfert de matière et de chaleur qui globalise les mécanismes autres que l'écoulement et la convection piston et qui les traduit en termes de diffusion et conduction effective conduit à un modèle continu et pseudo-homogène, qui ne distingue pas de façon explicite entre le gaz et le catalyseur. Lorsque les concentrations et températures dans le flux gazeux diffèrent sensiblement de celles à la surface et à l'intérieur du solide il peut s'avérer indispensable d'en tenir compte de façon explicite. Le modèle devient alors « hétérogène ». Ces considérations ont conduit à la classification proposée par Froment (1972).

Le choix d'un modèle constitue souvent un compromis entre une description réaliste et, si possible, rigoureuse d'une part, et la précision relative des équations cinétiques et des paramètres de transfert de matière et de chaleur, d'autre part.

Les principes introduits plus haut sont illustrés dans ce qui suit à l'aide d'une simulation du réacteur de réformage à la vapeur du méthane (De Deken et al., 1982).

Les équations du modèle tiennent compte de gradients de concentrations à l'intérieur du grain et de gradients de température dans le film entourant le grain. Le modèle est unidimensionnel :

$$F^0_{CH_4} \frac{dx_{CH_4}}{dz} = \Omega \eta_{CH_4} r_{CH_4} \rho_B \quad (VII)$$

$$F^0_{CH_4} \frac{dx_{CO}}{dz} = \Omega \eta_{CO} r_{CO} \rho_B \quad (VIII)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{U \pi d_{ti}}{\Omega c_p G} (T_{we} - T) + \frac{h_f a_v}{c_p G} (T - T_s) \quad (IX)$$

$$h_f a_v (T - T_s) = -\rho_B \sum_{j=1}^2 \eta_j r_j (-\Delta H_j) \quad (X)$$

avec les conditions aux limites appropriées.

Les résultats sont représentés dans les figures 7 et 8.

Les facteurs d'efficacité sont calculés à l'aide du modèle généralisé (Froment et Bischoff, 1979). Les discontinuités situées à la distance

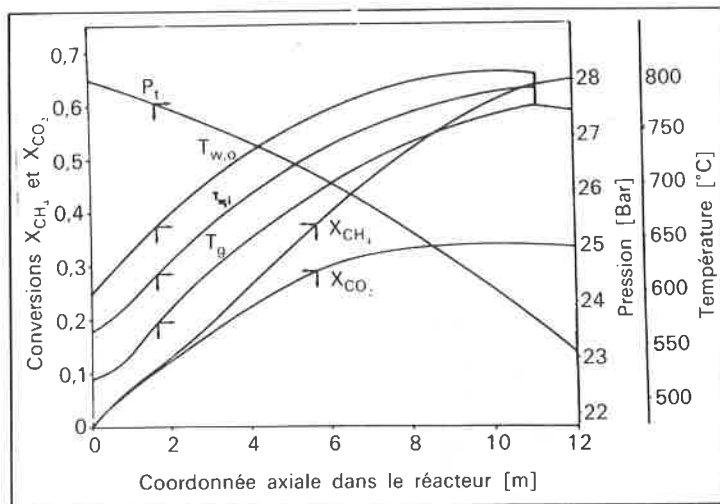


Figure 7. Réformage à la vapeur du gaz naturel. Profils de conversion, températures et pression.

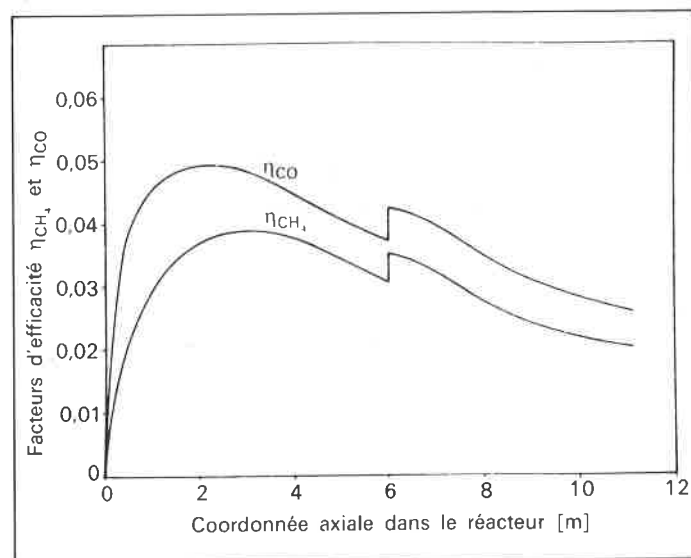


Figure 8. Réformage à la vapeur du gaz naturel. Évolution des facteurs d'efficacité.

de 6 m de l'entrée proviennent de l'utilisation de deux catalyseurs aux dimensions différentes. Ces facteurs d'efficacité sont très faibles, c'est-à-dire que la réaction a lieu presque entièrement dans une mince couche superficielle. La température du solide n'est pas représentée, car elle diffère au maximum de 4 °C seulement de la température du gaz. La composition du gaz à la sortie est en excellent accord avec les valeurs industrielles.

## 2. Le réacteur catalytique à lit fluide

Il arrive fréquemment que le catalyseur soit désactivé par un dépôt de coke, produit par des réactions secondaires. La régénération du catalyseur par combustion ménagée du coke conduit à une marche intermittente des réacteurs à lit fixe. C'est la raison pour laquelle on a développé, pendant les années quarante, le réacteur à lit fluide pour le craquage catalytique du gasoil sous vide en essence. La technique du lit fluide permet de transférer de façon continue le catalyseur du réacteur au régénérateur et vice versa. La figure 9 représente schématiquement une telle installation.

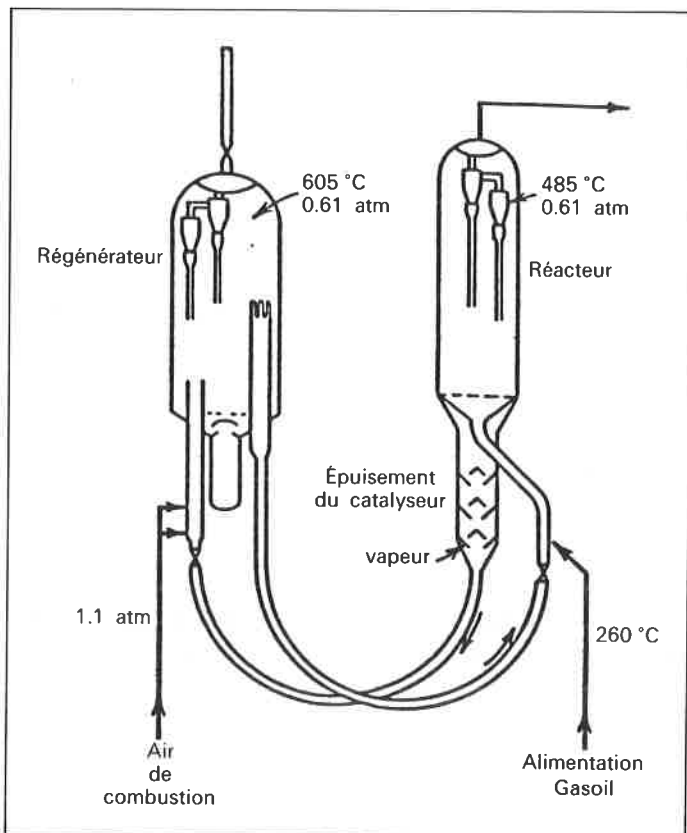


Figure 9. Représentation schématique d'un craquage catalytique en lit fluide classique.

Depuis, la technique du lit fluide a été appliquée à la synthèse de l'acrylonitrile et à celle du dichloréthane pour une raison autre que celle ayant conduit à son développement : l'intensité du transfert de chaleur, très supérieure à celle atteinte dans un lit fixe.

Les aspects technologiques du réacteur à lit fluide sont complexes. Dans ce qui suit nous nous concentrerons uniquement sur l'aspect modélisation. Dans les années cinquante, déjà, on s'est aperçu de l'insuffisance des modèles simples à écoulement piston ou à mélangeage complet dans la simulation du lit fluide. C'est que, en schématisant quelque peu, on distingue deux phases dans un lit fluide : une première dite « émulsion » dans laquelle le gaz et le catalyseur, dont le diamètre moyen est de l'ordre de 150 microns, sont intimement mélangés et une seconde qui est celle des bulles. Les premiers modèles qui tenaient compte de ces observations étaient du type « boîte noire ». Ils considéraient la phase des bulles en écoulement piston, la phase émulsion en écoulement piston corrigé par une diffusion effective et, entre ces deux phases, un transfert, caractérisé par un coefficient  $k_1$ , premier paramètre du modèle. Le deuxième paramètre du modèle est la diffusivité effective,  $D_e$  et le troisième la fraction du lit occupée par les bulles,  $f_b$  (figure 10).

Les bilans différentiels de matière pour un composant A de

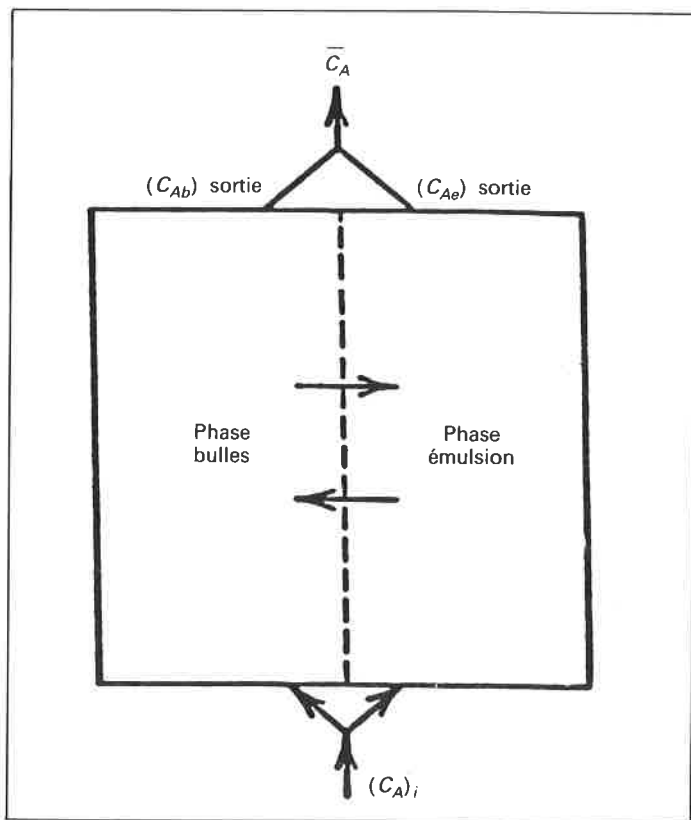


Figure 10. Modèle d'un réacteur catalytique à lit fluide.

l'alimentation sont les suivants :  
phase bulles :

$$f_b u_b \frac{dC_{A_b}}{dz} + k_1(C_{A_b} - C_{A_e}) + r_A \rho_b f_b = 0 \quad (\text{XI})$$

phase émulsion :

$$f_e u_e \frac{dC_{A_e}}{dz} - k_1(C_{A_b} - C_{A_e}) - f_e D_e \frac{d^2 C_{A_e}}{dz^2} + r_A \rho_e (1 - f_b) = 0 \quad (\text{XII})$$

dans l'effluent :

$$u_s \bar{C}_A = f_b u_b (C_{A_b})_{ex} + f_e u_e (C_{A_e})_{ex} \quad (\text{XIII})$$

et les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} z = 0 \text{ phase bulles } & C_{A_b} = C_{A_i} \\ \text{phase émulsion } & -D_e \frac{dC_{A_e}}{dz} = u_e [(C_A)_i - C_{A_e}] \\ z = Z & \frac{dC_{A_b}}{dz} = \frac{dC_{A_e}}{dz} = 0. \end{aligned}$$

La température étant pratiquement uniforme, le modèle ne comprend pas l'équation du bilan thermique différentiel. Les modèles actuels ont conservé les éléments essentiels du modèle de la figure 10, dont ils diffèrent toutefois par quelques ajouts importants. Tout d'abord, ils tiennent compte de l'évolution du volume des bulles avec la distance dans le lit. Ensuite, ils calculent  $k_1$  à partir d'équations fondamentales décrivant l'hydrodynamique dans un ensemble bulle-émulsion.

En partant d'observations visuelles, Davidson et Harrison (1963)



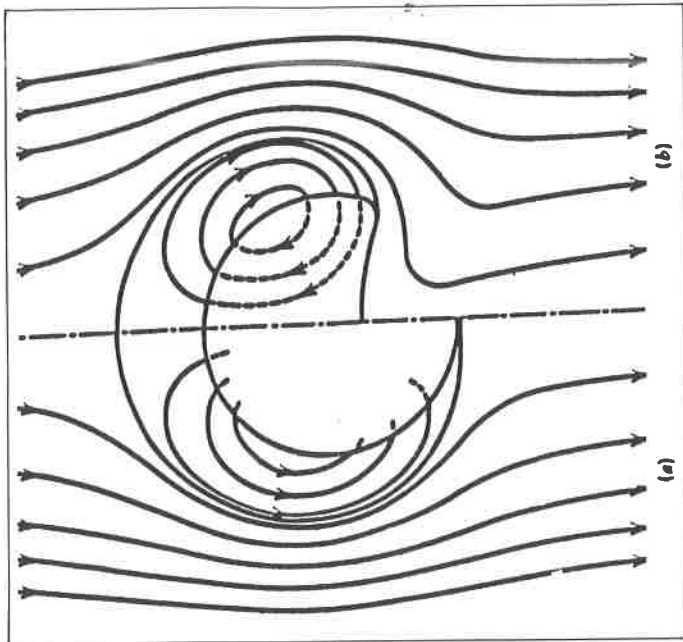
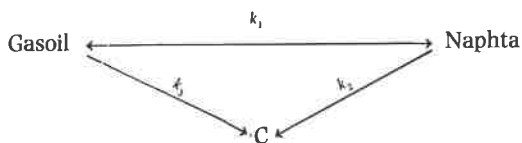
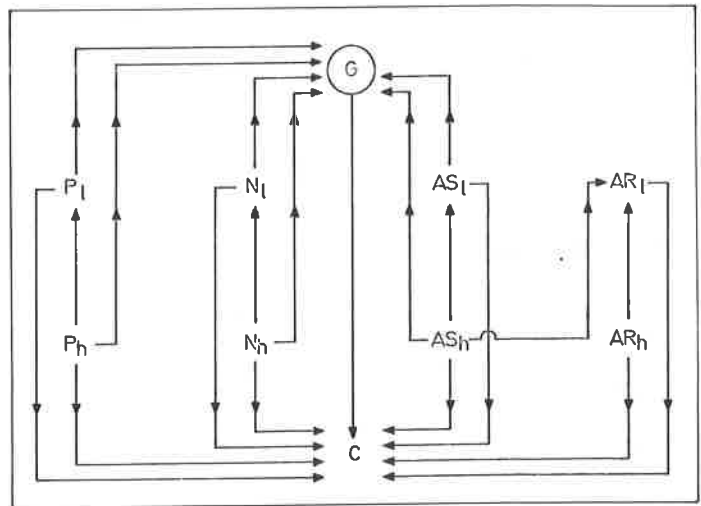


Figure 11. Écoulement du gaz dans la zone émulsion entourant une bulle.

ont pu calculer rigoureusement les lignes de courant. Dans la figure 11, la bulle est fixe. La vitesse de la bulle étant plus grande que celle du gaz dans l'émulsion, la vitesse relative de ce gaz est orientée vers le bas. La bulle échange du gaz avec l'émulsion dans une zone concentrique à la bulle et dont le volume dépend de la vitesse ascensionnelle de la bulle par rapport à celle de l'émulsion. Les mécanismes qui interviennent dans l'échange d'un composant sont la convection et la diffusion. On peut ainsi rattacher le coefficient  $k_1$  aux phénomènes fondamentaux. Il est évident que  $k_1$  dépend de la vitesse des bulles et qu'il varie avec la position axiale. D'autres développements, relativement récents, du modèle concernent l'entraînement du catalyseur au-dessus du lit, où s'établit une phase diluée et le mélangeage dans la zone de distribution (Behie et Kehoe, 1973; de Lasa et Grace, 1979). Dans le craquage catalytique du gasoil sous vide le réacteur est couplé à un régénérateur dont la modélisation suit les lignes développées ci-dessus. Les deux systèmes d'équations sont couplés et l'état stationnaire de l'ensemble est gouverné par l'équilibre thermique, la chaleur de combustion devant compenser la chaleur de craquage et le préchauffage du gasoil, injecté dans le riser. On ne peut simuler le craquage du gasoil sans disposer d'équations cinétiques. Or, l'analyse cinétique du craquage constitue un problème excessivement complexe du fait que le gasoil comprend des centaines des constituants, réagissant chacun selon des schémas compliqués. L'analyse chimique détaillée du gasoil constitue en elle-même déjà une tâche pratiquement insurmontable. Rien d'étonnant alors que l'on se soit limité dans l'analyse cinétique à un nombre très réduit de groupes de constituants, devant représenter l'ensemble de la charge. C'est ainsi que Mobil s'est limité pendant des années au schéma réactionnel suivant :



où C représente le coke et la fraction  $C_4^-$  (Weekman, 1979). Ayant constaté que les coefficients cinétiques  $k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  dépendaient de la nature de la charge et devant, de ce fait, introduire de nombreux facteurs de correction totalement empiriques, le groupe Mobil s'est alors embarqué dans un programme de recherches visant à déterminer la cinétique des réactions intervenant dans le schéma réactionnel à 10 groupes de la figure 12.



Modèle MOBIL à dix fractions pour représenter le craquage catalytique du gas-oil :  
 $P_h$ ,  $N_h$ ,  $AS_h$ ,  $AR_h$  : pourcentage en poids des molécules paraffiniques, naphéniques, groupes aromatiques substitués et atomes de carbone dans les cycles aromatiques, tous pour 342 °C.  
 $P_l$ ,  $N_l$ ,  $AS_l$ ,  $AR_l$  : idem 322-342 °C  
 G : fraction des essences ( $C_5 - 222$  °C)  
 C : fraction du coke (coke +  $C_1$  à  $C_4$ )

Figure 12. Schéma réactionnel du craquage catalytique du gasoil selon Mobil.

Les groupes qui interviennent dans ce schéma sont dictés autant par les possibilités analytiques que par le véritable schéma réactionnel. Les coefficients cinétiques obtenus à partir de ce schéma sont invariants. Mobil utilise actuellement ce modèle pour évaluer le potentiel d'une nouvelle charge et pour la conduite de ses unités de craquage.

La figure 13 illustre l'évolution des groupes constituant la fraction fuel lourd du modèle Mobil en fonction de la conversion. Le modèle fournit également l'évolution des groupes constituant la fraction fuel léger, la fraction essence et le coke (Weekman, 1979).

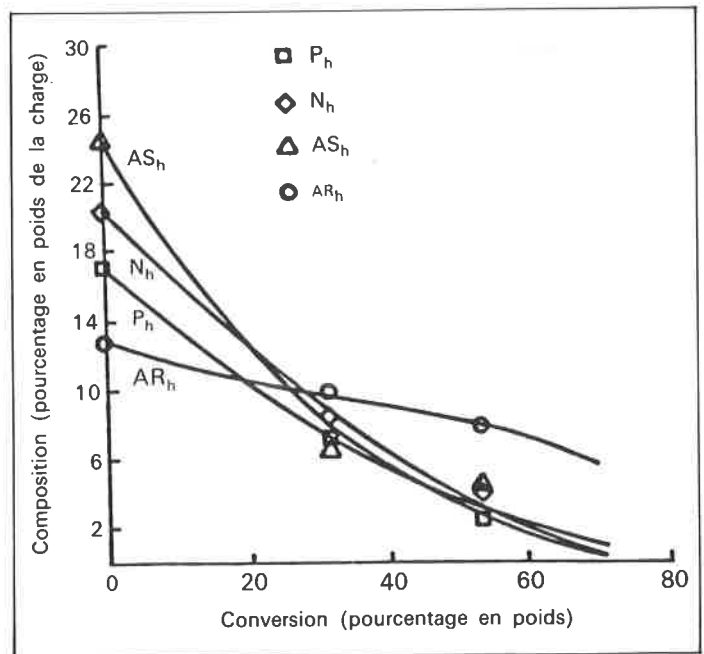


Figure 13. Évolution des constituants de la fraction fuel lourd avec la conversion dans le craquage catalytique.

L'introduction de catalyseurs superactifs à base de zéolithes synthétiques a conduit à des modifications importantes dans la technologie du craquage. Le mélangeage dans un lit fluide du type dense étant néfaste au rendement en essence, le craquage se fait dans les installations modernes essentiellement dans un riser, qui

est un réacteur à lit entraîné, tandis que le lit dense sert plutôt de séparateur. La technique du lit entraîné est utilisée également dans la synthèse selon Fischer-Tropsch de l'essence et du gasoil, telle qu'elle se pratique chez Sasol en Afrique du Sud.

## VII. Conclusion

L'importance du réacteur dans les procédés industriels justifie amplement un programme d'études visant à optimiser son fonctionnement et son rendement. La démarche préconisée dans cet exposé n'exclut pas nécessairement le stade pilote, d'ailleurs souvent justifié par d'autres impératifs, mais elle met l'accent sur la description quantitative et rigoureuse, traduite en modèles mathématiques. Ceux-ci sont dérivés d'essais spécifiques, consacrés à des aspects partiels et effectués dans l'appareillage le plus

approprié. Le progrès de la chimie analytique, la puissance des méthodes numériques et des ordinateurs permettent d'aborder plus en détail et avec plus de réalisme l'hydrodynamique et le transfert de chaleur dans le réacteur, sans oublier la cinétique des réactions. La reconstitution de l'ensemble à partir des différents éléments conduit à un modèle qui est un outil indispensable dans la simulation de réacteurs existants ou dans le développement et l'extrapolation du procédé vers des échelles plus importantes.

## Bibliographie

B. M. Bare et H. W. Lambe : *C.E.P.*, 1968, **64**, 23.  
 L. A. Behie et P. Kehoe : *A.I.Ch.E.J.*, 1973, **19**, 1070.  
 J. F. Davidson et D. Harrison : « Fluidized Particles », Cambridge University Press, 1963.  
 J. C. de Deken, E. F. Devos et G. F. Froment : Proceedings ISCRE7, American Chemical Society, Wash., 1982.  
 H. I. de Lasa et J. R. Grace : *A.I.Ch.E.J.*, 1979, **25**, 984.  
 G. F. Froment : Proceedings 1st. Int. Symp. Chem. React. Eng., Adv. Chem. Series, Am. Chem. Soc., Wash., 1972.  
 G. F. Froment et K. B. Bischoff : « Chemical Reactor Analysis and Design », J. Wiley, N.Y., 1979.

G. F. Froment : dans « Frontiers in Chemical Reaction Engineering », Eds. : L. K. Doraiswamy et R. A. Mashelkar, Wiley Eastern, N.D., 1984.  
 D. M. Himmelblau et K. B. Bischoff : « Process Analysis and Simulation. Deterministic Systems », J. Wiley, N.Y., 1968.  
 D. E. Mears : *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1974, **10**, 541; *J. of Catal.*, 1976, **20**, 127.  
 P. Trambouze : *Chem. Engng.*, 1979, **86**, 122.  
 V. W. Weekman : *A.I.Ch.E. Monograph Series*, 1979, **75**, 121.  
 P. B. Weisz et C. D. Prater : *Adv. Catal.*, 1959, **6**, 143.

## Symboles

$a_v$  : surface extérieure d'un grain par unité de volume du réacteur ( $m^2/m^3$ );  
 C : concentration dans le flux principal ( $kmol/m^3$ );  
 $C_A$  : concentration de A dans le flux principal ( $kmol/m^3$ );  
 $C_{pg}$  : chaleur spécifique du gaz ( $kJ/kg.K$ );  
 $C_s$  : concentration à la surface du catalyseur ( $kmol/m^3$ );  
 $D_{ea}, D_{er}$  : diffusivité effective en direction axiale et radiale ( $m^2/m.s$ );  
 $d_p$  : diamètre du catalyseur (m);  
 $d_r$  : diamètre du réacteur (m);  
 $f_b$  : fraction du lit fluide occupée par la phase bulles ( $m^3/m^3$ );  
 $f_e$  : fraction du lit occupée par la phase émulsion ( $m^3/m^3$ );  
 $F_{CH_4}^0$  : débit molaire du méthane à l'entrée du réacteur ( $kmol/s$ );  
 $h_f$  : coefficient de transfert de chaleur gaz solide dans un lit fixe ( $kJ/m^2.s.K$ );  
 $(-\Delta H)$  : chaleur de réaction ( $kJ/kmol$ );  
 k : coefficient cinétique;  
 $k_g$  : coefficient de transfert de matière gaz-solide dans un lit fixe ( $m^3/m^2.s$ );  
 $k_t$  : coefficient de transfert entre phases ( $m^3/m^2.s$ );  
 n : ordre de la réaction;  
 $N_A$  : flux molaire de A ( $kmol/m^2.s$ );  
 r : position radiale dans le lit fixe (m);  
 $r_A$  : vitesse de réaction de A ( $kmol/kg\ cat.s$ );  
 R : rayon du réacteur (m);  
 R' : constante des gaz ( $m^3.atm/K.kmol$ );

T : température (K);  
 $T_{We}$  : température de peau extérieure (K);  
 $T_s^s$  : température à la surface du grain de catalyseur (K);  
 $u_b$  : vitesse des bulles ( $m/s$ );  
 $u_e$  : vitesse interstitielle du gaz dans la phase émulsion ( $m/s$ );  
 $u_s$  : vitesse superficielle du gaz ( $m^3/m^2.s$ );  
 U : coefficient global de transfert de chaleur à la paroi ( $kJ/m^2.s.K$ );  
 y : coordonnée (m);  
 z : position axiale (m);  
 Z : longueur du lit (m);  
 $\eta$  : facteur d'efficacité;  
 $\lambda_{ea}/\lambda_{er}$  : conductibilité effective en direction axiale, radiale ( $kJ/ms.K$ );  
 $\rho_b$  : masse spécifique de la phase bulles ( $kg/m^3$ );  
 $\rho_e$  : masse spécifique de l'émulsion ( $kg/m^3$ );  
 $\rho_g$  : masse spécifique du gaz ( $kg/m^3$ );  
 $\rho_s$  : masse spécifique du solide ( $kg/m^3$ );  
 $\Omega$  : section droite ( $m^2$ ).

## Indices

b : phase bulles;  
 e : phase émulsion;  
 i : entrée;  
 ex : sortie.

# Comportement des systèmes chimiques loin de l'équilibre

C. Vidal <sup>1</sup>

## 1. Introduction

La chimie affirme, chaque année davantage, une vocation nouvelle : constituer un terrain d'expérimentation particulièrement favorable pour illustrer des concepts et mettre à l'épreuve des théories développées par la physique mathématique. La raison profonde de cette situation tient, sans doute, à ce que la réaction chimique obéit, loin de l'équilibre, à des lois essentiellement non linéaires. Parmi les divers comportements « exotiques » de systèmes chimiques évoluant hors d'équilibre, deux exemples permettent de faire clairement ressortir cette dimension originale.

Le premier est celui du *chaos déterministe*, qui a pratiquement acquis aujourd'hui le statut d'un véritable paradigme au sens de T. Kuhn. De fait, il a introduit des concepts complètement neufs (attracteur

étrange, sensibilité aux conditions initiales, etc.), suscité une expérimentation inédite et bouleversé toutes les idées reçues en matière de turbulence. L'étude de la réaction de Belousov-Zhabotinsky en réacteur ouvert a permis (au même titre que celle de la thermoconvection de Rayleigh-Bénard, par exemple) d'établir l'utilité, voire la pertinence d'une approche radicalement différente de celle proposée antérieurement par Landau.

Le deuxième exemple bénéficie déjà d'une certaine notoriété sous le vocable d'*ordre par fluctuations*. En ce domaine, la controverse reste très vive sur le plan théorique. Il appartient donc à l'expérience d'apporter, si elle le peut, quelques lumières supplémentaires. Là encore la chimie a, semble-t-il, son mot à dire : les recherches sur les structures spatiales chimiques bidimensionnelles en apportent, parmi d'autres, le témoignage.

## 2. Le chaos déterministe

### 2.a. Les réactions chimiques non monotones

La plupart du temps, une réaction chimique transforme des réactifs de manière progressive et monotone au cours du temps. Parfois, cependant, cette transformation peut revêtir un caractère non monotone et donner lieu à des oscillations, périodiques ou non. La découverte de réactions chimiques oscillantes en milieu liquide homogène doit tout au hasard. Les premières observations (celle de Bray en 1921, celle de Belousov en 1959) n'eurent pas de postérité immédiate et ce n'est guère qu'en 1980 que fut entreprise la recherche systématique, reposant sur une base logique, des oscillateurs chimiques.

Le plus étudié, le mieux connu et le plus célèbre d'entre eux est aujourd'hui la réaction de Belousov-Zhabotinsky (en abrégé B.Z.) que Belousov trouva fortuitement alors qu'il étudiait l'oxydation de l'acide citrique par le bromate, catalysée par le couple redox  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  (voir photo 1). Cette réaction a fait l'objet d'un nombre assez impressionnant de travaux. Un mécanisme réactionnel, dit FKN, a été proposé en 1972 par Field, Körös et Noyes; une version très simplifiée, comportant seulement trois variables indépendantes, a ensuite été élaborée aux fins de simulation numérique. Il est établi aujourd'hui que de grandes variations sont autorisées quant au réducteur organique et au catalyseur redox qui peut, même, être totalement supprimé. Le bromate est, en revanche, le constituant indispensable, l'ensemble  $BrO_3^- + Br^-$  apparaissant comme l'oscillateur « minimal ».

Lorsqu'on met en œuvre une telle réaction dans une enceinte fermée, genre bécher (en réalité semi-ouverte, car la plupart s'accompagnent d'un dégagement gazeux), les oscillations ne se manifestent que de façon transitoire, puisque le mélange



<sup>1</sup> Centre de Recherche Paul Pascal, 33405 Talence Cedex.



réactionnel évolue inéluctablement vers l'état d'équilibre. Pour obtenir un régime permanent, il faut maintenir un écart à l'équilibre suffisant, objectif ordinairement atteint grâce à un dispositif très classique du génie chimique : le réacteur ouvert, agité et alimenté en continu (figure 1). Sur la base de l'idéalisation habituelle de ce réacteur (uniformité instantanée de composition et de température), on établit sans peine que les variations de concentration  $X_i$  d'une espèce  $i$  quelconque participant à la réaction sont données par l'équation de bilan :

$$\frac{dX_i}{dt} = \dot{X}_i = F_i(X_j) + \frac{J}{V} (X_i^0 - X_i); \quad i, j = 1, \dots, N \quad (I)$$

Le second terme représente le transport de matière à travers le réacteur, tandis que le premier  $F_i(X_j)$  rend compte de la réaction proprement dite. Fort heureusement, la forme explicite de  $F_i(X_j)$  n'est pas un intermédiaire indispensable à l'analyse des observations. Il suffit de savoir que cette quantité, à cause de la loi cinétique d'action des masses, est une fonction *non linéaire* en ses variables  $X_i$ .

## 2.b. Quelques résultats de la théorie des systèmes dynamiques

Les équations différentielles (I) constituent ce que l'on appelle en mathématiques un système dynamique, noté symboliquement :

$$\dot{X} = G_\mu(X) \quad X \in \mathbb{R}^n$$

L'indice  $\mu$  rappelle la présence d'un ou de plusieurs paramètres qui ne sont pas des variables indépendantes du problème et dont on peut fixer arbitrairement la valeur (pour le système I, il s'agit des concentrations d'alimentation  $X_i^0$ , des constantes de vitesse de réaction, et du rapport  $J/V$ , toutes quantités que l'expérimentateur est capable de faire varier à l'intérieur de certaines limites).

Pour autant que l'on ait affaire à un système dissipatif (condition cruciale), quatre types qualitativement différents de solution asymptotique ( $t \rightarrow \infty$ ) ont été recensés. Ils sont répertoriés dans le tableau ci-dessous, ainsi que la nature de l'attracteur

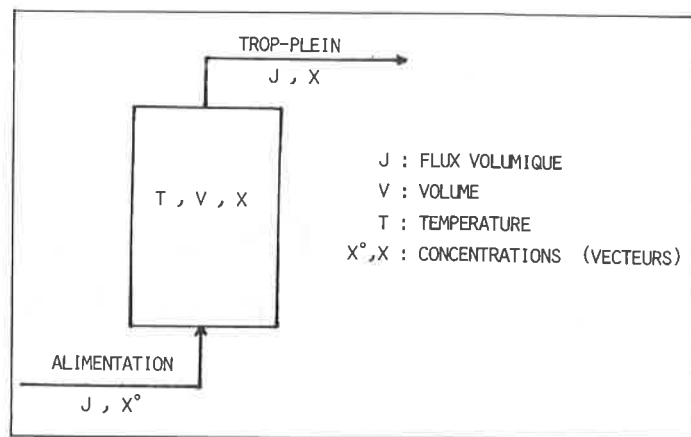


Figure 1. Représentation schématique du réacteur ouvert, continu, agité. Le flux volumique  $J$  a même valeur à l'entrée et à la sortie pour une réaction se faisant sans contraction de volume.

correspondant dans l'espace des phases (espace des variables indépendantes).

L'identification d'un type déterminé de solution fait traditionnellement appel à la transformée de Fourier des variations d'une grandeur caractéristique du comportement. Cependant, cette technique s'avère parfois insuffisante pour faire à coup sûr la distinction entre un tore  $T^n$  de dimension  $n$  relativement élevée et un attracteur étrange. En ce cas, il convient d'avoir recours à une analyse topologique dans l'espace des phases, ou dans un espace équivalent si une seule des variables dynamiques, soit  $X$ , est accessible (par exemple, un espace  $X, \dot{X}$  ou bien  $X(t), X(t + \tau)$ ,  $\tau$  étant un retard fixe arbitraire).

Par rapport à un tore  $T^n$ , un attracteur étrange\* possède deux

\* V. page suivante.

20—30 мин., после чего сравнивают в фелометре со стандартными, приготовленными одновременно в нескольких ту же кислотность.

Наименьшие количества тория, еще определенными этим методом, — 9—16  $\mu$  Th в пробе. Относительная ошибка не превышает 6%.

Если не считать времени, затраченного на минерализацию биологического объекта, анализ на торий выполняется за 45—50 мин. Определению тория мешают Zr и Ti при содержании Fe > 75  $\mu$  и 6,5—7 мг. Наличие железа легко устраняется, если связать его до экстракции в комплекс с пирофосфорнокислым натрием.

**Периодически действующая реакция и ее механизм**  
Б. П. Белоусов

Описываемая ниже реакция представляет интерес потому, что при проведении ее в водной реакционной смеси возникает ряд химических, упорядоченных, окислительно-восстановительных процессов, один из которых через определенные промежутки времени периодически выливается отчетливым временным изменением цвета всей взятой реакционной смеси. Такое чередующееся изменение окраски от бесцветной до желто-бурой, и наоборот, наблюдается в течение 1 часа. В начале, если составные части раствора были взяты в определенных количествах и в соответствующем разведении.

Например, периодическое изменение окраски можно наблюдать при комнатной температуре в 10 мл водного раствора следующего состава: лимонная кислота — 2,00 г; сульфат церия — 0,16 г; бромат калия — 0,20 г; серная кислота (1:3) — 2,0 мл; вода до общего объема — 10,0 мл.

Увеличение концентрации водородных ионов или церия, а также повышение температуры весьма ускоряет ритм реакции.

Механизм этой реакции может быть представлен на основании следующих соображений:

В первую очередь должна протекать реакция окисления лимонной кислоты 4-валентным церием:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO} \end{array} + \text{Ce}^{3+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

Эта реакция достаточно медленная, и ней усматривается по исчезновению желтой окраски ионов  $\text{Ce}^{4+}$  постепенное накопление ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Образующийся при этом трехвалентный церий будет взаимодействовать с броматом:

$$\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

Эта реакция медленнее предыдущей (1), так как весь образующийся  $\text{Ce}^{3+}$  успевает вернуться в реакцию (1), а потому окраска (от  $\text{Ce}^{4+}$ ) не наблюдается. Далее, накапливающийся  $\text{Br}^-$  (2) будет реагировать с броматом:

$$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

Реакция относительно быстрая; за ней следуют еще более быстрые процессы:

- $\text{H}^+ + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{HOBr}$
- $3\text{H}^+ + 3\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Образовавшийся бром точно расходуется в быстрой реакции с ацетондикрбонной кислотой.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO} \end{array} + \text{Br}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO} \end{array} + \text{HBr} + \text{CO}_2 + \text{H}^+ \quad (4)$$

Эта реакция увеличивает количество брома, а ацетондикрбонная кислота и этому времени израсходуется вследствие малой скорости ее поглощения (1), и наступает момент взаимодействия брома с броматом, с видимым выделением свободного брома, что и обуславливает внешнюю окраску раствора. Выделяющийся свободный бром будет постепенно, но с заметной скоростью расходоваться на образование ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . После исчезновения свободного брома и ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в реакционном растворе останутся неактивный ацетондибромид, вытесненный избыток лимонной кислоты и бромата, а также катализирующий процесс четырехвалентный церий. В этом

случае описанные выше реакции пойдут опять и будут повторяться до тех пор, пока не израсходуется один из выделенных реакционной смеси.

**Новые пути в развитии качественного анализа катионов в свете избранной теории цветности**  
Б. П. Белоусов, А. П. Сафронов

При изыскании реагентов для качественного определения урана-ионов были рассмотрены аналитические цветные реакции ряда тяжелых металлов с органическими и неорганическими соединениями.

Обобщение литературных данных позволило высказать мнение о сущности процесса, приводящих к образованию окраски в той или иной цветной реакции и предложить классификацию некоторых аналитических реагентов по типу их взаимодействия с определяемыми ионами.

Основу классификации составляет принцип интрамолекулярной обратной передачи зарядов атомами металлов, находящихся в молекуле в состоянии высшей и нижней степени валентности. Это основное положение является по своему существу универсальным для понятия цветности как неорганических, так и органических веществ.

К наиболее простому случаю относятся «минеральные» смеси, в которых цветность объясняется изоэтойной передачей зарядов (то есть атомами одного и того же вила).

Наименование окисляющего соединения	Формула	Окраска отдельных окислов, входящих в состав «смеси»
Вольфрамовая синь	$\text{WO}_3 \cdot \text{WO}_2$ 5:6	серый и лимонно-желтый
Молибденовая —	$\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot (\text{MoO}_3)_2$ 2:3	черно-фиолетовый и белый
Ванадиевая —	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{V}_2\text{O}_4$ 4:2:6	черный и оранжево-желтый
Резавевая —	$\text{ReO}_4^- \cdot \text{ReO}_2$ 3:4	черный и красный
Цериевая —	$\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CeO}_2)_2$	бесцветный и лимонно-желтый

Photo 1. L'article original de B. Belousov, paru en 1959 dans « Collection of abstracts on radiation medicine », 1958 (Moscou), intitulé « Une réaction chimique périodique et son mécanisme ».

## Solutions asymptotiques d'un système dynamique dissipatif

Type de solution	Forme analytique	Nature de l'attracteur
Stationnaire . . . . .	$X = \text{constante}$	point fixe
Périodique . . . . .	$X = f(\omega t) = f(\omega(t + \frac{2\pi}{\omega}))$	cycle limite (tore $T^1$ )
Quasi périodique . . . . .	$X = g(\omega_1 t, \omega_2 t, \dots, \omega_n t)$ $\omega_i/\omega_j$ : irrationnel	tore $T^n$
Apériodique (ou non périodique ou chaotique) . . . . .	aucune	attracteur étrange

propriétés originales tout à fait essentielles : une structure fractale et une sensibilité vis-à-vis des conditions initiales (S.C.I.). Cette deuxième propriété signifie que les trajectoires issues de deux points voisins, aussi proches que l'on veut, finissent toujours par se séparer et par diverger; elle a pour corollaire l'impossibilité intrinsèque d'établir une prévision certaine de l'évolution puisque la condition initiale (le point de départ) n'est jamais connue avec une précision illimitée. En d'autres termes, un système d'équations différentielles complètement déterministe peut fort bien posséder des solutions que l'on est incapable de prévoir quels que soient les moyens de calcul mis en œuvre! Voilà une conclusion pour le moins inattendue et non intuitive. Ces solutions étant dépourvues de toute régularité, on parle à leur sujet de chaos déterministe.

### 2.c. Comportement chaotique de la réaction B.Z.

Revenons au réacteur continu de la figure 1 et au système I qui décrit son comportement. On a là, typiquement, un dispositif permettant de procéder à une confrontation entre observations expérimentales et prédictions théoriques. Il n'est pas difficile de montrer qu'en choisissant comme paramètre de contrôle  $\mu$  le rapport  $J/V$ , c'est-à-dire l'inverse du temps moyen de séjour dans le réacteur, on ne peut espérer obtenir de comportements autres que stationnaires que dans un domaine limité des valeurs de ce paramètre.

En effet, si  $\mu$  est suffisamment petit pour que vitesse et affinité de réaction soient proportionnelles ( $\mu = 0$  correspond à un système fermé pour lequel la solution asymptotique est l'état d'équilibre thermodynamique), le théorème du minimum de production d'entropie stipule l'existence d'un seul état stationnaire stable. Quand  $\mu$  devient si grand que les non-linéarités de  $F_i(X_j)$  sont négligeables devant le terme linéaire de transport de matière, la solution asymptotique est, là encore, de type stationnaire comme on le voit directement sur I. Du reste, c'est une banalité : le séjour des espèces dans le réacteur est alors trop bref pour laisser à celles-ci le temps de réagir de façon significative. C'est donc uniquement dans un intervalle borné de valeurs de  $\mu$  (figure 2), et à condition que la réaction comporte des effets cinétiques non linéaires assez puissants, que des régimes non stationnaires sont susceptibles de prendre naissance.

Ce type d'exploration a été conduit à l'aide de la réaction B.Z. avec

\* La notion d'attracteur étrange a été introduite, en 1971, par D. Ruelle et F. Takens. Elle a radicalement transformé l'étude des phénomènes de turbulence, créant de fait une rupture épistémologique avec la démarche antérieure, notamment avec la théorie de Landau basée sur les tores  $T^n$  de dimension  $n$  élevée. Débordant largement son cadre d'origine, le résultat capital du travail de Ruelle et Takens est le fait que déterminisme et « prédictibilité » ne sont en rien synonymes. Il faut donc réviser la définition laplacienne du déterminisme et, corrélativement, le concept de hasard. Pour un exposé de ces questions très fondamentales, on se reportera avec profit à un article récent de David Ruelle (Pour la Science, août 1984, 82).

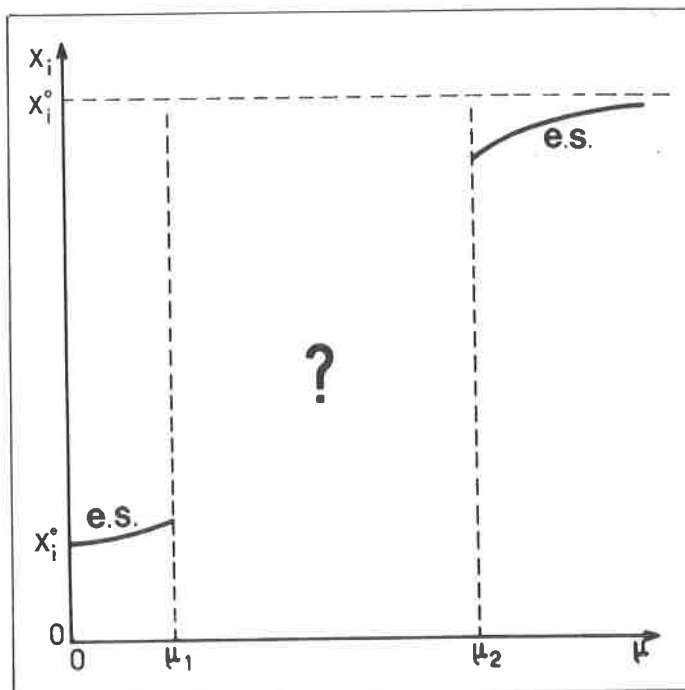


Figure 2. Une solution non stationnaire (périodique, quasi périodique, apériodique) ne peut être éventuellement observée qu'à l'intérieur d'un intervalle fini  $[\mu_1, \mu_2]$  du paramètre  $\mu = J/V$ .

un succès dont deux figures apportent une brève illustration. Les variations temporelles de la concentration de l'ion  $Ce^{4+}$  (fig. 3a) et le spectre de Fourier (fig. 3b) mettent clairement en évidence un régime périodique caractérisé par une seule fréquence fondamentale : l'attracteur est dans ce cas un cycle limite stable. Toutes autres conditions égales par ailleurs, en changeant le flux  $J$ , on peut obtenir un régime apériodique dont le spectre de Fourier possède la « bande large » attendue. Une représentation dans un espace  $X, \dot{X}, \ddot{X}$ , reconstruite à partir des variations temporelles du signal  $X$  (ici  $X = [Ce^{4+}]$ ) permet de faire apparaître la S.C.I. de l'attracteur. Comme on le voit sur la figure 4, des trajectoires initialement très voisines entrent ou n'entrent pas dans le tourbillon et, dans le premier cas, y font un nombre variable de tours. C'est dire que deux points initialement proches finissent toujours par se retrouver aux antipodes l'un de l'autre.

On s'en doute, l'étude a été poussée bien au-delà du simple aperçu qualitatif présenté ci-dessus. Une caractérisation plus précise de la nature déterministe de ce chaos et une estimation de la vitesse moyenne de divergence des trajectoires ont été menées à bien. De même les séquences d'événements qui font passer le réacteur d'un

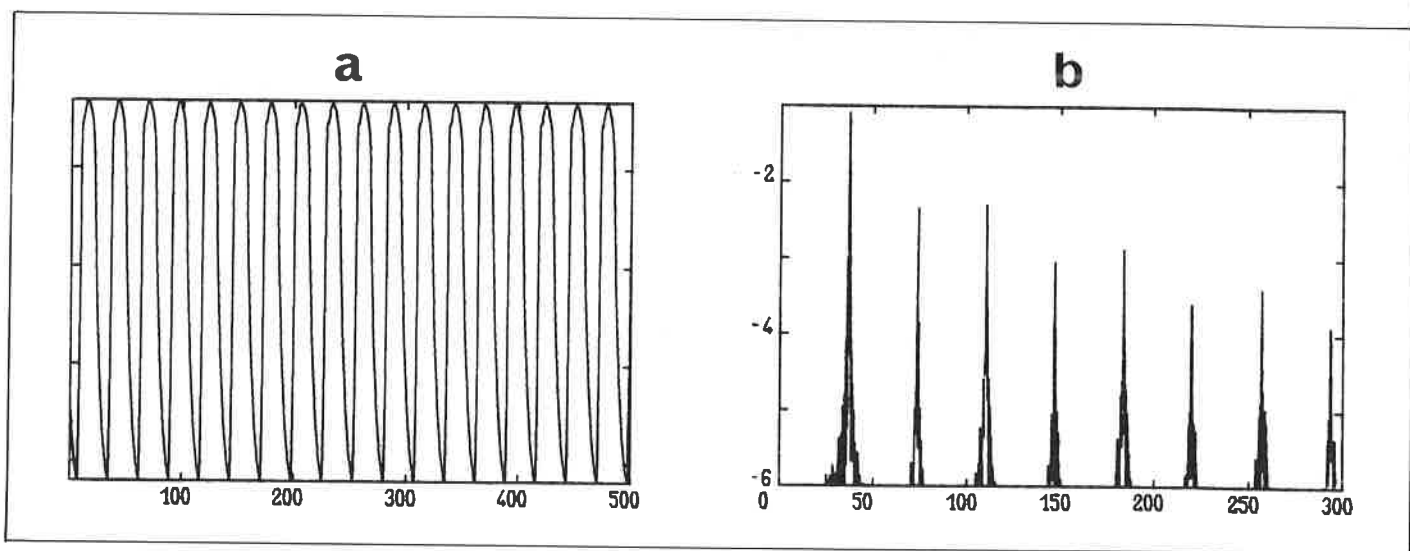


Figure 3. (a) Variations de la concentration en ions  $Ce^{4+}$ , en fonction du temps mesuré en minutes, observées par spectrophotométrie à 340 nm. (b) Transformée de Fourier du signal (a) comportant une seule fréquence fondamentale et ses harmoniques (échelle logarithmique de densité de puissance en ordonnées; fréquence en MHz en abscisses).

régime périodique à un régime apériodique ont été analysées. Rapporter le détail de tous ces travaux n'a pas sa place dans une telle présentation. Il ressort de l'ensemble des observations que le

point de vue introduit par D. Ruelle et F. Takens, en 1971, est tout à fait pertinent: l'existence d'un chaos déterministe dans un système à petit nombre de degrés de liberté ( $\geq 3$ ) n'est pas seulement une curiosité dont la simulation numérique donne des exemples; c'est aussi une réalité du monde physique dont la chimie, tout autant que l'hydrodynamique, est le témoin.

### 3. L'ordre par fluctuations

#### 3.a. Description macroscopique et fluctuations thermodynamiques

Pour être complète la description du comportement d'un système formé d'un grand nombre d'unités en interaction, comme des molécules par exemple, doit prendre en compte deux éléments:

- d'une part, les grandeurs moyennes que sont les variables macroscopiques de la thermodynamique et de la cinétique;
- d'autre part, les fluctuations thermodynamiques de ces grandeurs moyennes.

Or les études analytiques et les simulations numériques effectuées sur un certain nombre de modèles assez simples, ou réaction et diffusion entrent en jeu, font apparaître deux choses. En dehors de circonstances particulières, c'est-à-dire loin d'un point de transition ou de bifurcation, les fluctuations obéissent à la distribution de Poisson et leur ordre de grandeur relatif subit pleinement la loi des grands nombres; par suite, l'aspect déterministe macroscopique prédomine et les fluctuations ne jouent aucun rôle significatif. En revanche, il en va différemment au voisinage d'une instabilité, car les fluctuations peuvent alors adopter un régime non poissonien et atteindre une amplitude comparable à la valeur moyenne. Du même coup, la validité des développements analytiques portant sur les grandeurs macroscopiques est fondamentalement remise en cause à l'approche d'un point de bifurcation. Si, en ce point,

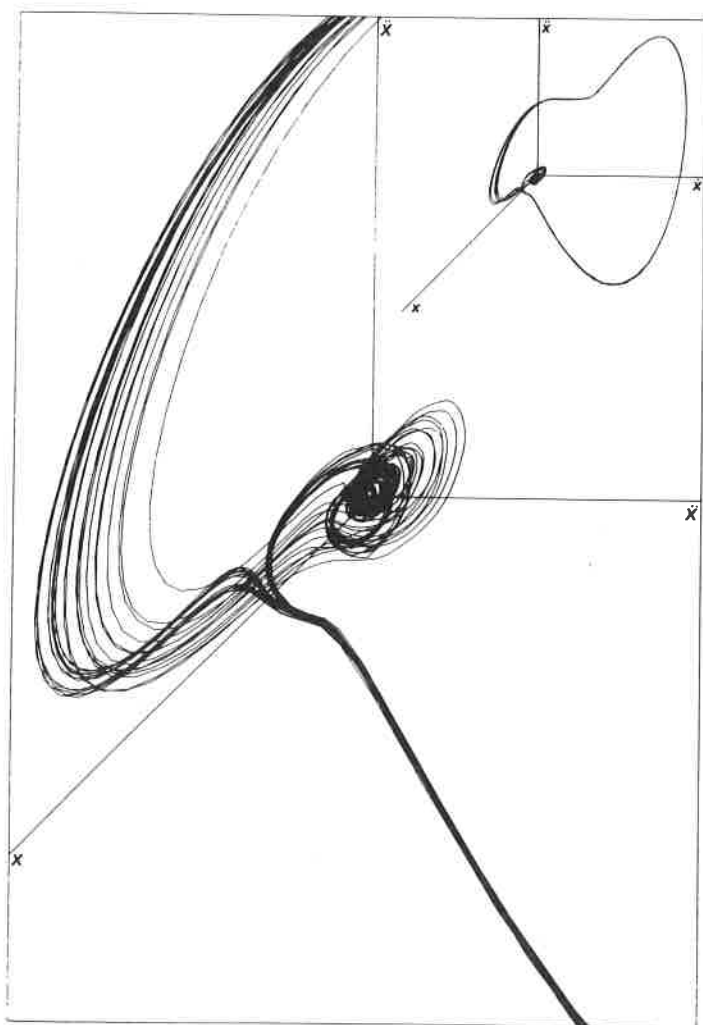


Figure 4. Attracteur dans un espace  $(X, \bar{X}, \dot{X})$  d'un régime apériodique de la réaction B.Z. ( $X = [Ce^{4+}]$ ). En médaillon, l'attracteur entier dont on voit, au premier plan, un agrandissement de la région où il y a divergence des trajectoires.



plusieurs solutions s'offrent au système considéré, il revient en définitive aux fluctuations d'opérer la sélection de celle qui va être adoptée.

S'agissant de processus hors d'équilibre, on peut ainsi assister à l'émergence de solutions qui comportent des corrélations temporelles et/ou spatiales sur des échelles de temps et/ou de longueur d'un ordre de grandeur macroscopique. En d'autres termes, le système évolue désormais comme un tout organisé, et ceci en dépit de la courte portée des forces intermoléculaires. Il apparaît donc un ordre dans la naissance duquel les fluctuations interviennent de façon décisive.

Reste à savoir si le recours à des méthodes statistiques pour traiter de problèmes de nature déterministe est heuristiquement fondé. La controverse à ce sujet bat son plein, comme en témoigne le débat entre Ilya Prigogine et René Thom. Une fois de plus, on se retrouve confronté à la question du statut profond de l'aspect probabiliste des lois de la physique, qui avait déjà alimenté, dans le domaine quantique, l'opposition entre Einstein et l'École de Copenhague. Si les équivalents du paradoxe E.P.R. et de l'inégalité de Bell n'ont pas encore vu le jour, il est néanmoins vraisemblable qu'ici aussi l'expérience pourrait apporter quelques lumières.

### 3.b. Structures spatiales et ondes chimiques

Parmi les phénomènes assez inhabituels dont la réaction B.Z. est le siège, l'émergence spontanée d'une structuration dans un milieu initialement uniforme, au moins en apparence, est plutôt surprenant. Ce comportement singulier d'une réaction chimique fut relevé pour la première fois par Zhabotinsky à la fin des années 60. Selon les conditions expérimentales, les structures prennent des formes géométriques très diverses : rouleaux, spirales à une ou plusieurs branches, filaments, volutes, etc. Une telle évolution fait passer de l'homogène à l'inhomogène et abaisse donc la symétrie du milieu, sans qu'il y ait apport continu d'énergie. Force est de reconnaître que la théorie cinétique de Boltzmann et son interprétation microscopique du deuxième principe nous a plutôt familiarisés avec la situation inverse. Quoi qu'il en soit, il ne saurait y avoir là ni magie, ni mystère, et d'ailleurs la réaction B.Z. n'est plus aujourd'hui la seule connue pour donner naissance à un ordre à longue portée.

Un mode très spécifique d'organisation de l'espace a particulièrement retenu l'attention : il s'agit d'ondes concentriques circulaires, se propageant radialement dans une couche de faible épaisseur ( $\sim 1$  mm) à partir de points appelés « centres ». Il apparaît ainsi une figure ayant la forme d'une « cible » (voir photo 2) qu'un catalyseur redox coloré (ferroïne-ferriïne) permet d'observer très aisément en lumière visible. Lorsque les fronts d'onde issus de centres voisins se rencontrent, ils s'annihilent l'un l'autre par suite de la disparition de gradients de concentration opposés. La vitesse de propagation des ondes est sensiblement constante; elle est de l'ordre de quelques millimètres par minute à température ambiante. La fréquence d'émission varie d'un centre à l'autre, et c'est le centre possédant la fréquence la plus élevée qui finit par l'emporter en absorbant peu à peu tous les autres.

Bien que cela n'ait pas été démontré de manière absolue, il semble raisonnable d'admettre que convection, transport de chaleur et tension superficielle ne jouent pas un rôle appréciable. Simulations numériques et calculs analytiques s'accordent d'ailleurs pour montrer qu'un tel ensemble d'ondes concentriques est effectivement une solution stable de l'équation de réaction-diffusion :

$$\frac{dX}{dt} = F(X) + D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}; \quad X = X(r, t), \quad X \in \mathbb{R}^N; \quad (II)$$

D : matrice des coefficients de diffusion;  
r : variable d'espace.

Dans II, F(X) représente la contribution locale de la réaction

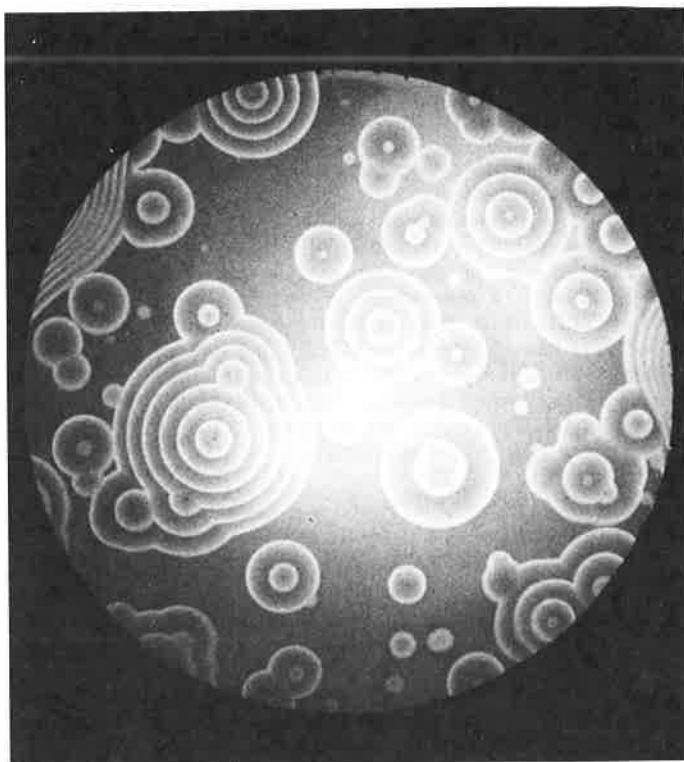


Photo 2. Structures du type « cible » de la réaction B.Z. en couche mince (cliché C.N.R.S.-C.R.P.P.).

chimique et le second terme rend compte de la diffusion, conformément à la seconde loi de Fick. Néanmoins, cette équation ne dit rien sur l'origine des centres et c'est sur ce point que théorie déterministe et approche stochastique s'affrontent.

### 3.c. Origine des structures du type « cible »

Pour les tenants du déterminisme, un centre n'est rien d'autre qu'une entité exogène au milieu réactionnel : une minuscule poussière, par exemple, ou bien un défaut de la surface du matériau servant de support à la solution. La réaction chimique agit tout simplement comme le révélateur de ce qu'en langage mathématique on qualifie de singularité des conditions aux limites. Interprétation séduisante et difficilement réfutable, car elle échappe à tout contrôle expérimental : en effet, on a *a priori* toute latitude dans le choix des dites conditions, qui sont par ailleurs inconnues.

A cet égard, l'analyse stochastique offre une souplesse bien moindre : si l'on stipule qu'un centre naît par un processus de fluctuation-nucléation, il s'ensuit nécessairement que les propriétés des centres dépendent, tout comme celles des ondes, des caractéristiques propres du milieu réactionnel. Par conséquent, il existe obligatoirement entre ces propriétés des relations ou, plus exactement, des corrélations. A partir d'un modèle particulier de réaction chimique et en supposant des fluctuations du type bruit blanc gaussien, un certain nombre de prédictions ont effectivement été faites à ce sujet, ce qui ouvre le champ à l'expérience.

On devine sans peine que ce genre d'expérimentation n'a rien d'immédiat. Il faut établir un protocole rigoureux limitant, sans jamais pouvoir la supprimer totalement d'ailleurs, l'influence de ce qui revient aux conditions aux limites. De plus, s'agissant d'infirmier ou de confirmer des corrélations, il est indispensable d'établir une base de résultats statistiquement significative. Difficultés de méthode et de réalisation pratique s'ajoutent donc

pour faire, de ce travail, une entreprise de longue haleine, qui est en cours à l'heure actuelle mais n'a pas encore abouti.

## 4. Conclusion

De façon lapidaire, Dirac avait affirmé que, depuis la découverte de l'équation de Schrödinger, la chimie constituait dorénavant une branche de la mécanique quantique. Le Petit Larousse Illustré, quant à lui, définit la chimie comme la science qui étudie les propriétés et la composition des corps, ainsi que leurs transformations. Ce qui précède montre, sans ambiguïté, que ni l'une ni l'autre de ces propositions n'épuise la réalité de la chimie moderne. Le réarrangement des liaisons interatomiques n'est qu'un élément secondaire du comportement des systèmes chimiques hors d'équilibre. La diversité des perspectives ouvertes, de la biologie aux mathématiques, fait de ce domaine récent de la chimie un champ de recherche d'un indéniable intérêt.

## Bibliographie

Voici une liste limitée de références (ouvrages, articles de revue ou de vulgarisation publiés depuis 1980) permettant d'avoir une vue assez générale et complète des questions abordées dans cet article.

D. Ruelle : « Les attracteurs étranges », *La Recherche*, 1980, 108, 132.

P. Berge et Y. Pomeau : « La turbulence », *La Recherche*, 1980, 110, 422.

I. Prigogine : « Temps, Physique et Devenir », Masson 1980.

R. Thom : « Halte au hasard, silence au bruit », *Le débat*, 1980, 3, 119.

I. Prigogine : « Loi, histoire... et désertion », *Le débat*, 1980, 6, 122.

C. Vidal et J. C. Roux : « Comment naît la turbulence », *Pour la Science*, 1981, 39, 50.

« Non-linear phenomena in chemical dynamics » (C. Vidal, A. Pacault eds), Springer-Verlag, 1981.

V. Croquette : « Déterminisme et chaos », *Pour la Science*, 1982, 62, 62.

A. Pacault et C. Vidal : « Structures chimiques spatiales, ondes chimiques », *J. Chim. Phys.*, 1982, 79, 691.

O. Gurel et D. Gurel : « Oscillations in chemical reactions », Springer-Verlag, 1983.

I. Epstein, K. Kustin, P. de Kepper et M. Orban : « Les réactions chimiques oscillantes », *Pour la Science*, 1983, 67, 69.

J. Guckenheimer et P. Holmes : « Non-linear oscillations, dynamical systems and bifurcations of vector fields », Springer-Verlag, 1983.

« Chemical instabilities » (G. Nicolis, F. Baras eds), Reidel, 1984.

D. Ruelle : « Déterminisme et prédictibilité », *Pour la Science*, 1984, 82, 58.

« Non-equilibrium dynamics in chemical systems » (A. Pacault, C. Vidal eds) Springer-Verlag, 1984.

« Oscillations and traveling waves in chemical systems » (R. Field, M. Burger eds), Wiley, 1984.

P. Berge, Y. Pomeau et C. Vidal : « L'ordre dans les chaos : vers une approche déterministe de la turbulence », Hermann, 1984.

# Percolation et transport dans les milieux hétérogènes

E. Guyon <sup>1</sup>

La physique des solides désordonnés (1) a connu, depuis 25 ans, des développements considérables qui, indirectement, ont donné un éclairage nouveau à des problèmes classiques sur des systèmes physico-chimiques variés présentant des hétérogénéités à une échelle macroscopique (composites, poreux, colloïdes et suspensions, gels...)

Les milieux poreux vont nous permettre d'illustrer des caractéristiques générales de ces milieux aléatoires macroscopiques (MIAM) où coexistent :

- un désordre géométrique ou de position : celui de la géométrie aléatoire des pores ou fissures ou celui de la distribution relative des phases fluides qui y sont incluses, à rapprocher du désordre topologique d'un verre ou d'un amorphe;
- un désordre de composition : celui entre la phase solide et la, ou les phases fluides, qui va contrôler les propriétés rhéologiques, diélectriques...; désordre que l'on rapprochera de celui des alliages;
- enfin l'existence de larges aires interfaciales dont dépendent de nombreuses applications en chimie.

## I. Géométrie et transport dans les poreux

On distingue aisément deux classes de systèmes :

### 1. Les milieux poreux bien connectés (par exemple grès, sols, filtres) saturés par une seule phase fluide

Les propriétés d'équilibre et de transport à l'intérieur de ces milieux telles que la perméabilité de Darcy  $K$  traduisant la proportionnalité entre perte de charge  $\nabla p$  et débit  $Q$  pour un fluide de viscosité  $\eta$

$$Q = (K/\eta) \nabla p$$

sont bien décrites. Un ensemble complet de mesures électriques, acoustiques, perméabilité, porosité, structure... utilisant des billes de verre consolidées par frittage (« grès de Ridgefield ») a permis d'établir des correspondances rigoureuses entre certaines de ces mesures sur le même matériau (relevant de l'unicité de la solution de l'équation de Laplace pour le fluide en ce qui concerne les propriétés électriques et acoustiques en particulier) et de préciser des correspondances empiriques entre d'autres propriétés (perméabilité et porosité  $\Phi$  — ou fraction volumique des pores) (2). Sur ces mêmes systèmes, nous entreprenons actuellement des mesures de dispersion d'espèces chimiques en présence d'écoulement.

Classiquement, ces milieux ont été souvent représentés par des réseaux périodiques de résistances électriques de valeurs aléatoires (on peut ajouter des condensateurs à la masse pour introduire une constante de temps dans le transport) sans toutefois qu'une

correspondance rigoureuse entre conductance et perméabilité existe. Nous ne détaillerons par la physique de ces systèmes qui est la mieux connue.

### 2. Les poreux mal connectés

On les rencontre dans deux situations bien différentes. Nous nous attarderons sur la première qui nous permettra de décrire le phénomène de percolation :

2a. Poreux dont les canaux auraient été bouchés aléatoirement en taux suffisant ou, encore, milieux fissurés, le solide étant saturé par une seule phase fluide.

Nous avons simulé les propriétés de connectivité d'un ensemble de fissures d'ouverture faible devant leur extension par des disques circulaires conducteurs plans pouvant s'intersecter, de centres, d'orientation (et éventuellement de tailles distribués aléatoirement dans l'espace (3)). Il est plus commode de poser le problème correspondant à 2 dimensions, celui d'aiguilles métalliques jetées au hasard sur un plan :

• 1. Pour un nombre d'aiguilles par unité de surface,  $n_2$ , trop faible, le réseau d'aiguilles dans son ensemble est un isolant électrique (figure 1a). Il existe alors une distribution d'amas finis d'aiguilles en contact.

• 2. Pour une concentration suffisante (figure 1c), apparaît, en plus de ces amas, un amas continu (il serait *infini* pour un échantillon de taille infinie) qui peut assurer le passage du courant entre deux électrodes éloignées. Il existe un seuil de concentration critique  $n_{2c}$  (figure 1b) qui sépare ces deux régimes.

Cet exemple illustre la théorie de la percolation : existence d'amas finis dont la taille moyenne diverge lorsque  $n_2 \rightarrow n_{2c}$  auxquels se superpose un amas infini ou de percolation au-dessus du seuil. Pour un ensemble d'aiguilles de longueur moyenne  $l$  (ou de disques de rayon moyen  $r$ ), on peut montrer que le seuil doit être donné par la combinaison adimensionnelle (4).

$$n_{2c} l^2 = C_2 \quad (I)$$

(ou  $n_{3c} r^3 = C_3$ ,  $n_3$  étant le nombre de centres de disques par unité de volume (3)).

Les quantités  $C_2$  et  $C_3$ , de l'ordre de l'unité, peuvent être évaluées en centrant les objets aux sommets de réseaux périodiques. Elles restent relativement constantes (« quasi invariantes ») quand on change la forme des objets ou leur organisation pour une dimension d'espace donnée. Elles permettent d'évaluer le seuil de connectivité d'empilements hétérogènes où une seule phase assure

<sup>1</sup> Laboratoire d'hydrodynamique et mécanique physique., ERA 1000, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.



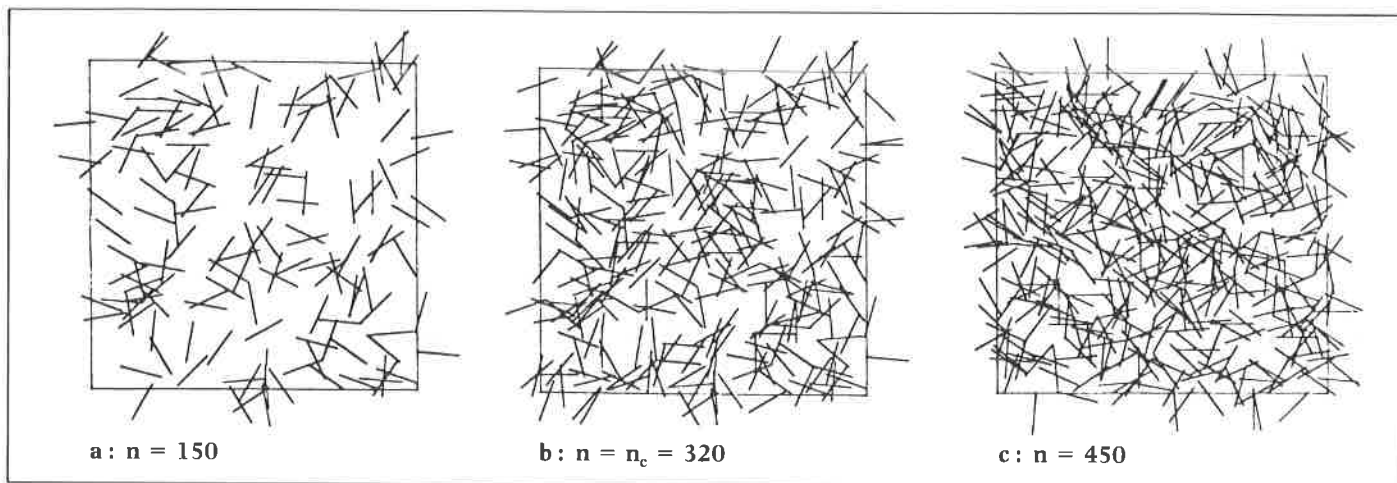


Figure 1.

le transport. Le premier invariant ( $C_2$ ) a été obtenu en particulier dans des expériences de conductance électrique de composites aléatoires à fibres courtes de carbone (5). Nous étudions actuellement la validité du critère  $C_3$  à partir de données de perméabilité de sites granitiques fissurés et par simulations numériques.

Au-dessus du seuil de percolation, la masse de l'amas infini de percolation,  $M$ , croît continuellement à partir de zéro comme  $(n_2 - n_{2c})^\beta$  en incorporant progressivement des amas finis dont la taille moyenne diminue dans le même temps. Dans le traitement original de Flory et Stockmaier (1941) de la gélification (diacide + triol) (6),  $M$  représentait la masse moléculaire du gel; la taille des amas divergente au seuil de percolation est une moyenne (pondérale) des amas polymériques finis. Décrite en 1957 par Broadbent et Hammersley qui étaient partis du problème de l'obturation aléatoire de filtres de masques à gaz (7), la percolation fait l'objet de 100 articles par an et est bien décrite par des articles de revue (8). L'analogie entre ce problème et celui des transitions de phase thermodynamiques (la différence de température  $T_c - T$ , où  $T_c$  est la température critique d'un changement de phase du second ordre, étant remplacée par  $n - n_c$ ) se traduit par le fait que des exposants critiques tels que  $\beta$  (qui est l'exposant critique de l'aimantation - du paramètre d'ordre en magnétisme) sont de vrais invariants, fonctions seulement de caractéristiques très générales telles que la dimension ( $d$ ) de l'espace physique dans lequel est construit le système.

En particulier, et ceci était implicite dans l'exemple des aiguilles et des disques, les comportements critiques d'un problème défini dans un milieu aléatoire (désordre de position) et sur un réseau périodique sont les mêmes. Cette correspondance est rigoureuse au voisinage immédiat du seuil de percolation où l'existence d'une longueur de corrélation  $\xi$ , grande devant la taille des objets élémentaires, moyenne les effets locaux du désordre :

$$\xi(p) = A|p - p_c|^{-\nu} \quad (\text{II})$$

L'exposant critique  $\nu \sim 4/3$  à  $2d$ ,  $0,8$  à  $3d$ ;  $A \sim l, r$  (nous utiliserons par la suite  $p$  pour la probabilité normalisée à l'unité d'éléments conducteurs).  $\xi$  mesure la taille des plus grands amas finis ou encore celle du macromailage de l'amas percolant : à l'intérieur d'une de ces mailles aléatoires on pourra distinguer des bras morts qui, rattachés à l'amas par un seul brin, ne participent pas au transport du courant (ils peuvent en revanche être des pièges efficaces) et un chapelet de boucles (redondantes) et de brins sensibles (dont la rupture coupe la macromaille en deux). Dernier élément, crucial, de cette description de l'amas infini : il possède des propriétés d'invariance par dilatation ou de *self-similarité*. On a un ensemble statistique de structures imbriquées les unes dans les autres et qui sont semblables à elles-mêmes lorsqu'on les regarde à différents grossissements à condition de rester au-dessus de la plus

petite échelle des objets individuels et aussi en dessous de la macroéchelle  $\xi$  au-dessus de laquelle on a un « patchwork » aléatoire (mais non fractal) de pavés de taille de l'ordre  $\xi$ . L'existence d'une telle sous-structure fractale bien établie par des analyses d'images dans divers systèmes en percolation se conçoit aisément : à une échelle inférieure à  $\xi$  ou à toute échelle au seuil de percolation où  $\xi$  est infini (donc ne joue plus aucun rôle) : il n'y a pas alors d'échelle naturelle intermédiaire de longueur pour la structure, donc toutes les échelles intermédiaires doivent être équivalentes.

On peut aussi associer aux propriétés de transport un exposant critique « universel » (comme pour  $\beta$  et  $\nu$ ) traduisant la loi de variation de la conductance électrique  $\Sigma$  ou de la perméabilité  $K$  au-dessus du seuil de percolation.

$$\Sigma/\Sigma_0 = K/K_0 = (p - p_c)^\mu \quad (\text{III})$$

où la valeur de l'exposant  $\mu \sim 1,2$  à  $2d$ ,  $\sim 1,8$  à  $3d$  décrit l'apparition continue (lente) de la continuité de l'amas infini au-dessus du seuil. Le même exposant  $\mu$  a été utilisé pour décrire l'apparition de l'élasticité d'un gel au-dessus du seuil de gélification (6) mais la correspondance, basée sur l'analogie entre les lois linéaires de l'élasticité et de la loi d'Ohm et sur le rôle comparable du macromailage dans les deux problèmes, est fortement remise en cause actuellement (9).

Soulignons, pour conclure ce survol de la percolation, la différence fondamentale avec les modèles classiques antérieurs qui, soit ne prédisent pas l'existence de seuil (méthodes d'homogénéisation sur systèmes périodiques, méthodes à la « Clausius Mossotti » enrobant une phase dans l'autre), soit ne décrivent pas correctement les comportements critiques qui doivent prendre en compte l'effet des fluctuations statistiques inhérentes aux systèmes désordonnés (c'était le cas du traitement original de la gélification).

## 2b. Hydrodynamique diphasique de poreux (10)

Nous schématisons un poreux bien connecté par un réseau régulier de canaux de rayons  $r$  distribués aléatoirement. Regardons l'injection sous faible débit (pour pouvoir négliger les pertes de charge par viscosité) de métal de Wood liquide dans un poreux fait de verre fritté. Dans ce *drainage* (car on chasse sous pression le fluide mouillant (air), qui occupait les pores) la taille de l'amas injecté croît avec la surpression et la frontière de l'amas est donnée par l'équilibre de pression capillaire.

$$\nabla p = 2\gamma \cos\theta/r_m$$

( $\theta \sim 40^\circ$  est l'angle de raccordement du ménisque métal-verre et  $r_m$  le rayon des pores les plus petits à la frontière de l'amas). Il existe en particulier une surpression critique  $\nabla p_c$  (dite de breakthrough) pour laquelle apparaît, pour la première fois, un amas continu à

travers un échantillon de grande taille. On peut montrer que ce problème correspond à un système de percolation où  $\nabla p$  (ou encore la taille minimale des pores pénétrés) joue le rôle du paramètre  $p$  dans l'exemple du paragraphe précédent. Si on arrête l'expérience à une valeur donnée de pression  $\nabla p$ , qu'on solidifie le métal de Wood en le refroidissant et qu'on le sépare de sa gangue de verre, on isole un chou-fleur métallique dont on peut étudier la structure fractale à partir de sa projection, de sa coupe ou encore par voie électrochimique (11).

L'opération inverse du drainage, l'imbibition, consiste dans le retrait de la phase non mouillante poussée par le fluide mouillant. Dans la récupération assistée du pétrole, une saumure aqueuse additionnée de surfactants pour abaisser la barrière de pression capillaire, chasse les huiles lourdes retenues dans les minerais. Une séquence drainage suivie d'imbibition montre, de plus, de forts effets d'hystérésis associés à des effets locaux dus au piégeage dynamique de ganglions de phase non mouillante ou au rôle du film mouillant qui, le long des parois des canaux, peut court-circuiter les gouttes de fluide non mouillant... Dans le cas de la récupération assistée sous un faible débit imposé de saumure, on peut penser que l'huile va être évacuée tant qu'elle forme un chemin continu de percolation jusqu'à la face de sortie. En amont d'un certain front, dont la structure dépend du débit, subsistent des îlots de fluide non mouillant (blobs) isolés entre eux, retenus dans les pores et qui ne pourront être mobilisés par la saumure que pour des débits beaucoup plus importants. Des conjectures de de Gennes (12) et de Wilkinson (13) suggèrent que cette transition est aussi contrôlée par un phénomène de percolation qui définirait ainsi la statistique des amas isolés fonction du débit. Des expériences optiques et diélectriques sont en cours dans notre laboratoire pour tester cette proposition.

Se reportant à la première classe de milieux poreux, on peut penser que la perméabilité relative, qui traduit la proportionnalité entre perte de charge et débit, appliquée à une seule des deux phases fluides, doit varier suivant une loi de type (III) au-dessus du seuil où cette phase devient discontinue. Une telle proposition reste à étudier de façon précise autour des deux seuils de percolation de la phase non mouillante que nous venons de décrire. Quel qu'en soit le résultat, on peut penser que la description géométrique que propose cette approche permettra de clarifier le concept imprécis de la perméabilité relative.

## II. Diffusion et dispersion, la fourmi...

La conductance électrique, ou la perméabilité, nous ont permis de caractériser la notion de milieux mal connectés. Nous considérons maintenant le transport diffusif à l'intérieur de tels milieux. Une extension de la marche au hasard (celle de « l'homme saoul ») dont l'impact, depuis un siècle, sur la physique du transport a été considérable est le problème de « la fourmi dans un labyrinthe » inventé par de Gennes (14) et largement étudié par des simulations numériques. Nous considérons ici quelques caractéristiques générales de ce problème de marche au hasard sur un réseau mal connecté, ou labyrinthe, moyennée sur les origines et les chemins parcourus par une fourmi.

• 1. Aux temps suffisamment courts pour que l'expérience reste limitée à une distance inférieure à  $\xi$ , la marche au hasard se fait sur un fractal aussi bien en dessous que au-dessus de  $p_c$  [la fourmi ignore si elle est sur une île (amas fini) ou sur un continent (l'amas infini pour  $p > p_c$ )]. L'exploration fractale se caractérise par une loi de diffusion anormale (15) à laquelle on associe une dimension  $d_w$ , dimension fractale de la marche au hasard, telle que :  $t = R^{d_w}$  ( $d_w = 1$  pour une marche totalement dirigée;  $d_w = 2$  pour la marche au hasard habituelle). Sur un fractal,  $d_w > 2$  car l'existence d'échelles fractales imbriquées fait que l'on s'éloigne moins vite de l'origine que sur un réseau régulier. Par ailleurs, le nombre de sites présents sur un rayon  $R$  est donné par :

$$S \sim R^{d_w}$$

ou encore :

$$S(t) \sim t^{d_w/d_w}$$

Il a été constaté (16) que le rapport  $d_w/d_w$  restait égal à un nombre 2/3 quelle que soit la dimension euclidienne de l'espace. Ce résultat montre que l'exploration est « compacte » (17) c'est-à-dire qu'on a une probabilité égale à 1 de visiter l'ensemble des sites puisque le temps mesure aussi le nombre de sites distincts ou non qui sont visités dans la marche au hasard et que l'exposant 2/3 est inférieur à l'unité. Ce résultat peut jouer un rôle important dans le cas de phénomènes de diffusion en présence de pièges où tous les pièges seront visités sur un fractal mais pas dans un réseau euclidien à 3d (le nombre de sites total dans un volume  $R$  croît comme  $R^3$ , c'est-à-dire plus vite que le nombre de sites visités en un temps  $t$  qui croît comme  $R^2$ ).

• 2. La loi de diffusion de la fourmi aux temps longs distingue le comportement en dessous de  $p_c$  où la fourmi reste localisée à l'intérieur d'amas finis et au-dessus où elle peut s'éloigner à des distances infinies (si elle est initialement sur l'amas infini) avec un coefficient de diffusion normale,  $D_f$ , qui s'annule continuellement à  $p_c$  comme la conductance  $\Sigma$  (relation d'Einstein entre diffusion et mobilité). Une application de ces notions (18) est le piégeage d'excitations diffusant dans un milieu connecté où le taux de capture par des pièges dilués présents dans ce milieu est donné par une généralisation de la relation de Smoluchovski :

$$T^{-1} = 4\pi D_f \xi$$

La présence de  $\xi$  comme rayon de capture traduit le fait que lorsque l'excitation s'approche à une distance de l'ordre de  $\xi$  d'un piège, elle est sûre d'atteindre ce piège (exploration compacte). Comme, de plus, la diffusion se fait d'autant plus vite que l'on se rapproche du piège sur un fractal, c'est le coefficient de diffusion à l'échelle de  $\xi$  (ou supérieur) qui contrôlera l'exploration.

Des vérifications élégantes de ces descriptions ont été obtenues dans des expériences de transfert d'excitation créé photochimiquement sur des cristaux moléculaires mixtes (19) (une seule phase en concentration variable assurant le transport). Dans notre laboratoire, Cloitre utilise des molécules photochromes en solution dans un liquide de même indice que le poreux transparent qui le contient. Les expériences actuelles décrivent un régime de désexcitation forte au niveau des parois donnant, en principe, une mesure de l'aire spécifique du poreux. Il serait intéressant de savoir réaliser des surfaces inertes dont on pourrait contrôler le taux de sites de désexcitation (ou poisons).

Les propriétés de transport en présence d'écoulements permanents de vitesse moyenne  $U$ , dispersion, dans les milieux mal connectés ont fait l'objet d'un petit nombre de travaux théoriques récents, de pratiquement pas d'expériences en relation avec ceux-ci et nous renvoyons à la référence (10), chapitre 5, pour une revue de ces travaux.

Contentons-nous de signaler quelques résultats significatifs attendus :

• effets de piégeage dus à la présence des bras morts en percolation qui donnent une contribution singulière au seuil de percolation où le temps de rétention (hold up) qui est le temps d'exploration d'un long bras mort  $\tau_{\xi} \sim \xi^2/D_f$  devient infini. Il en résulte une contribution singulière à la dispersion hydrodynamique  $U^2\tau$  (18);

• en l'absence de bras morts, l'augmentation de la tortuosité du chemin de percolation près du seuil peut donner une contribution singulière à la dispersion comme le suggèrent des expériences numériques récentes (20);

• l'existence de structures imbriquées fractales rencontrées dans les géométries mal connectées mais aussi dans des structures de grains multi-échelles telles que le système modèle de remplissage itératif apollonien doit entraîner un comportement pathologique de la dispersion géométrique (proportionnelle au débit, c'est-à-dire au nombre de Peclet  $UL/D$ ). Ce problème doit pouvoir être

rapproché de discussions récentes de la diffusion turbulente où l'existence d'échelles de tourbillons de structure fractale dans la zone inertielle de la turbulence contrôle l'augmentation de la diffusion de paires (taux d'écartement de deux points) en fonction de leur séparation (21). Des expériences numériques sur ce problème sont en cours;

- enfin, l'existence d'une directionnalité locale donnée par le débit ou d'une direction globale imposée telle que celle causée par la gravité dans des lits ruisselants peuvent être prises en compte dans des modèles de percolation anisotrope (8) ou dirigée (22). Dans le second cas, on attend à la fois une augmentation du seuil de percolation, des effets de piégeages supplémentaires dus aux bras morts et aux boucles dans la direction du champ de force et, de façon plus fondamentale, une classe d'universalité différente pour les caractéristiques critiques.

### III. ... Et le termitier (23)

Si le modèle de la fourmi nous a permis de définir le transport à l'intérieur d'une phase conductrice (C) en présence d'une phase isolante (I), le modèle de termitier enrichit notre « bestiaire » en décrivant le transport lent *entre* amas conducteurs, celui à l'intérieur des amas conducteurs étant considéré comme infiniment, ou beaucoup plus, rapide (par exemple, on introduit des temps de sauts individuels  $\tau_i$  et  $\tau_c$  tels que  $\tau_i/\tau_c = \sigma_c/\sigma_i$ , rapport des conductivités des deux phases). Juste en dessous du seuil de percolation, l'existence de larges interfaces de proche voisinage entre grains conducteurs contrôle la géométrie de ce problème tout comme la grande longueur des macrobrins tortueux contrôlait la conductance du problème de percolation au-dessus du seuil. Ainsi, la capacité d'un mélange conducteur + isolant diélectrique ou encore la conductance électrique d'un mélange supraconducteur + conducteur divergent de façon identique lorsque l'on s'approche du seuil de continuité de la phase de conductivité plus élevée en :

$$(p_c - p)^{-s} \quad (IV)$$

Il existe beaucoup moins de résultats expérimentaux sur ce problème que sur celui de la conductivité au-dessus du seuil. Nous envisageons d'étudier la statistique des amas finis de fluide non mouillant laissé en arrière d'une opération de récupération assistée (imbibition) par de telles mesures diélectriques. Il a aussi été proposé (et observé) que la divergence de la viscosité d'un sol lorsqu'on s'approche d'un seuil de gélification pourrait être contrôlé par le même exposant,  $s$ , la friction entre amas finis faisant intervenir le même paramètre géométrique d'interfaces de proches voisinage entre amas finis. Cependant la différence de la nature des problèmes (potentiel pour le cas électrique, dissipatif pour le problème visqueux) peut rendre cette comparaison inapplicable. L'extension de cette étude à fréquence finie introduit naturellement les constantes de temps naturelles singulières du problème de percolation :

- celle de l'exploration d'un amas de taille  $\xi_c \tau_c$  — temps « intra-amas » — qui diverge comme :

$$\xi_c^{d_w} \propto |p - p_c|^{-v d_w}$$

- celle du transport entre deux amas, constante de temps (RC)<sup>-1</sup> du problème diélectrique ou temps de Maxwell pour la rhéologie du gel qui diverge comme  $|p_c - p|^{(s+1)}$ .

Des expériences sur des mélanges de grains conducteurs et diélectriques à fréquence finie, et des expériences numériques sur des réseaux fractals permettent de préciser ces notions (24). Par ailleurs, l'étude rhéologique à fréquence finie de la gélification du polyacrylamide (25) montrant une diminution du temps de gélification apparent lorsque la fréquence d'étude augmente fournit une première mesure de l'exposant de la constante de temps critique dynamique à comparer avec la valeur attendue de  $d_w$ .

Revenant à notre fil conducteur du milieu poreux, il serait intéressant d'étudier des systèmes polyphasiques ayant une

constante de transport rapide à l'intérieur d'une phase et lente entre phases au voisinage de seuils de continuité de ces phases.

**Remerciements :** Ce travail doit beaucoup aux expériences en cours dans le laboratoire de J. P. Hulin, E. Charlaix, E. Clément, M. Cloitre et C. Leroy. Je remercie R. Yazami pour ses critiques sur la présentation de cette revue.

### Bibliographie

- (1) Voir par exemple les cours de l'école des Houches 1978 : « La matière mal condensée », R. Balian, R. Maynard et G. Toulouse, edit. North Holland (1979).
- (2) • D. L. Johnson, T. J. Plona, C. Scala, F. Pasierb et H. Kojima : *Phys. Rev. Lett.*, 1982, 49, 1840.
- P. Wong, J. Koplik, J. P. Tomanic : « Conductivity and permeability of rocks », preprint.
- (3) E. Charlaix, E. Guyon et N. Rivier : *Sol. Stat. Comm.*, 1984, 50, 999.
- (4) I. Balberg, N. Binenbaum et N. Wagner : *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 52, 1465.
- (5) F. Carmona, F. Barreau, R. Canet et P. Delhaes : *Journ. de Phys. Lett.*, 1980, 41, 531.
- (6) Une revue récente est donnée par C. Allain, B. Gauthier-Manuel, E. Guyon et B. Juhier dans « Percolation structures and processes », G. Deutscher, R. Zallen et J. Alder, *Annals of the Israel Phys. Soc.*, p. 229. Ce livre contient un ensemble de références récentes sur les applications de ce concept.
- (7) Voir J. M. Hamersley et D. J. A. Welsh : *Contemp. Physics*, 1980, 21, 593.
- (8) • Groupe des systèmes désordonnés, *Annales de Physique*, 1983, 8, 1 à 108.
- D. Stauffer : « Introduction to percolation theory » (à paraître chez Taylor et Francis).
- (9) • Par exemple S. Feng et P. N. Sen : *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 52, 216.
- D. J. Bergman et Y. Kangor : *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, 511.
- (10) • Une revue récente par E. Guyon, J. P. Hulin, R. Lenormand : « Application de la percolation à la physique des milieux poreux » est incluse dans un numéro spécial des Annales des Mines sur les milieux poreux édité par G. de Marsily.
- R. Lenormand, C. Zarcone et A. Sarr : *J. Fl. Mech.* 1983, 135, 337 présentent une belle illustration des mécanismes de drainage et d'imbibition utilisant des modèles bidimensionnels gravés.
- (11) E. Clément, C. Jacquin et A. Le Mehaut : communications privées.
- (12) P.-G. de Gennes : *J. Fl. Mech.*, 1983, 136, 189 et communication privée.
- (13) D. Wilkinson et J. F. Willemsen : *J. Phys.*, 1983, A 16, 3365.
- (14) P.-G. de Gennes : *La Recherche*, 1976, 7, 919. Une revue récente en est donnée par C. D. Mitescu et J. Roussenoq, p. 81 de la référence (6).
- (15) Y. Gefen, A. Aharony et S. Alexander : *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50, 77.
- (16) S. Alexander et R. Orbach : *J. Phys. Lett.*, 1982, 43, L 625.
- (17) P.-G. de Gennes : *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 3316 a introduit cette notion en relation avec des réactions entre chaînes polymériques.
- (18) P.-G. de Gennes : *C.R. Acad. Sci.*, 1983, 296, II 881.
- (19) • E. Kopelman, E. M. Monberg, F. W. Ochs et P. N. Prasad : *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 292.
- P. Evesque et J. Duran : *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 3016.
- (20) M. Sahimi : dans « Random walks and their applications to the physical and biological sciences ». M. F. Schlesinger et B. J. West edit. A.I.P., New York, p. 189, 1984.
- (21) S. Grossmann et I. Proccacia : *Phys. Rev.*, 1984, A 29, 1358.
- (22) • D. Dhar et M. Barma, *J. Phys.*, 1981, C 14, L 1.
- E. Domany et W. Kinzel : *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 47, 5.
- J. P. Nadal : Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Paris, 1983.
- (23) • P.-G. de Gennes : *J. de Phys. Coll.*, 1980, 41, C 3.
- A. Coniglio et H. E. Stanley : *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, 1068.
- (24) J. P. Clerc, A. Tremblay, G. Albinet et C. D. Mitescu : *J. de Physique*, 1984.
- (25) C. Allain, B. Gauthier-Manuel et E. Guyon : *C.R. Acad. Sci.*, 1983, 296, II 217.

# Chimie des composés en C<sub>1</sub> : l'importance du méthanol

Igor Tkatchenko <sup>1</sup>

## Introduction

Les molécules monocarbonées sont employées depuis longue date en synthèse organique industrielle, essentiellement pour l'obtention de grands intermédiaires et de spécialités chimiques. L'exploitation de ressources fossiles telles que le méthane et les gaz de pétrole, qui conduisent par reformage à des mélanges CO + H<sub>2</sub>, exempts de soufre, a conduit, dans les années 1960, au développement de nouveaux procédés employant le monoxyde de carbone seul ou en mélange avec l'hydrogène. Les crises pétrolières des années 1970 ont accentué l'effort consacré aux molécules monocarbonées avec, d'une part, la recherche de l'utilisation d'autres ressources non renouvelables, voire l'emploi de ressources renouvelables pour l'obtention de ces molécules et, d'autre part, l'exploration de nouvelles filières pour l'obtention de combustibles fluides, grands intermédiaires et spécialités chimiques.

Cet article, s'il présentera ces différentes filières et les problèmes qu'elles soulèvent, concernera toutefois davantage l'utilisation du méthanol pour l'obtention de combustibles fluides et de grands intermédiaires.

## Matières premières

Au cours des années 1970, l'industrie chimique a été amenée à reconsidérer l'origine des matières premières qu'elle utilise. Actuellement, l'industrie chimique organique reçoit ses matières premières essentiellement de l'industrie pétrolière : les intérêts réciproques de ces deux industries ont en fait conduit à leur très forte imbrication. Toutefois, comme l'indique le tableau 1, le charbon sera inéluctablement utilisé du fait de sa plus grande disponibilité, de son exploitation plus facile, mais aussi d'une distribution géopolitique plus favorable. Le changement de matière

première carbonée demandera plusieurs décennies et introduira nécessairement l'alternative de l'hydroliquéfaction ou de la gazéification du charbon. L'hydroliquéfaction du charbon devrait conduire à des changements au niveau du raffinage et de la pétrochimie, alors que l'emploi du gaz de synthèse amènerait virtuellement la disparition de ces industries par le développement d'une industrie chimique des molécules monocarbonées (figure 1). Dans cette perspective, quelles sont donc les molécules monocarbonées utilisables et par quels procédés de transformation peuvent-elles conduire aux combustibles fluides, aux grands intermédiaires et aux spécialités chimiques ?

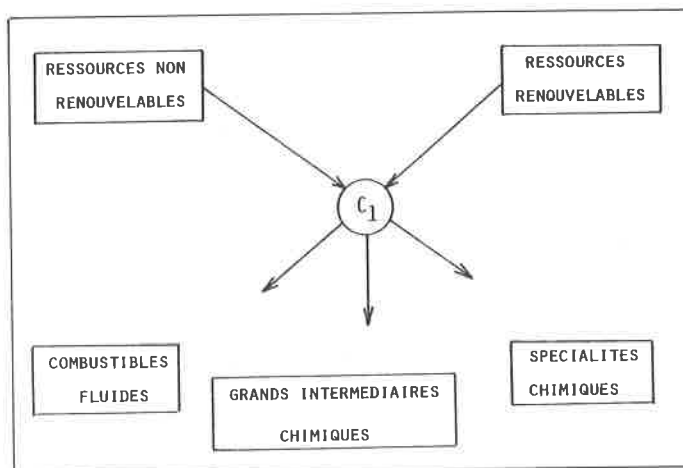


Figure 1. Organigramme de la chimie des molécules monocarbonées.

Tableau 1. Ressources carbonées disponibles et secteurs d'emploi en chimie.

### Ressources non renouvelables

● Pétrole . . . . .	560.10 <sup>9</sup> tec
● Gaz naturel . . . . .	400.10 <sup>9</sup> tec
● Schistes, sables bitumineux . . . . .	600.10 <sup>9</sup> tec
● Charbon . . . . .	6 700.10 <sup>9</sup> tec
● Lignite . . . . .	700.10 <sup>9</sup> tec

→ { GPL Naphta  
Méthane } → Pétrochimie

→ { Gaz de synthèse  
Condensats } → Carbochimie

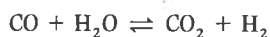
### Ressources renouvelables

● Biomasse . . . . .	{ Éthanol Produits naturels	→ Alcoochimie → Chimie de spécialités
● Rejets industriels et domestiques . . . . .	Dioxyde de carbone	

<sup>1</sup> C.N.R.S., Institut de Recherches sur la Catalyse, 2, avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.



Il n'existe pratiquement que deux molécules monocarbonées naturelles qui correspondent aux deux états d'oxydation extrêmes du carbone : le méthane et le dioxyde de carbone (figure 2). Leur utilisation directe en synthèse est limitée aux préparations de l'acide cyanhydrique et de l'acétylène pour le méthane et d'urée pour le dioxyde de carbone (1). De fait, l'essentiel de la chimie des molécules monocarbonées met en œuvre le monoxyde de carbone obtenu par reformage à la vapeur du méthane et des gaz de pétrole (2) ou par oxyvaporogazéification du charbon (3). Les mélanges  $\text{CO} + \text{H}_2$  ainsi obtenus, une fois purifiés (notamment du soufre qu'ils contiennent) et ajustés à un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  donné par la réaction du gaz à l'eau :



constituent le gaz de synthèse pour l'obtention du méthanol et par conséquent du méthanal qui en résulte par oxydation ménagée. Les autres molécules monocarbonées sont obtenues à partir de ces cinq précurseurs, véritables « pierres de construction » par conséquent pour la synthèse des combustibles fluides, de grands intermédiaires et de spécialités chimiques.

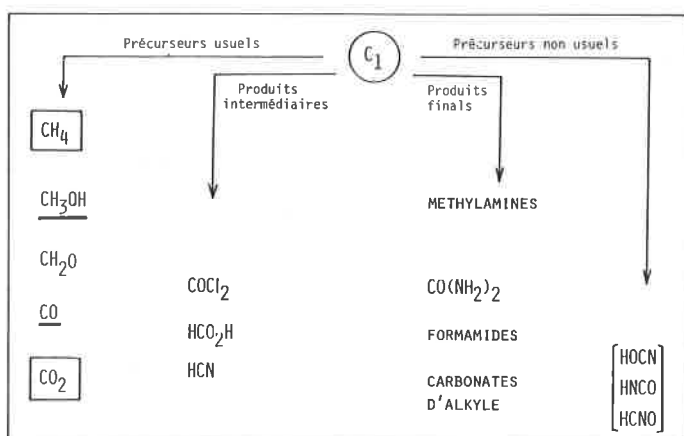


Figure 2. Molécules monocarbonées naturelles et de synthèse.

## Combustibles fluides et grands intermédiaires

La conversion directe du gaz de synthèse conduit, selon la nature des catalyseurs hétérogènes employés, aux hydrocarbures et aux alcools. Les synthèses du méthane et du méthanol représentent deux cas extrêmes de l'hydrogénation du monoxyde de carbone. La réaction Fischer-Tropsch (figure 3), en englobant la synthèse d'hydrocarbures et d'alcools, présente le désavantage majeur d'une absence de sélectivité. Toutefois la synthèse Fischer-Tropsch est à la base des procédés employés par la SASOL en Afrique du Sud pour la production d'environ 5 Mt de combustibles fluides et de produits chimiques. Dans la conjoncture économique actuelle, le but est naturellement de rechercher les procédés à faible consommation d'énergie et sélectifs. Ces tendances se manifestent particulièrement dans le cas de la synthèse du méthanol (4,5) où deux générations de procédés se sont succédées (tableau 2).

Les travaux récents concernant la réaction de Fischer-Tropsch (4,5) portent sur l'amélioration de la sélectivité de la réaction d'hydrocondensation pour une certaine gamme de produits, de sorte à obtenir des combustibles fluides particuliers ou des matières premières de meilleure qualité pour l'industrie chimique. L'obtention d'éthanol ou de coupes d'alcools (tableau 3) a fait l'objet de nombreux travaux portant, par exemple, sur la modification d'un catalyseur CuO-CoO (6) ou sur l'emploi d'agrégats polynucléaires déposés sur oxyde de lanthane (7).

Les recherches sur l'obtention de coupes étroites d'hydrocarbures et plus précisément d'alcènes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> et d'aromatiques ont amené le développement de nouveaux concepts en catalyse hétérogène particulièrement féconds. Les principales étapes d'une réaction d'hydrocondensation du monoxyde de carbone consistent en :

- la rupture de liaisons carbone-oxygène,
- la formation de liaisons carbone-hydrogène,
- la formation de liaisons carbone-carbone,
- la formation de liaisons oxygène-hydrogène.

Les travaux récents de Sachtler (8), Pettit (9) et Bell (10) ont montré que cette réaction met en œuvre l'oligomérisation en surface d'espèces CH<sub>x</sub>, par exemple méthylène (x = 2, figure 4). Ce

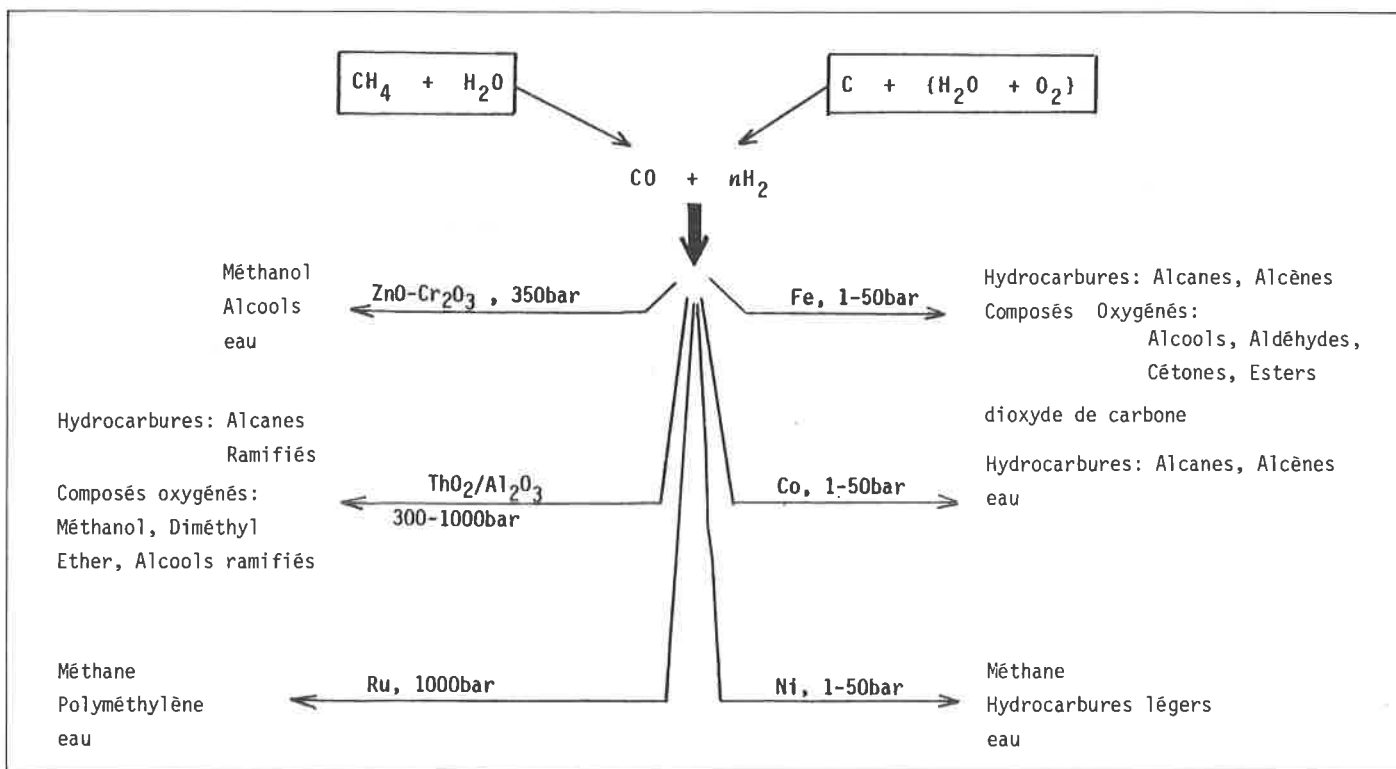


Figure 3. Réactions de conversion directe du gaz de synthèse : méthanisation, méthanolation et réaction de Fischer-Tropsch.

**Tableau 2. Conversion directe du gaz de synthèse.**

Conditions	Procédé	Méthane	Méthanol		Fischer-Tropsch		
			Haute pression BASF	Basse pression		Lit fixe ARGE	Lit entraîné Sasol
				ICI	Lurgi		
Température (°C) . . . . .		300-450	330-400	240-260	230-250	220-240	320-330
Pression (bar) . . . . .		20-60	250-350	50-100	40-50	25	20-23
Catalyseur . . . . .		Ni	ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO-ZnO	Cu/Zn/V/Mn	Fe-Cu-K <sub>2</sub> O	Fe-K <sub>2</sub> O
Produits (%): alcènes . . . . .		> 99	< 3	< 2	< 2	50	65
alcanes . . . . .			97	98	98	46	28
alcools . . . . .						2,3	8,8

**Tableau 3. Développement de nouveaux catalyseurs de synthèse d'alcools.**

● Catalyseur CoO-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O (I.F.P. 290 °C, 60 bar, CO + 2H<sub>2</sub>)

CH <sub>3</sub> OH	41 %	C <sub>5</sub> OH	5 %
C <sub>2</sub> OH	30 %	C <sub>6</sub> OH	3 %
C <sub>3</sub> OH	9 %	C <sub>7</sub> OH	6 %
C <sub>4</sub> OH	6 %	et hydrocarbures	

● Catalyseurs Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>/support (Sagami, 190-200 °C, 1 bar, CO + 2H<sub>2</sub>)

Produit	Support			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> OH (mM) . . . . .	0,026	—	1,12	0,74
C <sub>2</sub> OH (mM) . . . . .	0,013	—	0	1,12
CH <sub>4</sub> (mM) . . . . .	0,57	2,2	0,27	0,56
C <sub>2</sub> H (mM) . . . . .	0,039	0,2	0	0,026
C <sub>3</sub> H (mM) . . . . .	0,038	0,16	0	0,082
C <sub>4</sub> H (mM) . . . . .	0,010	0,05	0	0,026
Conversion (%) . . . . .	27	86	36,5	36,4

processus obéira à la loi de distribution de Schulz-Flory qui régit le phénomène de polymérisation dans la mesure où tous les oligomères de surface sont également réactifs pour la croissance de chaîne et où les vitesses de formation de liaisons C-C et de désorption des produits sont constantes (11). De ce fait, une fois la probabilité de croissance P imposée par le catalyseur, la sélectivité

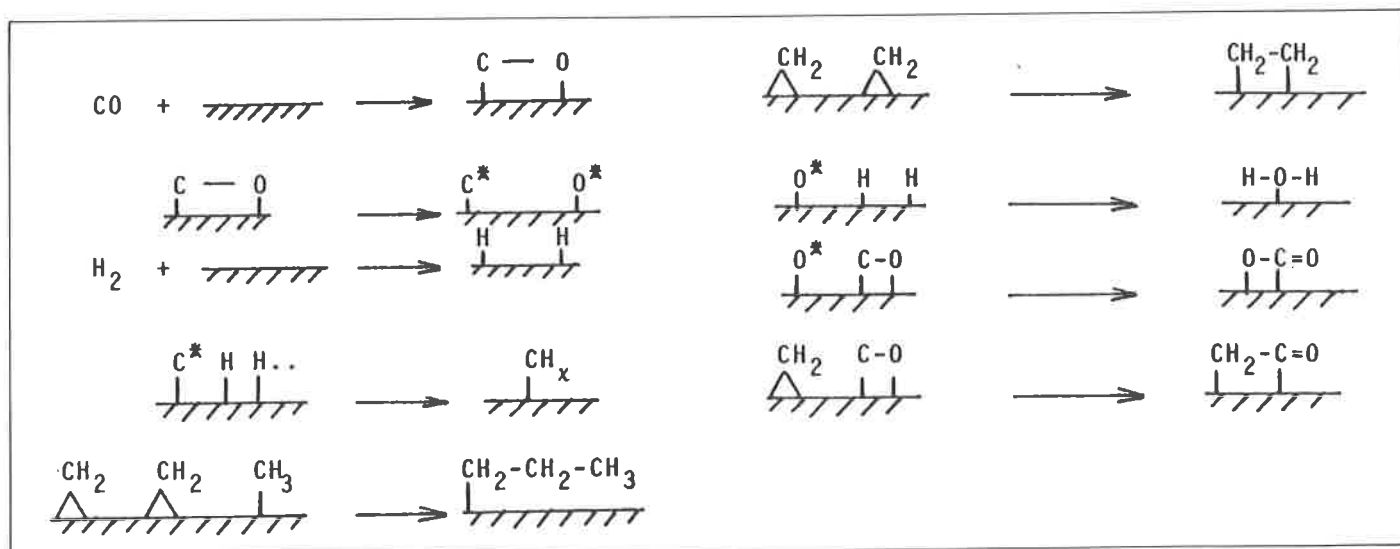
sera fixée. Différentes voies de contournement de cette distribution ont été envisagées :

- limitation de la croissance de chaîne par un effet de taille de pore,
- modification de catalyseurs Fischer-Tropsch,
- développement de catalyseurs non assujettis aux processus réactionnels présentés dans la figure 4.

La limitation de la croissance de chaîne peut être imposée par le confinement du catalyseur dans des pores suffisamment petits du support. Plusieurs exemples mettant en œuvre comme support des zéolithes ou des aluminés de différentes porosités sont présentés dans la figure 5. Toutefois, d'autres raisons que celles du simple confinement peuvent contribuer à ce phénomène de « cassure » de la probabilité de croissance (12) qui n'est pas observé pour une surface « ouverte » comme la silice (figure 5d).

La compréhension du mode d'action de certains ajouts aux catalyseurs conventionnels de synthèse Fischer-Tropsch comme les métaux alcalins (13), le manganèse (14), a permis d'établir de nouvelles formulations de catalyseurs (15) qui conduisent à de faibles proportions d'hydrocarbures C<sub>5</sub><sup>+</sup> et à de bonnes sélectivités en alcènes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (tableau 4).

Il faut constater que ces deux approches ne satisfont pas encore aux exigences attendues de sélectivité et de durée de vie. C'est pourquoi de nombreux travaux ont concerné la recherche d'autres procédés de condensation de molécules monocarbonées. La percée la plus importante concerne la conversion sélective du méthanol en un mélange d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>. Cette coupe d'hydrocarbures correspond à un carburant présentant un indice d'octane (RON) de 90 à 95. Le procédé MTG (Methanol To Gasoline) développé par la Mobil Oil emploie une zéolithe synthétique désignée par ZSM-5 (16). Cette zéolithe présente la particularité d'avoir une structure tridimensionnelle en canaux



**Figure 4. Processus réactionnels observés en réaction de Fischer-Tropsch.**

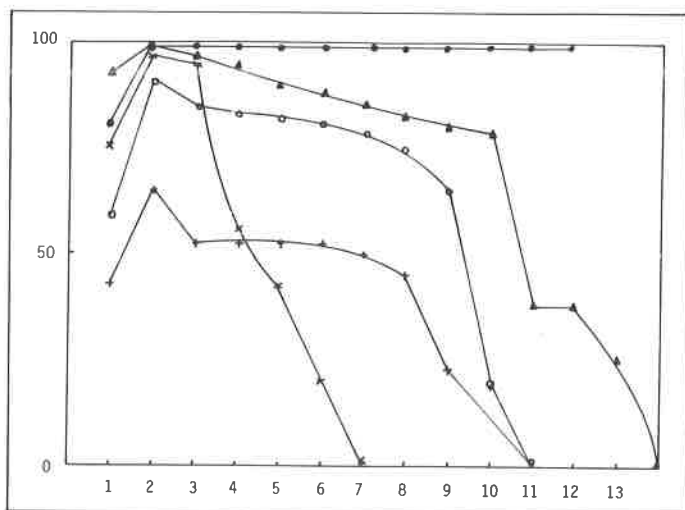


Figure 5. Contrôle de la croissance de chaîne par un effet de taille des pores : probabilité de croissance (%) en fonction du nombre d'atomes de carbone des hydrocarbures formés.

× : CoCd/zéolithe Y (D. Fraenkel et B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2480; + :  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ /zéolithe NaY (D. Ballivet-Tkatchenko et I. Tkatchenko, *J. Mol. Catal.*, 1981, 13, 1; ○ : Ru/zéolithe NaY (H. H. Nijs, P. A. Jacobs et J. B. Utterhoeven, *J. Chem. Commun.*, 1979, p. 180; ● : Ru/SiO<sub>2</sub> (*ibid.*); ▲ :  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Al}_2\text{O}_3$  SCS 250 (D. Vanhove, L. Makambo et M. Blanchard, *J. Chem. Res. (M)* 1980, p. 4119).

Tableau 4. Amélioration de la sélectivité en hydrocarbures C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> par modification chimique du catalyseur (catalyseur: 100 Fe: 100 Mn: 10 ZnO: 4 K<sub>2</sub>O; 320 °C, 10 bar; H<sub>2</sub>/CO = 1; VVH = 500 h<sup>-1</sup>).

Composé	% Poids	Composé	% Poids
CH <sub>4</sub>	9,6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	17,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	31,3	alcane C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	15,7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	22,2	hydrocarbures C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	3,8

(figure 6) de tailles telles que des hydrocarbures aromatiques polysubstitués ne peuvent pas y circuler du fait de leurs dimensions. En d'autres termes, même si des molécules peuvent se former à la croisée des canaux, elles ne peuvent pas diffuser au sein de la zéolithe et seront donc craquées en molécules plus petites. Ce procédé, explicité par le schéma 1 fait l'objet d'une étude de développement conjoint entre Mobil Oil et UK Wesseling (RFA). Elle débouche sur une première industrialisation en Nouvelle-Zélande qui s'appuiera sur d'importants gisements domestiques de gaz naturel.

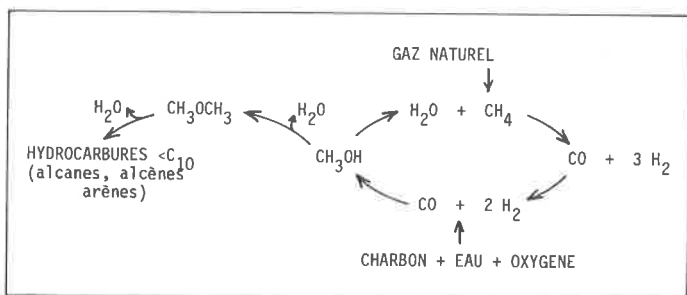


Schéma 1

L'étude des mécanismes réactionnels intervenant dans ce procédé

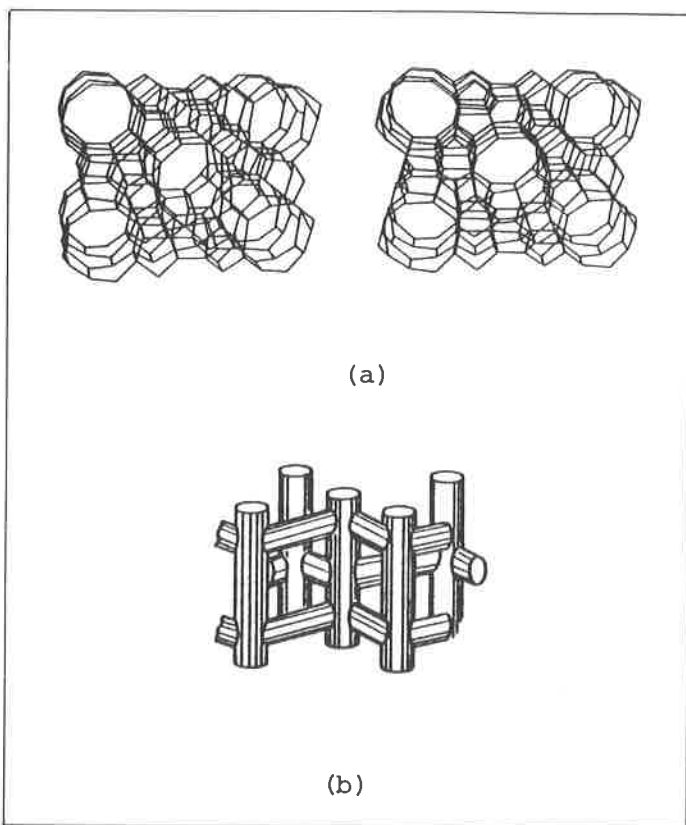


Figure 6. Zéolithe ZSM-5 : (a) structure vue selon l'axe (010) et (b) modèle simplifié de la structure poreuse.

indique que les produits primaires de la réaction sont des alcènes légers C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. La formation de la première liaison carbone-carbone s'effectue par réarrangement d'un ylure d'oxonium engendré par la présence simultanée d'acides (sites acides de la zéolithe) et de bases (sites basiques de la zéolithe, méthanol ou diméthyléther) dans le milieu réactionnel (17, 18).

L'exploitation rationnelle des gaz résiduels des champs pétroliers, de certains gisements de gaz naturel, a conduit dans ces dernières années à une forte augmentation de la production de méthanol (1982 : 13 Mt, 1990 : 20 Mt), parfois dans des usines géantes (2 000 t/j pour le complexe de la Saudi Methanol Co !). De ce fait, la conversion indirecte du gaz de synthèse *via* le méthanol doit être considérée sérieusement. Cette conversion indirecte associe les avantages de la technologie relativement maîtrisée de la synthèse du méthanol avec une seconde étape de catalyse hétérogène (*via* des zéolithes comme on vient de le voir) ou de catalyse homogène (*via* des complexes de coordination). Les différentes voies de synthèse conduisant aux grands intermédiaires, et notamment les molécules C<sub>2</sub>, sont présentées dans la figure 7.

Le concept de sélectivité de forme mis en jeu dans le procédé MTG peut être exploité dans le but d'obtenir des alcènes légers. Ainsi, en jouant sur la taille des pores (ZSM 34), sur le taux de désalumination (silicalite), sur la modification de certaines zéolithes par des métaux (chabazite, ériionite échangées au manganèse), l'obtention sélective d'éthylène et de propène peut être accomplie (tableau 5).

L'utilisation du méthanol comme agent d'alkylation est déjà bien connue en préparation de méthylamines, d'halogénures de méthyle et d'esters méthyliques (1). L'alkylation du benzène par le méthanol effectué au contact de la zéolithe ZSM-5 conduit sélectivement au *p*-xylène du fait du phénomène de sélectivité de forme (17). L'intérêt du méthanol comme agent d'alkylation d'hydrocarbures est également démontré par les possibilités d'obtention directe de styrène *ex-toluène* et de *isoprène ex-isobutène*.

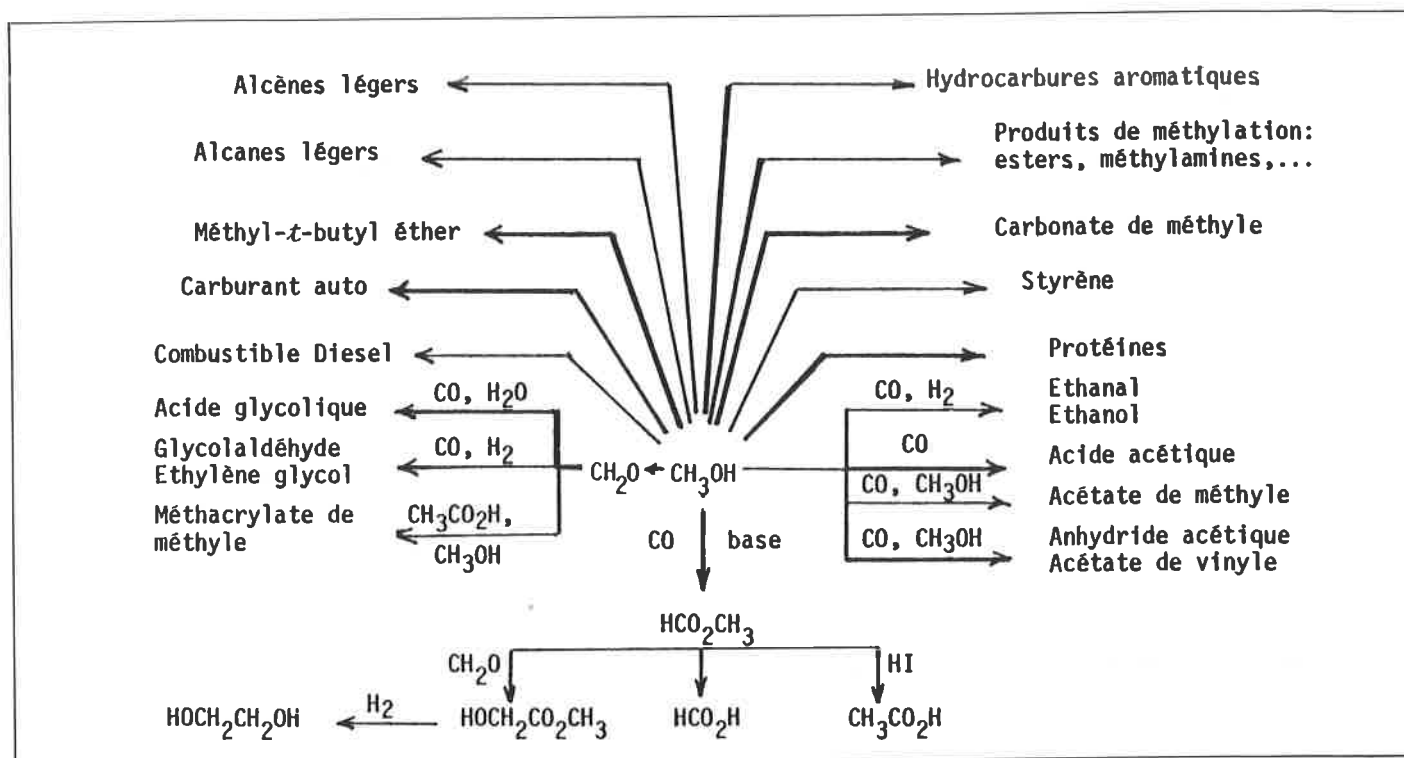


Figure 7. Applications actuelles (—) et à venir (---) du méthanol.

Tableau 5. Conversion du méthanol en alcènes légers. Sélectivité de forme en catalyse hétérogène.

Sélectivité (%)	Catalyseur	ZSM-5 (a) (+ SiO <sub>2</sub> )	ZSM-34 (b)	Silicalite (c)	Chabazite- érieronite/Mn <sup>2+</sup> (d)
Alcènes C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> .....		13,6	8,1	15,2	19,5
Hydrocarbures aromatiques .....		45,9	16,5	20,3	—
Éthylène .....		21,2	42,5	22,7	36,3
Propène .....		12,5	26,1	32,7	38,8
Butènes .....		6,8	6,7	9,1	5,2
Alcènes C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> .....		40,5	75,3	64,5	80,3

(a) Brevet américain 4 145 315 (1978).

(b) Brevet américain 4 079 095 (1978).

(c) Demande de brevet européen 16 406 (1979).

(d) Demande de brevet allemand 2 928 922 (1979).

## Grands intermédiaires et spécialités chimiques

Comme l'indique la figure 7, d'autres grands intermédiaires, utilisés en tonnages moindres par l'industrie chimique, peuvent également être obtenus par réaction du méthanol avec de tiers composants, notamment le monoxyde de carbone et le gaz de synthèse (19,20). Le schéma 2 fait ressortir les deux caractéristiques essentielles de cette famille de réactions :

- des composés C<sub>2</sub> sont obtenus avec rétention d'oxygène,
- les systèmes catalytiques employés sont des complexes moléculaires de métaux de transition solubles dans le milieu réactionnel, associés à une source d'iode.

C'est l'emploi de ces complexes qui assure, en fait, la sélectivité observée pour les composés C<sub>2</sub>.

La carbonylation directe du méthanol selon le procédé Monsanto (tableau 6) représente la plus avantageuse synthèse de l'acide

acétique (21) malgré l'intérêt d'ordre fondamental que représente le réarrangement du formiate de méthyle en acide acétique (22). Toutefois, l'emploi du rhodium peut constituer un handicap et de nouveaux systèmes catalytiques employant le nickel ont été récemment revendiqués par Halcon (23) et Rhône-Poulenc (20). En l'absence d'un excès de méthanol par rapport à l'eau, l'acétate de méthyle est obtenu. La carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique au contact de sels de rhodium et d'iode est à la base du procédé Halcon (24) commercialisé aux États-Unis par Tennessee Eastman (25). Cette unité de synthèse d'anhydride acétique est la première aux États-Unis à utiliser le charbon comme source de carbone. Enfin, la réaction de l'anhydride acétique avec le gaz de synthèse fournit le diacétate d'éthylidène qui peut être craqué pour conduire à l'acétate de vinyle (26).

La réaction du méthanol avec le gaz de synthèse a lieu dans des conditions réactionnelles relativement sévères (175-200 °C, 150-300 bars). Les systèmes les plus actifs comprennent des sels de



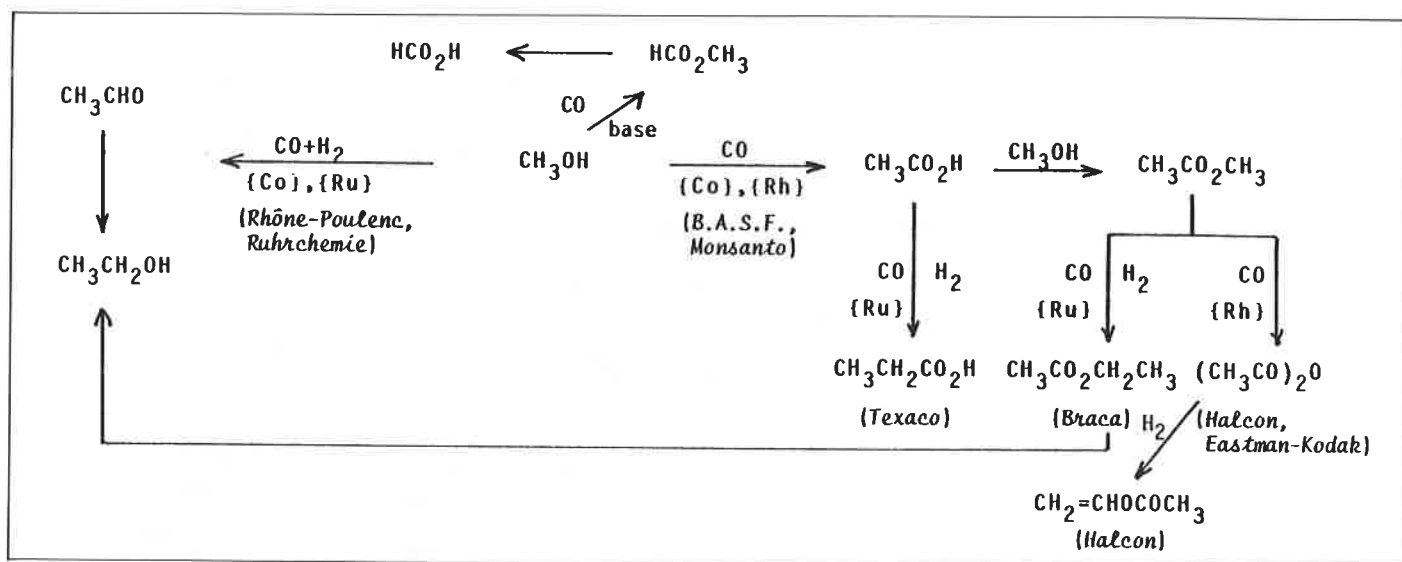
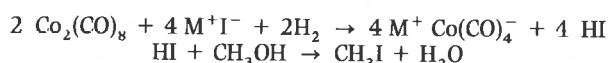


Schéma 2

Tableau 6. Comparaison des divers procédés de synthèse d'acide acétique.

Période	Catalyseur	Température °C	Pression bar	Produits	Rendement % CH <sub>3</sub> COOH	Procédé
1960s	Co(OAc) <sub>3</sub> /CoI <sub>2</sub>	250	680	CH <sub>3</sub> COOH	90	BASF
1970s	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HI	175	1-15	CH <sub>3</sub> COOH	99	Monsanto
1975s	RhCl <sub>3</sub> /C/HI	200	10	CH <sub>3</sub> COOH	88	Sagami
	Ni(OAc) <sub>2</sub> /SnPh <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> I	150	35	CH <sub>3</sub> COOH esters	61	Halcon SD
	NiX <sub>2</sub> /KI/CH <sub>3</sub> I	150	30	CH <sub>3</sub> COOH	90	Rhône-Poulenc

cobalt et de ruthénium associés à des iodures inorganiques et organiques. Ces derniers sont indispensables pour l'obtention du complexe de cobalt actif en catalyse et de l'iodure de méthyle qui est le composé monocarboné clé intervenant dans toutes les réactions décrites par le schéma 2 :



Les complexes de ruthénium présents dans le milieu réactionnel permettent de maintenir le cobalt dans les bas degrés d'oxydation où il est seulement actif (27). La figure 8 schématise le processus réactionnel suggéré pour l'homologation du méthanol.

L'homologation de l'acide acétique en acide propionique (28) comme l'homologation de l'acétate de méthyle en acétate

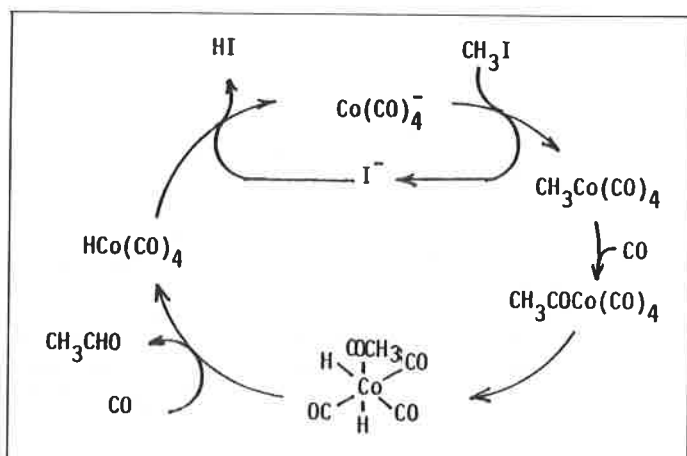


Figure 8. Schéma mécanistique de la conversion du méthanol en éthanal.

d'éthyle (29) procèdent d'étapes similaires auxquelles il faut ajouter la réduction du ligand acétyl en ligand éthyle : un tel processus a lieu préférentiellement avec des complexes de ruthénium.

Enfin, il faut signaler que l'homologation du méthanol peut avoir lieu en présence de fer et de ruthénium carbonyl et d'amines (30). Ce système évite l'emploi de composés iodés générateurs de problèmes de corrosion qui constituent le verrou technologique de l'ensemble des procédés décrits par le schéma 2.

Une grande partie du méthanol actuellement produit est oxydé en méthanal, employé pour la préparation de résines urée-formol. Le méthanal peut également être utilisé pour la préparation de composés C<sub>2</sub> dioxygénés (schéma 3). Acide glycolique par carbonylation en milieu acide, glycolaldéhyde et éthylène glycol par réaction avec le gaz de synthèse sont obtenus dans des conditions de pression et de températures relativement douces (19). Ces réactions de carbonylation du méthanal ont essentiellement pour objectif la préparation de l'éthylène glycol. Malgré les conditions de mise en œuvre favorables et une bonne sélectivité, ces réactions nécessitent l'emploi du méthanal sous des formes économiquement non viables (31).

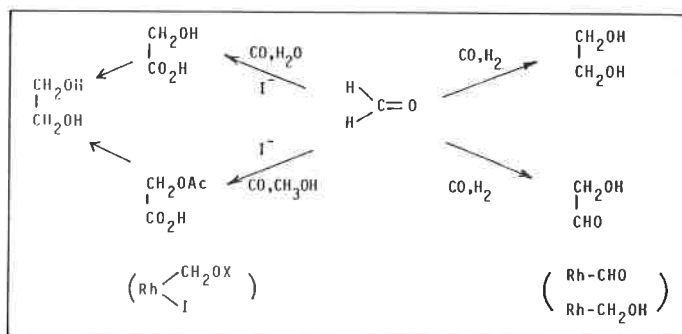


Schéma 3

Tableau 7. Obtention de l'éthylène glycol à partir du gaz de synthèse.

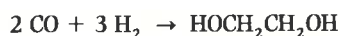
Catalyseurs à base de rhodium :

Catalyseur	Solvant	Température °C	Pression bar	Productivité mol.l <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	Sélectivité	
					CH <sub>3</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
Rh(CO) <sub>2</sub> acac	THF	230	2800-3400	0,54	—	49
Rh(CO) <sub>2</sub> acac/hydroxypyridine	Tétraglyme	220	1200-1400	0,94	26	59
Rh(CO) <sub>2</sub> acac/hydroxypyridine	Tétraglyme	220	600	0,31	31	69
Cs <sub>2</sub> Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>15</sub> C	Sulfolane	260	600	7,2	29	71

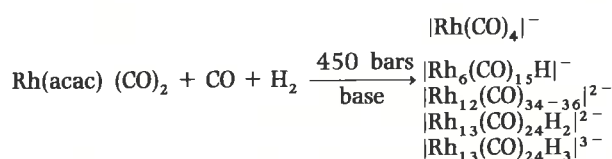
Catalyseurs à base de ruthénium :

Catalyseur	Solvant	Température °C	Pression bar	Produits formé (mM)			
				CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OR
RuO <sub>2</sub>	Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	220	430	242	120	56	64
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> /KI	NMP	250	544	170	22	22	

L'éthylène glycol, grand intermédiaire de moyen tonnage, peut également être obtenu à partir du gaz de synthèse (19,32) :



A nouveau, des composés solubles des métaux de transition comme Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> catalysent cette réaction, mais sous des pressions élevées (tableau 7). Ces pressions sont nécessaires pour obtenir une bonne sélectivité en éthylène glycol, car la formation compétitive du méthanol est favorisée à plus basse pression. L'étude de cette réaction a contribué au développement de la chimie de coordination des agrégats moléculaires (*clusters*) et reste toujours au centre du débat sur l'existence d'une catalyse par cluster ou non. En fait, la réaction de l'acétylacétonate de rhodium dicarbonyle avec le gaz de synthèse sous pression conduit à un grand nombre d'espèces qui ont pu être identifiées *in situ* :



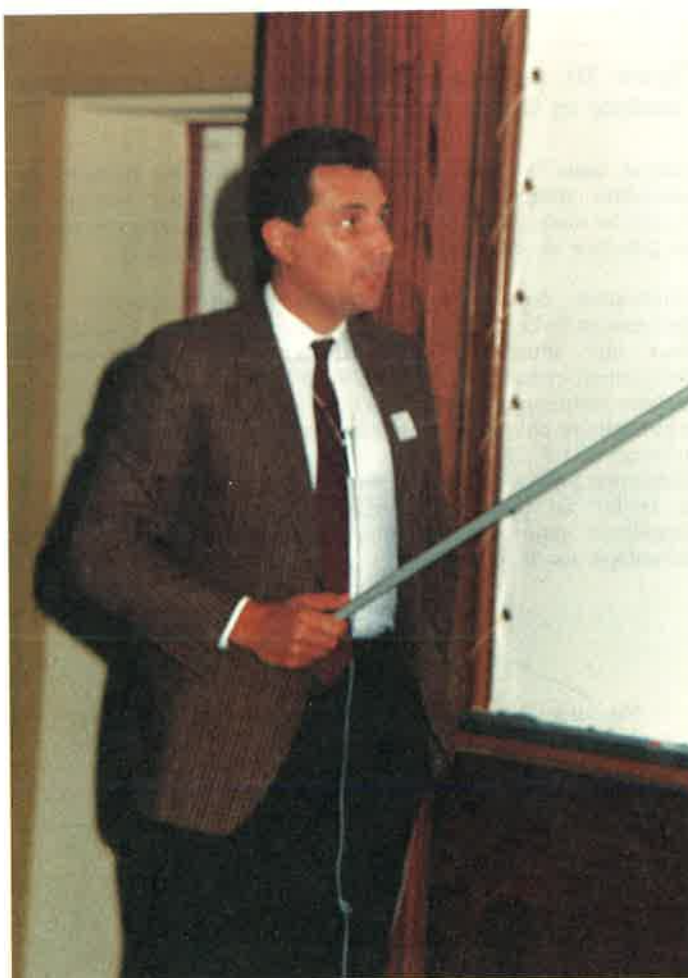
L'emploi de pressions élevées est vraisemblablement nécessaire pour assurer une concentration suffisante en l'espèce formyle Rh—CHO instable, mais aussi pour favoriser le processus de croissance par « insertion » de monoxyde de carbone dans l'espèce hydroxyméthyle Rh—CH<sub>2</sub>OH de préférence à l'hydrogénolyse de cette espèce en méthanol (figure 9). La nécessité d'utiliser de telles pressions suggère que la synthèse directe de composés dioxygénés ne constitue pas encore une alternative attrayante aux procédés actuels basés sur l'époxydation des alcènes, malgré l'intérêt fondamental important de ce procédé.

Le couplage en conditions oxydantes de deux molécules de monoxyde de carbone en présence de méthanol a été également proposé comme voie d'accès aux molécules C<sub>2</sub> dioxygénées (34). Ce procédé, s'il conduit à l'oxalate de méthyle, permet également l'obtention du carbonate de méthyle, donc sans recours au phosgène (figure 10).

\*\*

### Conclusions et perspectives

Ce survol rapide de la chimie des molécules monocarbonées montre qu'au cours des deux dernières décennies la catalyse hétérogène comme la catalyse homogène ont permis une extension importante de leur champ d'application en synthèse de combustibles fluides et de grands intermédiaires. Il faut rappeler que si la complexité moléculaire qui peut être atteinte par l'emploi direct ou indirect du gaz de synthèse est relativement limitée, une large gamme de molécules, qui se rangent parmi les grands intermédiaires mais



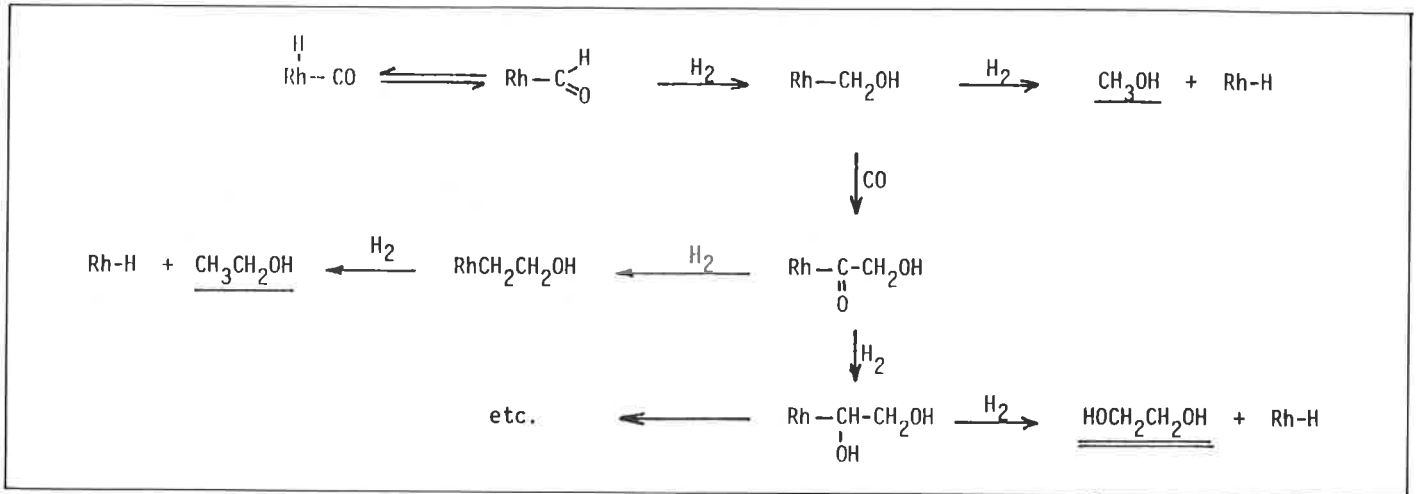


Figure 9. Schéma mécanistique de la conversion du gaz de synthèse en alcools et polyols.

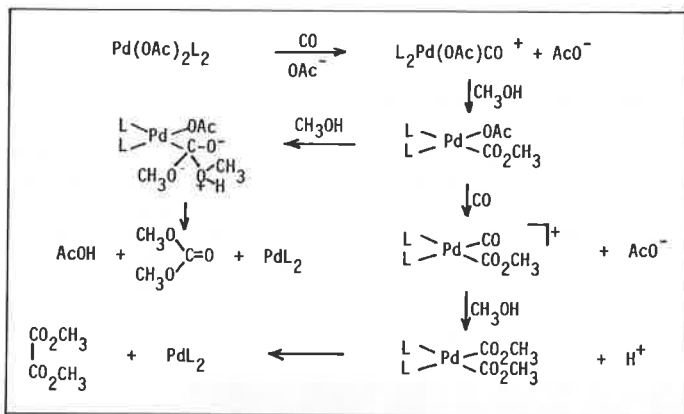
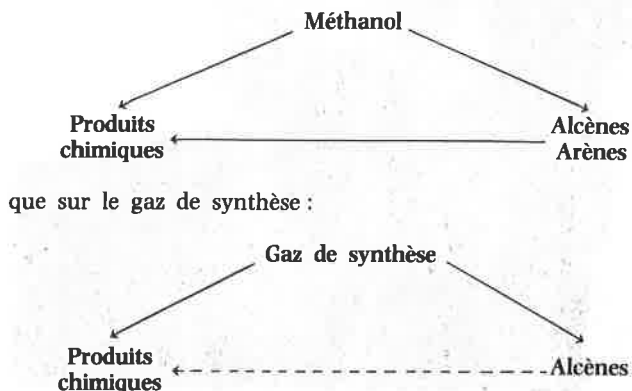


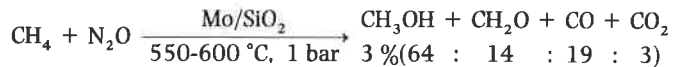
Figure 10. Schéma mécanistique de la synthèse de l'oxalate et du carbonate de méthyle.

surtout dans les domaines plus étroits mais plus lucratifs des spécialités chimiques, peut être obtenue (35) par réaction de molécules monocarbonées avec un ou plusieurs substrats et réactifs en présence de complexes de coordination (figure 11).

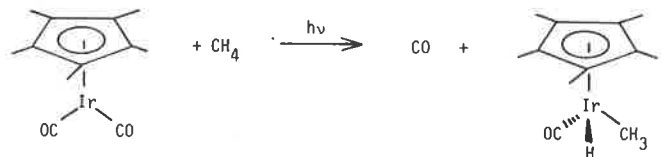
L'utilisation du méthanol a puissamment contribué à la progression de ce domaine, à tel point qu'il se place actuellement dans une situation privilégiée (36) : il peut être employé directement comme combustible dans les moteurs Diesel, comme matière première pour la production de carburants, comme grand intermédiaire chimique, mais aussi comme vecteur « propre » du mélange CO + 2H<sub>2</sub>. La mise en place de grandes unités de fabrication près de gisements de matières carbonées bon marché et sa facilité de transport pourraient conduire certains pays à considérer, pour l'avenir, une chimie de substitution basée davantage sur le méthanol :



L'emploi des molécules monocarbonées moins réactives que sont le méthane et le dioxyde de carbone fait actuellement l'objet de recherches intensives surtout au niveau fondamental. Si le méthane a pu être oxydé sélectivement à faible conversion (37) :

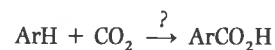


sa transformation en hydrocarbures n'a pas encore été décrite comme extension ultime du procédé CYCLAR de conversion des alcanes C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> en arènes (38). De même, son activation par certains complexes de coordination insaturés et riches en électrons a été accomplie (39) :

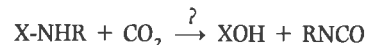


mais non sa fonctionnalisation ultérieure.

A l'autre extrémité, le dioxyde de carbone, parce que lié au monoxyde de carbone par la réaction du gaz à l'eau, présente une chimie plus importante (40), mais son utilisation directe avec rétention de l'oxygène pourrait s'avérer intéressante pour l'obtention d'acides carboxyliques :



ou d'isocyanates :



Ces domaines encore peu défrichés ne doivent pas cependant cacher les problèmes encore liés à l'emploi du monoxyde de carbone associé soit à l'hydrogène tel que le développement de synthèses spécifiques de composés C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> renfermant éventuellement un atome d'azote, d'oxygène, voire de soufre, soit à un substrat tel que la mise au point de nouvelles synthèses régio- et stéréospécifiques de composés polyfonctionnalisés.

La solution de ces problèmes et ces nouveaux développements demandent donc la poursuite de l'effort consenti jusqu'à présent en recherche fondamentale et appliquée.

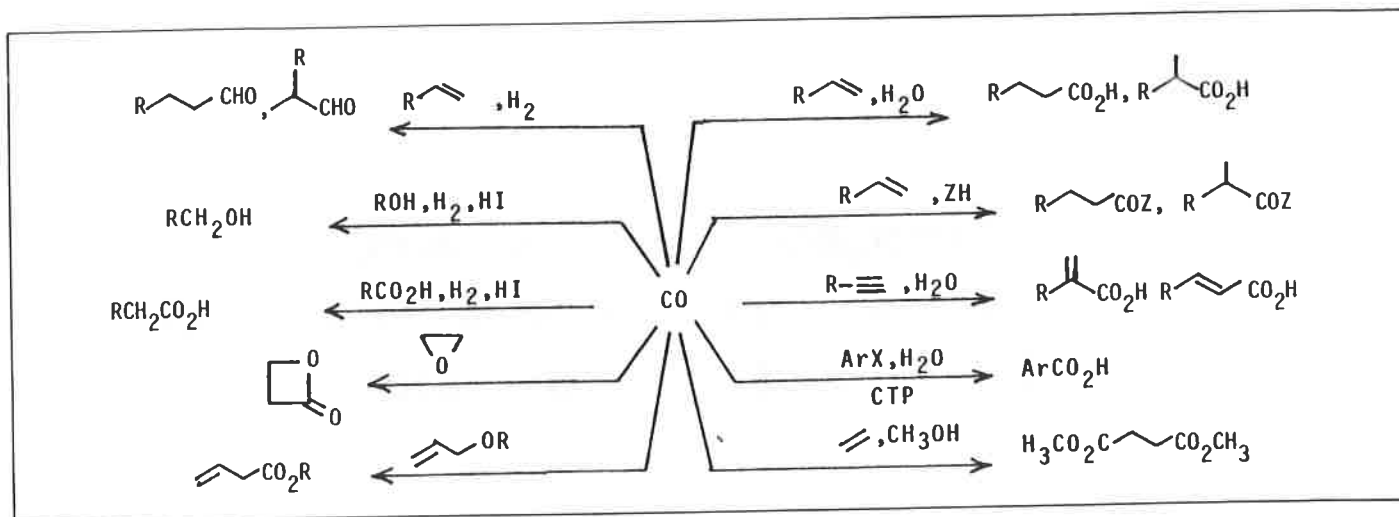


Figure 11. Réactions du monoxyde de carbone avec un ou plusieurs substrats et réactifs.

## Bibliographie

- (1) K. Weissermerl et H. J. Arpe : « Chimie Organique Industrielle », Masson, Paris, 1981.
- (2) R.P.A. Sneeden, *L'actual. chim.*, 1979, 2, 22.
- (3) J. Falbe : Ed., « Chemierohstoffe aus Kohle », G. Thieme, Stuttgart, 1977.
- (4) C. D. Frohning : dans J. Falbe, Ed., « New Syntheses with Carbon Monoxide », Springer, 1980, p. 309. V. Ponec, *Catalysis*, 1982, 5, 48.
- (5) R.P.A. Sneeden : dans « Comprehensive Organometallic Chemistry », G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E. W. Abel : Eds, Pergamon, Oxford, 1982, vol. 8, p. 20.
- (6) Ph. Courty, D. Durand, E. Freund, et A. Sugier : *J. Mol. Catal.* 1982, 17, 241.
- (7) M. Ichikawa : *Bull. Soc. Chim. Jpn*, 1978, 51, 2268, 2273.
- (8) P. Biloen, N. L. Helle et W.M.H. Sachtler : *J. Catal.*, 1979, 58, 95.
- (9) R. C. Brady III et R. Pettit : *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 6181; 1981, 103, 1287.
- (10) A. T. Bell : *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1981, 23, 203.
- (11) G. Henrici-Olivé et S. Olivé : « The Chemistry of Catalysed Hydrogenation of Carbon Monoxide », Springer, Berlin, 1984.
- (12) P. A. Jacobs et D. van Houwen : *J. Mol. Catal.*, 1982, 17, 145.
- (13) G. A. Somorjai : *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1981, 23, 189.
- (14) H. Kölbl et J. Tillmetz : *J. Catal.*, 1974, 42, 1102.
- (15) B. Büssemeier, C. D. Frohning, G. H. Horn et W. Kluy (Ruhrchemie AG) : demandes de brevets allemands 2 518 964 et 2 536 488, 1976.
- (16) S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechtaler et P. B. Weisz : *Chemtech*, 1976, 6, 86.
- (17) C. D. Chang : « Hydrocarbons from Methanol », Dekker, New York, 1983.
- (18) J. P. van den Berg, J. P. Wolthuizen et J.H.C. van Hoof : Proc. 5th Internat. Conf. on Zeolites, H. V. Rees, Ed., Heyden, Londres, 1980, p. 649; G. Perot, F. X. Cormerais et M. Guisnet, *J. Mol. Catal.*, 1982, 17, 255.
- (19) R.P.A. Sneeden : dans « Comprehensive Organometallic Chemistry », G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E. W. Abel, Eds., Pergamon, Oxford, 1982, vol. 8, p. 62.
- (20) J. Gauthier-Lafaye, R. Perron et Y. Colleuille : *L'actual. chim.*, 1983, (9), p. : 11.
- (21) D. Forster : *Advan. Organometal. Chem.*, 1979, 17, 255.
- (22) R. L. Pruet et R. T. Kacmarick : *Organometallics*, 1982, 1, 1693.
- (23) A. N. Naglieri et N. Rizkalla (Halcon International) : demandes de brevets allemands 2 749 954 et 2 749 955 (1976).
- (24) A. N. Naglieri et N. Rizkalla (Halcon International) : Brevets américains 4 002 677 et 4 002 678 (1977); A. N. Naglieri (Halcon International), Brevet anglais 1 538 783 (1979).
- (25) *Chem. Eng. News*, 1980, 58, (2), 6.
- (26) C. G. Wan (Halcon International) : demande de brevet allemand 2 856 791 (1979).
- (27) J. Gauthier-Lafaye, R. Perron et Y. Colleuille : *J. Mol. Catal.*, 1982, 17, 339.
- (28) J. Knifton, *J. Mol. Catal.*, 1981, 11, 91.
- (29) J. Gauthier-Lafaye et R. Perron (Rhône-Poulenc) : demande de brevet européen 31 784 (1980); G. Braca, S. Busni, G. Sbrana et G. Valentini, *Chim. Ind. (Milan)*, 1981, 63, 516.
- (30) M. S. Chen, H. M. Feder et J. W. Rathke : *J. Mol. Catal.*, 1982, 17, 331.
- (31) J. Kollar : *Chemtech*, 1984, 14, 504.
- (32) R. A. Sheldon : « Chemicals from Synthesis Gas », D. Reidel, Dordrecht, 1983.
- (33) J. L. Vidal, W. E. Walker, R. L. Pruet, R. C. Schoering et R. Fiato : *Fundamental Res. Homog. Catal.*, 1979, 3, 499.
- (34) R. Ugo : dans « Catalysis in C<sub>1</sub> Chemistry », W. Keim Ed., D. Reidel, Dordrecht, 1983, p. 135.
- (35) I. Tkatchenko : dans « Comprehensive Organometallic Chemistry », G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E. W. Abel Eds., Pergamon, 1982, vol. 8, p. 101; B. Cornils dans « New Syntheses with Carbon Monoxide », J. Falbe Ed., Springer, Berlin, 1980, p. 1.
- (36) World Methanol Study, SRI International 1981; W. Keim dans « Catalysis in C<sub>1</sub> Chemistry », W. Keim Ed., D. Reidel, Dordrecht, 1983, p. 89.
- (37) H.-F. Liu, R.-S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson et J. H. Lunsford : *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 4117.
- (38) *Chem. Brit.*, 1984, 20, 684.
- (39) J. K. Hoyano, A. D. McMaster et W.A.G. Graham : *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7190.
- (40) A. Behr dans « Catalysis in C<sub>1</sub> Chemistry » : W. Keim Ed., D. Reidel, Dordrecht, 1983, p. 169; R.P.A. Sneeden dans « Comprehensive Organometallic Chemistry », G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E. W. Abel Eds., Pergamon, Oxford, 1982, vol. 8, p. 225; D. J. Darensbourg et R. A. Kudarski, *Advan. Organometal. Chem.*, 1983, 22, 129.



# L'enseignement de la chimie dans les Écoles d'ingénieurs (ENSI). Une expérience à Bordeaux.

J. Jousset-Dubien <sup>1</sup>



A la fin des années soixante-dix, on s'est interrogé en France sur l'avenir des nombreuses Écoles formant des ingénieurs chimistes. Ce problème se posait au moment où d'autres formations étaient très fortement demandées, par exemple la mécanique, l'électronique, sans compter l'informatique en plein essor.

Devait-on continuer à former environ six cents ingénieurs chimistes par an, répartis dans une quinzaine d'établissements ? Ne risquait-on pas de perpétuer une formation tout simplement parce que la machine éducative tournait bien, les enseignants et les locaux étaient disponibles, et les élèves, attirés par un diplôme d'ingénieur, étaient aux rendez-vous ?

Les questions que se sont posées les membres de la Commission des titres, les responsables du Ministère et les chefs d'entreprises de notre industrie chimique étaient incontestablement d'actualité.

Nous héritons aujourd'hui d'un ensemble d'Écoles de chimie créées à la fin du siècle dernier à l'époque où l'on parlait peu de régionalisation, mais où l'on était très pénétré des besoins locaux en cadres de haut niveau technique. La plupart de ces établissements furent transformés en École Nationale Supérieure d'Ingénieurs (ENSI) au début des années cinquante. Dans l'euphorie des années soixante, de nouveaux établissements, comme des INSA, délivrèrent le diplôme d'ingénieur. Mais les crises successives, qui à partir de 1974 ralentirent notre développement économique, mirent un terme à cet essor.

Un travail en profondeur de la Commission des titres mit en lumière la situation très variée des Écoles de chimie. Il y avait, par exemple, l'École de Mulhouse qui était un élément important d'un centre scientifique de la région autour duquel s'est créée une Université. On trouvait, par ailleurs, à Bordeaux, une École installée au cœur d'une grande Université de province dont les composantes les plus actives étaient le Département de chimie qui, bien sûr, participait à la vie de l'École, mais se développait en dehors de l'École.

C'est dans ce contexte que j'ai été chargé d'une mission portant sur le devenir de notre établissement à Bordeaux.

A l'époque, on envisageait avec faveur l'association de disciplines — chimie et électronique à Caen, par exemple. C'était une idée intéressante car tout établissement reposant sur plusieurs types de formations est, sans aucun doute, mieux armé pour affronter le monde changeant auquel nous devons faire face.

Mais, avant de rechercher une autre discipline avec laquelle s'associer, fallait-il être certain que la chimie constituait encore une valeur sûre dans notre développement économique. Si l'on pose comme critère de décision que l'objectif de toute activité industrielle est de créer des richesses, alors on est très vite rassuré sur le rôle de la chimie comme discipline industrielle de base. Par ailleurs, de multiples activités tirent bénéfice de bonnes connaissances en chimie.

A l'échelon européen, la chimie est peut-être l'industrie qui a le mieux réussi. C'est le plus gros employeur. La balance des paiements est positive et la capacité inventive est mondialement reconnue.

En France, si j'en crois John Harvey-Jones, Président du Conseil européen de la Fédération de l'Industrie Chimique, les récentes restructurations paraissent très positives et le dynamisme français

<sup>1</sup> Professeur, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.

est aussi vif que chez nos voisins. En France, la chimie représente un chiffre d'affaires de 350 MF et emploie plus de 500 000 personnes.

La situation de la chimie à Bordeaux n'était pas de nature à me préoccuper. Une notoriété bien établie que l'on doit à la clairvoyance d'un homme, le doyen Brus, chimiste bordelais, ancien Directeur de l'École, qui a œuvré inlassablement, en y perdant sa santé, pour construire un ensemble de qualité et faire venir des Maîtres qui ont fait et font encore sa réputation.

On trouve aujourd'hui, en chimie, sur le Campus deux laboratoires propres du CNRS :

- Le Centre de recherche Paul-Pascal,
  - Le Laboratoire de chimie du solide,
- et quatre importantes formations associées :

- Spectroscopie infrarouge,
- Chimie du silicium et de l'étain,
- Photochimie et photophysique moléculaire,
- Physico-chimie théorique.

Il nous a semblé important de nous démarquer quelque peu des autres Écoles de chimie, non pas pour nous singulariser à tout prix, mais pour développer une formation nouvelle, élargir le choix offert aux élèves et répondre à de nouveaux besoins du monde économique.

Aujourd'hui, lorsqu'on examine les possibilités d'associer la chimie à une autre discipline, tout en gardant des objectifs professionnels larges, on est très vite limité à quelques jumelages.

Le premier qui vient à l'esprit et qui fait la une des journaux, c'est l'association de la chimie et de la biochimie en vue des applications biotechnologiques, qu'il s'agisse de développer de nouvelles méthodes de fermentation ou de nouvelles molécules bioactives en faisant agir des bactéries convenablement modifiées pour cet usage. Le contexte bordelais ne se prêtait pas à une opération de ce type, qui, à mon avis, ne s'improvise pas. Une telle orientation exige des enseignants-chercheurs hautement qualifiés à la pointe du progrès dans ce domaine hyper-compétitif.

L'orientation finalement retenue est celle qu'exprime notre nouvelle dénomination (chimie et physique), l'accent étant mis dans cet ordre. Pourquoi cette association ? La chimie ne recouvre-t-elle pas des activités suffisamment nombreuses sans y ajouter la physique ? Plusieurs raisons ont été déterminantes dans notre choix, certaines d'ordre pratique, d'autres d'ordre psychologique.

#### Côté pratique

- Le créneau est neuf. Nous ne copions pas une autre prestigieuse École car notre cursus sera mixte tout au long de la scolarité.
- L'interaction de la chimie et de la physique ne fait que croître dans tous les domaines où ces disciplines se recouvrent. Citons, à titre d'exemple, les matériaux de toutes natures, les composants électroniques, les milieux dispersés, l'analyse instrumentale et toute l'instrumentation en général.
- La chimie à Bordeaux fait une large place à la chimie physique, au sens large du terme, associant la chimie physique et la chimie du solide dont les activités sont proches de cette discipline. On compte à Bordeaux plus de vingt professeurs, trois directeurs de recherche, et une trentaine de maîtres de recherche au CNRS.
- Les chimistes et les physiciens bordelais ont toujours vécu en très bonne harmonie ayant déjà des enseignements et des programmes de recherche en commun.
- La physique a de nombreux points forts à Bordeaux. Elle compte trois laboratoires associés CNRS (physique nucléaire, cristallographie et physique moléculaire), cinq équipes de recherches associées CNRS (physique théorique, collisions atomiques, micro-électronique, mécanique physique et énergétique).

#### Côté psychologique

Ce n'est un secret pour personne que la majorité des élèves des classes préparatoires et les meilleurs étudiants du cycle préparatoire

des Universités ne placent pas la chimie au premier rang de leurs options de carrière. Or, toute discipline a besoin d'éléments de qualité pour se développer. Il ne fait aucun doute que bon nombre de nos jeunes gens qui, à la suite de leur premier contact avec les sciences physiques, où la chimie est associée à la physique, poursuivraient volontiers dans cette voie si l'opportunité leur en est offerte.

Nous avons fait le pari que l'on peut donner le goût de la chimie à de bons élèves par le biais de la physique sachant qu'ils y trouveront joie et intérêt, au plan personnel et dans leur carrière.

Le choix étant fait, il fut approuvé par les membres de la Commissions de titres qui étaient chargés de suivre l'opération. Il fut accepté par le Conseil d'administration de l'École, les Unités d'Enseignement et de Recherche de physique et de chimie et le Conseil de l'Université de Bordeaux.

Une période d'activité intense s'ensuivit pour mettre au point les nouveaux programmes. Ce fut un travail collectif auxquels se sont associés de nombreux collègues et tout particulièrement MM. Gasparoux, Charru et Étourneau.

Les principes de base de notre action étaient simples :

- Faire une large place à un enseignement fondamental et une pratique bien encadrée de la chimie, de la physique et de l'informatique sans négliger l'anglais et, si possible, une autre langue.
- Dispenser un enseignement de base très large durant les deux premières années, et illustrer cet enseignement en troisième année par de nombreuses applications.
- Montrer l'originalité, la difficulté et l'intérêt des sciences expérimentales à des jeunes gens encore tout empreint de connaissances livresques.
- Bien faire ressortir que dans la vie professionnelle on est confronté à des multitudes d'enchaînements et d'inductions qui n'ont pas leur équivalent, par exemple, en mathématiques.

Il est évident qu'un tel enseignement, s'il est de qualité, ne peut s'accommoder de promotions pléthoriques. Au fur et à mesure que s'affirme la vocation de l'ingénieur, il doit pouvoir avoir un contact direct avec un Maître qu'il soit universitaire, chercheur CNRS ou industriel.

Pour donner une idée du contenu de l'enseignement, la répartition des cours dans les différentes matières est approximativement la suivante en 1<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> années : chimie 50 %, physique 25 %, mathématiques et informatique 15 %, divers 10 %.

Un stage d'un mois en laboratoire de recherche est exigé à la fin de la deuxième année, et, la troisième année débute par un autre stage, cette fois de trois mois, en entreprise. La moitié de ces stages regroupant deux à trois élèves donnent lieu à des projets qui sont conduits à l'École sous la direction conjointe d'un industriel et d'un enseignant. Par ailleurs, un avant-goût de spécialisation (une centaine d'heures) est proposé au choix aux élèves de troisième année pour leur donner une ouverture sur un sujet donné.

**Matériaux :** l'accent est mis sur l'élaboration, la caractérisation et les propriétés physiques de matériaux à hautes performances (aéronautique, spatiale, électronique, etc.).

**Physico-chimie des milieux dispersés :** les composés tensio-actifs prennent une importance croissante dans notre économie et trouvent des applications les plus variées, par exemple dans l'industrie des savons, des détergents, de la récupération assistée du pétrole, etc.

**Instrumentation et environnement :** on met à profit la formation mixte en chimie et en physique pour susciter la pratique et l'innovation instrumentale et à travers l'instrumentation faire prendre conscience des interactions de l'homme et de son industrie avec le monde dans lequel il vit.

Enfin, les élèves sont fortement encouragés à suivre à suivre les

enseignements de l'un des quatre DEA (Diplôme d'Études Approfondies) qu'on leur propose en chimie et en physique : matériaux, chimie physique, instrumentation et mesures, chimie organique.

Nous avons résolument décidé d'ouvrir l'École, d'une part vers l'Université et le CNRS et, d'autre part, vers l'entreprise.

Côté Université, nous pouvons compter sur la coopération d'enseignant de très haut niveau, très au fait des développements de leur discipline. L'accueil des élèves lors de leur stage-laboratoire dans les formations du CNRS est le garant d'une excellente initiation aux activités de recherche. Les portes des laboratoires du CNRS étant ouvertes aux élèves, ceux-ci peuvent prendre contact avec une gamme d'instruments très performants que beaucoup d'Écoles ne pourrait acquérir ou entretenir. Réciproquement, les enseignants-chercheurs et les chercheurs apprécient la note de jeunesse toujours curieuse, quelquefois un tantinet impertinente, qu'apportent les élèves.

Côté entreprise, la collaboration s'établit non seulement par les cours que peuvent donner des industriels, mais lors des stages qui sont suivis par un enseignant et, d'une façon plus étroite, à l'occasion des projets qui nécessairement sont proposés et suivis par des industriels.

Cette année est sortie la toute première promotion qui a suivi le nouveau cursus. Il est trop tôt pour porter un jugement sur l'accueil que lui réservera le monde du travail. On ne bâtit pas une réputation en quelques années (mais on peut vivre longtemps sur une réputation). Déjà, on peut affirmer, cependant, que nos premiers objectifs sont atteints. Les élèves viennent à l'École parce que l'association de la physique et de la chimie leur plaît. Par ailleurs, à la sortie, je note que les nouveaux ingénieurs se destinent aussi bien à la synthèse organique qu'aux applications des lasers.

En conclusion, on est en mesure aujourd'hui d'apprécier les effets de l'enquête menée par la Commission des titres et tout particulièrement le travail et le suivi faits par MM. Barboteau, Montel et Metzger. D'une façon générale, ce fut l'occasion de

réflexions approfondies à tous les niveaux sur le rôle des Écoles, leurs objectifs et les moyens à mettre en œuvre pour les atteindre.

Chaque École s'est véritablement remise en cause et bon nombre ont fait preuve d'initiatives originales, bouleversant des habitudes. Un effort considérable de modernisation s'est effectué le plus souvent en douceur, ou à l'occasion d'un changement de direction. Une saine émulation entre les Écoles se poursuit dans un climat de collaboration, empreint de concurrence comme il se doit, et à la recherche de complémentarités.

Je ne voudrais par terminer en laissant l'impression que tout est parfait dans nos Écoles.

Nous devons poursuivre nos efforts pour valoriser la chimie aux yeux du public, des élèves et des professeurs des classes préparatoires de manière à améliorer le recrutement. L'effort doit également être fait du côté des grandes entreprises qui, quelquefois, boudent nos ingénieurs au profit de ceux venant d'Écoles plus prestigieuses, mais à mon avis, moins bien préparés aux tâches qu'on leur confie.

Il conviendrait de rééquilibrer l'importance des mathématiques dans notre enseignement aussi bien comme critère de sélection que comme base de formation dans les disciplines expérimentales. Soyons clairs, il ne s'agit nullement de diminuer les mérites et l'intérêt des mathématiques, mais de dénoncer ses excès dans notre enseignement secondaire et postbaccalauréat. Soyons conscients de ce qu'elles apportent de positif : la rigueur, l'abstraction, la généralisation et n'oublions pas que c'est l'outil indispensable de l'ingénieur. Mais exprimons nettement que la vie professionnelle de tous les jours s'établit sur des bases entièrement différentes de celles que nous enseignons la mathématique.

La période qui suit l'obtention du diplôme peut être mise à profit pour une initiation active et personnelle à la recherche pour ceux qui le désirent mais sans trop prolonger l'état d'étudiant des jeunes diplômés. Or, je note aujourd'hui, contrairement à ce que pouvait laisser supposer l'abaissement de la majorité à 18 ans, une tendance à prolonger l'état de dépendance des jeunes gens.



# Les relations Universités-Industries : vers une nouvelle alliance

Catherine Euvrard <sup>1</sup>

Dans la situation économique actuelle, l'industrie française, en général, et l'industrie chimique, en particulier, se trouvent confrontées à certaines difficultés. Cependant, une analyse de la situation montre que «...il n'y a pas de secteur condamné, il n'y a que des technologies dépassées». Aussi, la politique industrielle de la France, et cela s'applique bien sûr à la chimie, doit se fixer deux objectifs : moderniser les secteurs dits « traditionnels » en les ouvrant aux technologies de l'avenir, et développer des activités nouvelles. Pour atteindre ces objectifs, il faut tenir pleinement compte des principales cartes maîtresses dont le pays dispose. La qualité de l'appareil de recherche français en est une majeure. C'est pourquoi ce potentiel de matière grise doit être valorisé aussi largement que possible afin de profiter à l'ensemble de l'industrie.

« La France dispose de deux atouts essentiels, la qualité de sa recherche fondamentale et le dynamisme de ses entreprises. Un objectif essentiel doit donc être d'assurer un meilleur transfert vers notre industrie des connaissances acquises dans les laboratoires ». Cette affirmation de Laurent Fabius énonce clairement le problème. Il existe un trépied recherche-industrie-transfert sur lequel repose l'avenir économique de tout pays industrialisé. Les règles d'or de la réussite industrielle ne sont plus uniquement productivité, qualité, compétitivité, mais sont également recherche, innovation, transfert de technologies. A la suite d'une prise de conscience collective, le renforcement des forces issues du triangle de base industrie-recherche-transfert s'opère un peu plus chaque jour et l'alliance entre Université\* et Industrie est en pleine évolution. Le secteur de la chimie ne pourra en être que largement bénéficiaire.

**La chimie, un des grands secteurs de l'industrie française, menacée de déclassement**

Malgré un contexte actuel plutôt défavorable, la chimie française conserve une position très honorable parmi les grands secteurs industriels du pays. Si l'on considère les effectifs, le chiffre d'affaires hors taxes, les investissements, les exportations et le solde de la balance des paiements, excellents indicateurs de la vitalité d'une industrie, la chimie et les industries qui lui sont connexes (verre, parachimie, pharmacie, caoutchouc, matières plastiques) occupaient, en 1982, la première ou la deuxième place devant les autres secteurs industriels de pointe de la France. Avec 562 000 employés, un chiffre d'affaires hors taxes de 344 milliards de francs, 11 milliards d'investissements et un solde de la balance des paiements positif (10 milliards de francs), la chimie française est un secteur relativement prospère; situation due, en grande partie, à un effort de recherche et développement (R et D) conséquent. Toutefois, malgré des chiffres importants en valeur absolue (20 000 personnes et 8 milliards de francs en 1982), on est frappé de constater que les autres pays qui remporteraient les médailles si elles étaient attribuées (USA, Japon, RFA) concentrent sur la chimie des moyens de recherche plusieurs fois supérieurs. Par ailleurs, il existe en France un réel déséquilibre entre les dépenses réalisées en faveur de la recherche fondamentale (65 %) et celles consacrées à la recherche industrielle (35 %).

Une politique de concertation concrète entre recherches publique et industrielle s'impose pour permettre une mobilisation réelle des forces scientifiques du pays. L'union qui en résultera semble être une réponse pragmatique au problème posé par le retard de la recherche française en chimie par rapport à celle des pays concurrents. Elle apparaît également comme une solution efficace aux défis posés à l'industrie chimique nationale.



<sup>1</sup> Institut Scientifique Roussel, Tour Roussel Nobel, 92080 Paris-La Défense Cedex 3

\* Le terme d'Université est utilisé ici comme un mot générique signifiant à la fois Facultés, Grandes Écoles, Instituts, organismes publics de recherche...



## L'alliance entre tous les acteurs de la recherche : une nécessité nouvelle, comprise de tous

Si l'on se réfère à la distinction classique entre la recherche « fondamentale » ou « universitaire » et la recherche « appliquée » ou « industrielle » pour représenter respectivement l'Université et l'Industrie, les modalités du rapprochement entre ces deux mondes peuvent être représentées par deux surfaces distinctes à « relation variable » (figure). De l'ignorance totale qui amène les différents protagonistes à suivre des voies strictement parallèles, sans aucun contact, on peut évoluer jusqu'au recouvrement intégral, au grand risque d'une éclipse parfaite d'une entité par l'autre. Entre ces deux états extrêmes, il existe une situation de transition, mais non transitoire, qui se caractérise par une alliance partielle induisant un effet synergique, dont l'intensité est directement reliée à la surface et à la qualité de la zone de recouvrement. En effet, la fertilisation réciproque ne trouvera son plein épanouissement que si l'on a réussi à optimiser cette interface. Les efforts collectifs sont bien supérieurs à la somme des efforts engagés individuellement, à la seule condition qu'ils soient associés intelligemment !

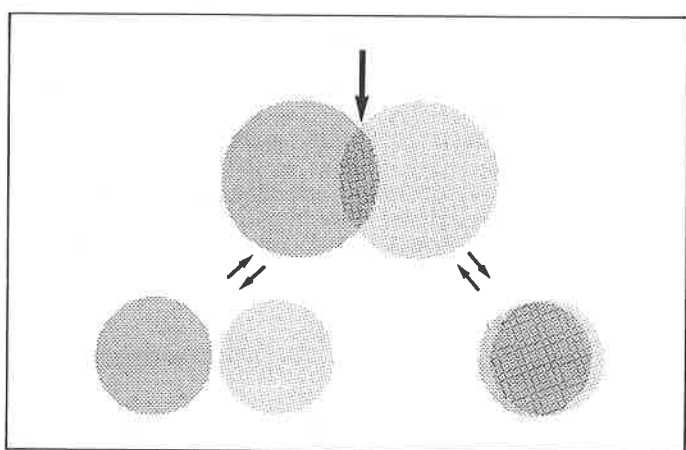


Figure. Zone optimale de recouvrement.

La définition et la structuration de cette zone d'échanges doivent être confiées aux responsables de la valorisation et des relations Universités-Industries, aussi bien du secteur public que du secteur privé. Mais, c'est la responsabilité des chercheurs d'être attentifs en permanence aux possibilités d'application de la connaissance et celle des industriels de les accueillir et de les mettre en pratique concrète.

Bien que les esprits fussent convaincus depuis de longues années de l'intérêt d'un dialogue actif entre les deux « camps », une spectaculaire avancée culturelle s'est opérée récemment en faveur de cette notion et un véritable changement d'état d'esprit s'est produit dans le monde de la recherche. La nécessité du décloisonnement et des échanges a été comprise par tous les partenaires. On assiste à une ouverture des frontières entre disciplines, entre catégories de personnels, entre secteurs d'activité. Les querelles entre partisans de la recherche privée et défenseurs de la recherche appliquée sont largement passées de mode. Cette dynamique, certes déjà amorcée au cours des années précédentes, a reçu une impulsion nouvelle grâce à deux événements majeurs. Le Colloque National Recherche et Technologie, réuni en janvier 1982, a officiellement reconnu le rôle essentiel que joue la recherche comme base du développement et de la modernisation de l'économie et de la société. La loi d'orientation et de programmation de juillet 1982 a assigné à la recherche publique l'objectif de valorisation et d'applications de ses résultats.

### Les relations Universités-Industries : une radioscopie rapide de leur nature

L'analyse de la nature des relations Universités-Industries permet

de constater qu'elles peuvent être établies selon deux modes, deux types, deux niveaux.

Les modes sont soit désintéressé, soit contractuel. Le premier découle de la responsabilité des industriels de contribuer à la recherche fondamentale, directement en y participant, ou indirectement en la finançant. Dans ce cas, les actions que l'industriel mettra en place n'auront pas pour finalité majeure, tout au moins à court ou moyen terme, l'application, et elles relèvent d'une certaine forme de mécénat scientifique. Le second, d'un tout autre ordre, correspond à des échanges effectivement paritaires. Celui-ci, de loin le plus important, est plus difficile à établir car il faut éviter à tout prix de tomber dans le piège d'une simple juxtaposition des moyens ou des hommes. Le but à atteindre est la véritable interpénétration; on doit, pour ce faire, trouver les conditions permettant de travailler l'un avec l'autre, dans le plus grand intérêt de chacun, et non pas l'un à côté de l'autre. « Une collaboration ne réussit que s'il y a mise en commun de compétences différentes et complémentaires, de sorte que chacun y trouve son compte », a affirmé Jean-Pierre Changeux.

Les relations peuvent faire appel à deux types d'échanges : échanges d'idées ou de technologies, qui ne présentent pas de difficultés majeures, et échanges d'individus, beaucoup moins faciles à mettre en place. En effet, la mobilité des chercheurs, en France, est quasiment nulle, parce que non souhaitée par les intéressés à cause d'une confusion entre carrière et métier de chercheur. On se heurte à un blocage culturel issu de l'existence de deux milieux sociologiques différents et cloisonnés, se connaissant mal et réciproquement méfiants. Des progrès sont à faire et l'effort actuel de valorisation devrait favoriser cette mobilité et contribuer à son développement. Toutefois, il faut d'emblée proscrire une modification des statuts qui aboutirait à une uniformisation de la profession de chercheur. Chaque groupe a sa personnalité propre, il est fondamental de la lui laisser.

Enfin, on peut distinguer plusieurs niveaux de relations : celles établies entre deux individualités spécifiques, et celles élargies délibérément à tout ou partie de la communauté scientifique nationale et internationale.

### 1984 : un premier bilan positif pour la recherche publique

Trois grands acteurs sont intervenus et ont participé à ce mouvement : les Pouvoirs publics, les grands organismes de recherche et les groupes industriels. La recherche étant devenue une priorité nationale pour la relance de l'industrie française, il incombait certes aux entreprises et aux organismes publics de recherche de veiller à son essor, mais il revenait aussi à l'Etat de contribuer à son développement par un ensemble d'actions d'incitations.

Une telle volonté a toujours été affirmée et mise en application par le passé. Mais, le changement d'environnement politique, économique et social a rendu possible le passage à une vitesse supérieure sous l'effet incontesté de l'apport d'une énergie nouvelle. La détermination des Pouvoirs publics s'est donc manifestée, en particulier par la création des programmes mobilisateurs destinés à rassembler les efforts de tous les partenaires (publics et privés). Leur but est notamment de rapprocher la recherche publique et la recherche industrielle afin de mieux valoriser la première et de favoriser le transfert des résultats de la recherche vers les applications, en regroupant sur chaque objectif les efforts de recherche fondamentale aussi bien que de recherche appliquée ou de développement technologique. Le Gouvernement a espéré créer ainsi des pôles d'excellence dans quelques secteurs de pointe. A leurs côtés, ont été mis en place des programmes finalisés prioritaires, moins ambitieux et mieux circonscrits. Pour participer à la formation des hommes, l'Association Nationale de la Recherche Technique a instauré les contrats CIFRE ou Conventions Industrielles de Formation par la Recherche. Il s'agit de bourses cofinancées par l'Etat et les industriels pour effectuer un travail de recherche choisi par l'entreprise, réalisé dans un laboratoire public de recherche ou dans l'entreprise sous le contrôle direct d'un

professeur ou d'un directeur de recherche d'un laboratoire public. Le nombre des contrats CIFRE est passé de 180, en 1983, à 360 en 1984. Cette décision fait partie des 10 mesures prises en faveur de la recherche industrielle au Conseil des Ministres du 22 février 1984. Comme autre décision, on peut citer le développement des actions de valorisation par les organismes publics et privés. Bien que déjà très dynamique au niveau du CNRS, de l'INSERM et de l'INRA, grâce à la mise en place de structures spécifiques, la politique de valorisation devrait être encore renforcée dans l'avenir.

Un travail considérable a été accompli par les organismes publics de recherche qui se sont tous fixé comme objectif majeur la valorisation des résultats acquis dans les laboratoires. Qu'il s'agisse de la Direction de la Valorisation et des Applications de la Recherche du CNRS (DVAR), de la Mission pour la valorisation économique et sociale de l'INSERM, de la Direction de l'information et de la valorisation de l'INRA ou bien des services de liaison mis en place par les Universités, désormais l'universitaire et l'industriel trouvent un interlocuteur avisé, efficace et attentif. Par exemple, « la DVAR a été créée pour favoriser le passage de la théorie à l'application, du laboratoire à l'usine, du concept au produit », dit Jean-Jacques Duby, son directeur. Le CNRS se positionnant comme un atout pour l'industrie, les objectifs de la DVAR sont d'aider son organisme de tutelle à devenir le partenaire des industriels dans le développement économique, de favoriser le transfert dans l'industrie d'un résultat de laboratoire, d'aider l'industriel par la recherche fondamentale à résoudre des problèmes technologiques, et de contribuer aux progrès technologiques grâce à la recherche fondamentale. La DVAR possède à la fois une organisation centralisée et régionale, grâce aux « chargés de mission industrie » (CMI) présents dans chaque région, au service des universitaires et des industriels. Les actions de coopérations proposées sont multiples : accord de recherche, licence d'exploitation, activité de consultant, échanges de personnels, création de groupement scientifique, etc.

Le bilan de ces actions est largement positif puisque tous les indicateurs témoignant du souci de valorisation du CNRS sont en progression significative. Toutefois, il reste beaucoup à faire puisque 64 % des laboratoires n'ont pas de contrats avec l'industrie, le nombre de brevets pris par des chercheurs du CNRS est inférieur à 100 et 75 % des unités n'ont pris aucun brevet depuis 5 ans.

Les autres structures de valorisation n'ont rien à envier à celle du CNRS quant à l'efficacité. Ainsi, la mission économique de l'INSERM, animée par Francine Belaisch et dirigée par Marie-Christine Candellé, met à la disposition des chercheurs de l'INSERM et des industriels de nombreux moyens pour assurer des liaisons optimales entre eux. Cette structure offre une assistance pour valoriser les découvertes, transmettre les informations, favoriser la mobilité du personnel, et propose son aide pour l'organisation des coopérations de recherche et faciliter le transfert des connaissances et des résultats. L'INSERM participera, sans aucun doute, à la relance de l'industrie pharmaceutique française, branche connexe du secteur chimique, également menacée de déclin. Si l'on ne fait pas l'effort scientifique et technologique nécessaire, en maîtrisant plus astucieusement les stratégies et en améliorant les structures de la recherche, l'industrie pharmaceutique nationale perdra sa position dans le peloton de tête des grands pays créateurs et producteurs de médicaments.

### La participation des industriels à ce rapprochement

Face à ce vaste mouvement, les industriels, premiers bénéficiaires, ont réagi très favorablement. Eux aussi ont compris la nécessité encore plus impérieuse de ce rapprochement en y participant largement. Le comportement du Groupe Roussel-Uclaf, groupe industriel concerné par les problèmes posés par la chimie fine et la pharmacie, en est une des illustrations. Il est intéressant de rappeler que le besoin de relations étroites avec le monde universitaire avait été perçu depuis longtemps. En effet, sous l'impulsion de Jean Mathieu, véritable pionnier du rapprochement Universités-Industries, était créée, il y a plus de 15 ans, une Direction des

Relations scientifiques extérieures. Récemment, sous la pression des événements, et surtout grâce à l'engagement personnel d'Édouard Sakiz et à sa foi dans la puissance d'une telle union, l'Institut Scientifique Roussel (ISR) a vu le jour. Il s'agit d'une entité indépendante qui a pour rôle la gestion et la coordination de toutes les actions destinées à rapprocher les chercheurs du Groupe Roussel-Uclaf de l'Université. L'ISR a également pour mission de donner un nouvel essor aux relations précédemment établies, d'élargir les ouvertures actuelles et d'instaurer des échanges encore inédits. Les actions mises en place par le Groupe Roussel-Uclaf peuvent être classées sous diverses rubriques :

1. Soutien à la recherche fondamentale avec l'octroi de bourses (bourses d'études Roussel) qui apportent une aide financière à de jeunes étudiants préparant un doctorat, et l'attribution de prix, le Prix Roussel destiné à récompenser des travaux fondamentaux réalisés dans le vaste domaine des stéroïdes et le Roussel Award for Cardiology décerné à un chercheur s'étant illustré par ses travaux en « cardiologie moléculaire et cellulaire ». Ce nouveau prix témoigne de la volonté d'ouverture vers d'autres disciplines.

2. Coopération avec des équipes universitaires grâce aux accords de recherche, d'une part, et aux contrats de consultants, d'autre part. Les accords de recherche sont d'un intérêt majeur pour les industriels car ils permettent d'avoir accès aux équipes les plus performantes, sans perte de temps, parfois dans des domaines nouveaux, évitant ainsi la confrontation avec des résistances internes. Mais une collaboration ne sera efficace que si un certain nombre de conditions sont respectées : définition précise de l'objectif et du programme, intérêt et « faisabilité » du projet, répartition des tâches en fonction des compétences respectives avec une définition claire des responsabilités, évaluation du coût du projet, fixation d'un délai, mise en place d'une communication régulière et d'un échange bilatéral d'informations, réorientation du programme si nécessaire, répartition équitable des résultats scientifiques et économiques issus de la collaboration. Quant aux consultants, il serait regrettable de priver l'industrie de la compétence et du savoir-faire des experts universitaires.

3. Promotion de l'information scientifique. Étant donné l'importance de la communication en recherche, l'industriel a le devoir de favoriser les échanges d'information au sein de la communauté scientifique. L'ISR organise des conférences hebdomadaires, des réunions scientifiques internationales (Tables rondes, symposiums pharmaco-cliniques), participe à l'édition d'ouvrages et subventionne l'organisation de congrès.

4. Formation à la recherche industrielle. La recherche est une affaire de professionnel, et une formation acquise dans des laboratoires de recherche industriels ne peut être que largement profitable aux étudiants, quel qu'en soit le niveau (BTS, IUT, maîtrise, ingénieur, pharmacien, DEA, doctorat). Plus de 100 stagiaires sont accueillis annuellement au sein de la Division scientifique.

5. Transfert de compétences et de technologies. Tout doit être fait pour assurer les échanges d'idées et de technologies, mais encore plus les échanges de chercheurs. Conscients de l'intérêt de la confrontation quotidienne entre chercheurs universitaires et industriels, Pierre Papon, Directeur général du CNRS, et Édouard Sakiz, Président du Directoire du Groupe Roussel-Uclaf, ont eu l'initiative de la création d'une unité mixte de recherche entre le CNRS et Roussel-Uclaf. Conçue d'une manière originale, cette « première » devrait faire école et servir d'exemple.

6. Valorisation des découvertes universitaires. Tout dossier pouvant déboucher sur une application industrielle est examiné par l'ISR et orienté vers le partenaire le plus favorable à son développement.

Il est bien évident que les autres groupes industriels français sont également très impliqués dans le rapprochement avec les universitaires et que c'est la coïncidence entre le désir commun de mieux réussir ensemble qui assurera le succès de cette entreprise nouvelle.

## Des perspectives d'avenir

De grands progrès ont été réalisés, les mentalités ont changé et cependant la situation peut être encore améliorée. A ce titre, il serait intéressant de se tourner vers ceux qui ont mieux réussi que la France sur le plan économique, le Japon et les États-Unis. Bien que les échanges entre les différents acteurs de la recherche ne soient pas aussi développés qu'on le croit en général au Japon, une des forces du système japonais est représentée par les grands programmes nationaux de R et D qui associent industriels et instituts de recherche. Pilotés par le MITI (Ministère du Commerce International et de l'Industrie) et par l'Agence des Sciences et des Techniques, ces programmes sont d'une remarquable efficacité et permettent de combler les insuffisances de la recherche locale. Récemment, dans le but de faciliter le transfert des compétences, le MITI a élaboré le concept de technopole. Ce concept prévoit la juxtaposition et l'interaction dans une même région des trois pôles industriel, universitaire et urbain, dans le but de créer des interfaces entre les différents acteurs de la R et D et du secteur productif. Beaucoup d'enseignement pourrait donc en être retiré, surtout si l'on ose reconnaître la partielle réussite des programmes mobilisateurs français ! Les États-Unis, quant à eux, outre la légendaire mobilité de ceux qui ont choisi le métier de chercheur sur laquelle il serait instructif de réfléchir, se caractérisent par un réseau extrêmement dense de contacts, à tel point que l'American Chemical Society organise, dans le cadre de ses activités, des symposiums sur ce thème, d'où fut issu d'ailleurs, en 1979, le « Council for Chemical Research ». Ce Comité, qui rassemble plus de 150 universités américaines et une cinquantaine d'industriels de la chimie, a pour but d'assurer une coopération réelle entre les deux camps, trouver des fonds pour financer la recherche fondamentale en chimie, veiller à la qualité de l'enseignement et faire en sorte que la vitalité de l'industrie chimique nationale demeure. Ce Comité n'a pas seulement un rôle consultatif, il apparaît comme un organe interventionniste puissant. Un autre fait beaucoup plus marquant est constitué par les grands accords de recherche passés entre des firmes comptant parmi les plus importantes (Hoechst AG, Monsanto, Johnson and Johnson, Du Pont de Nemours, Philips Petroleum, Elf, etc.) et des universités ou instituts prestigieux (Massachusetts General Hospital, Harvard University, Scripps Foundation, Harvard Medical School, Salk Institute, Stanford University, Berkeley, etc.). Leur financement dépasse des dizaines de millions de dollars et leur durée atteint souvent la décennie ! Voir grand et loin, pourquoi pas ?

La chimie française a en mains tous les atouts nécessaires pour conserver et voire même améliorer sa position. Mais ceci à la seule condition de ne pas se laisser bercer par des succès anciens qui pourraient devenir très vite périmés. Une politique dynamique doit être suivie par tous, et cela doit être fait d'une manière concertée, entre tous les acteurs concernés par la recherche et le développement. Du concept au produit, et du laboratoire à l'usine, il y a nécessairement place pour une zone de coïncidence entre chercheurs et industriels. Une avancée remarquable a été réalisée ces derniers temps. Mais seul l'engagement de chacun assurera la concrétisation des efforts faits tant par les Pouvoirs publics que par les responsables de la recherche privée ou publique en faveur de ce rapprochement. La satisfaction suprême du chercheur n'est atteinte que s'il ressent son œuvre comme utile, et c'est en cela que les applications de la science prennent le pas sur l'avancée des connaissances théoriques.

**Remerciements :** L'auteur remercie très sincèrement Évelyne Boukraa, Jean-Pierre Darras et Janine Papon pour leur aide efficace dans la préparation de cette conférence.

## Bibliographie

- « Les chiffres clés industrie », Édition 1984, Ministère de l'Industrie et de la Recherche, Dunod.
- « Université et industrie pharmaceutique : l'heure du dialogue et des échanges », Catherine Euvrard, Thèse de diplôme d'État de Docteur en pharmacie, mars 1984.
- « Industrial-Academic Interfacing », 184th Meeting of the ACS, Kansas City, Missouri, septembre 1982, Runser Éd. 1984.
- « Japon : la liaison recherche-industrie », Jean-François Mariani, MOCI n° 60026, mars 1984.
- « La valorisation de la recherche », Jean-Jacques Duby, *Le Courrier du CNRS*, juin 1983, n° 51.
- « Recherche et Technologie », Actes du Colloque National 13-16 janvier 1982, Ministère de la Recherche et de la Technologie, La Documentation Française.
- « Chercheurs et industriels, comment mieux réussir ensemble », Colloque de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 17-18 mars 1982.

# TABLE RONDE

*L'après-midi du mercredi 19 septembre 1984 a été consacré à un débat sur l'évolution des méthodes et du contenu de l'enseignement de la chimie, son adaptation aux besoins de la formation personnelle et à la demande de l'Industrie. Ce débat a été l'occasion d'un échange de vues large et animé entre industriels, enseignants et étudiants.*

Présidé par M. le Professeur Paul Arnaud, Président de la Division Enseignement de la S.F.C., le panel était composé de MM. :

- Durupt : Secrétaire général de l'Union des Physiciens,
- Cellier : Vice-Président de l'Union des Professeurs de Spéciales,
- Montel : École Normale Supérieure de l'Enseignement Technique,
- Desarose : Société Michelin,
- Barbouteau : Elf-Aquitaine,
- Bury : Inspecteur général de l'Enseignement secondaire.

Ainsi, les conditions actuelles dans lesquelles se déroule l'enseignement de la chimie ne sont pas faites pour redresser son image de marque auprès des jeunes ni pour développer l'intérêt et attirer vers ces professions les meilleurs élèves.

Il y a là véritablement un cercle vicieux qu'il faut essayer de rompre, un enchaînement de situations néfaste pour lequel il est difficile de dire où sont les causes, où sont les conséquences. Sans négliger tous les autres moyens possibles, il est clair qu'il y a pour nous autres enseignants un devoir de tout tenter pour sortir de cette impasse.

## Exposé introductif de M. P. Arnaud

On dit volontiers que la chimie est en difficulté. Ce faisant, on ne fait pas allusion à d'éventuelles difficultés économiques, même si celles-ci ont pu exister, mais on se réfère à la mauvaise situation dans laquelle se trouve la chimie quant à son image dans les esprits, dans l'opinion publique et quant à la représentation qu'en donnent les médias, représentation alimentée, il faut bien le reconnaître, par un certain nombre d'incidents, voire d'accidents, éminemment regrettables. Il semblerait ainsi que tout ce qui est chimique doit être considéré comme mauvais.

Un élève de 6<sup>e</sup> à qui l'on demandait : « Est-ce qu'il y a des atomes dans le pain ? » n'a t-il pas répondu : « sûrement, maintenant tout est chimique » !

Nous autres chimistes sommes évidemment bien convaincus que l'opinion publique est partielle, injuste, ingrate même à l'égard de la chimie. Nous savons bien, cependant, quelle est la place que la chimie occupe dans le monde moderne dans tous les aspects de notre vie et il sera bien évidemment inutile de s'étendre maintenant sur ce thème, non plus que sur celui de l'importance économique auquel il a été fait allusion par ailleurs.

Quoi qu'il en soit, même si cette situation n'est pas justifiée, le mal n'en est pas moins profond. Je pense à ce concours de dessins d'enfants que nous avons organisé à Rennes à l'occasion d'une Assemblée annuelle de la Société Chimique de France : on leur avait demandé d'illustrer par un dessin ce que représentait pour eux la chimie et il était véritablement impressionnant de voir dans quelle proportion ces dessins ne représentaient que mort, destruction, mal, explosion, etc. On ne pouvait ici reprocher leur partialité à ces enfants puisqu'ils ne faisaient que refléter ce qu'ils avaient vu ou entendu par ailleurs.

Cette crise d'identité de la chimie s'alimente à une information erronée, incomplète, déformée, voire même partisane. On pourrait parler d'une véritable désinformation du public, au sens le plus large.

Cette situation est d'autant plus inquiétante qu'elle a des répercussions sur l'enseignement de la chimie où l'on observe pour le moins un certain désintérêt à l'égard de cette discipline dont l'enseignement est notoirement déclassé par rapport à celui de la physique par exemple.

Pour analyser la situation de l'enseignement de la chimie, on peut distinguer, de façon schématique, deux problématiques différentes :

- la première serait celle de la formation des futures chimistes, à tous les niveaux, du C.A.P. jusqu'à celui de l'ingénieur. Il s'agit donc d'une formation qui sera donnée en principe à des étudiants chez qui une vocation existe déjà, plus ou moins affirmée. Dans ce cas, les objectifs de formation sont relativement clairs : le problème essentiel est celui de l'adéquation permanente de l'enseignement aux besoins réels de la société. Pour ce faire, il est en particulier nécessaire de tenir compte du fait qu'un nombre de plus en plus important de chimistes exercent leur activité hors des industries chimiques. Pour être efficace, cela suppose donc un dialogue permanent entre les formateurs et les « industriels » et ce sera un des aspects essentiels de notre rencontre de cet après-midi.

Pour conclure ce premier point, je me permettrai une remarque personnelle, qui sera peut-être discutée tout à l'heure : pour moi, l'appareil actuel de formation me semble relativement bon, bien que peut-être un peu trop théorique parfois, mais en tout cas il ne me semble pas que ce soit là qu'il faille introduire des changements en premier lieu. Il me semble qu'il faut simplement veiller à conserver à cet appareil sa souplesse, son ouverture et son adaptabilité.

- la seconde problématique concerne l'enseignement aux élèves que j'appellerai « non orientés » soit parce que, selon toute vraisemblance, ils n'exerceront jamais au cours de leur vie une profession de la chimie, soit que leur vocation ne se soit pas encore dessinée. Sont concernés ici essentiellement les enseignements dans les collèges, les lycées classiques et même le 1<sup>er</sup> cycle universitaire. A mon sens, l'enseignement devrait ici servir deux finalités distinctes dont le problème est de savoir dans quelle mesure elles sont compatibles :

- contribuer à former, au sens le plus plein du terme, l'esprit, le jugement, la personnalité des non-futurs chimistes ; contribuer ainsi à leur faire acquérir une véritable culture scientifique et les préparer ainsi à leur vraie vie de citoyens adultes.

- Le rôle de cet enseignement devrait être, par ailleurs, d'exercer un véritable attrait sur, je dirais, une proportion convenable des meilleurs esprits afin que ceux-ci s'orientent ensuite vers les carrières de la chimie, qu'il s'agisse aussi bien d'activités de recherche que d'activités productives.

Dans cette double optique, de nombreuses questions peuvent être



mises au débat : quelle est l'originalité, la spécificité de la chimie en tant que discipline générale formatrice de l'esprit; pourquoi l'affirmons-nous; à travers quels objectifs particuliers cette double finalité peut-elle se définir de façon opératoire; quels sont les contenus d'enseignement à retenir; quel équilibre faut-il établir entre l'enseignement des faits et celui des idées; quelles méthodes didactiques doivent-elles être mises en œuvre; comment résoudre les problèmes d'acquisition des connaissances pratiques et des concepts posés par la chimie, etc.

Je sais bien que l'on fait souvent allusion aux problèmes des moyens matériels. Ceci me semble souvent un alibi, néanmoins il est vrai que lorsqu'un collègue ne dispose que de 2 F par élève pour l'enseignement scientifique, on peut se poser des questions.

Il ne faut pas non plus oublier que tout passe d'abord par les enseignants et qu'il faudrait peut-être d'abord commencer par veiller à les sensibiliser eux-mêmes, leur assurer une information convenable et veiller à leur formation initiale et continue.

A ce sujet, je dois rappeler que le Ministère de l'Éducation Nationale a mis en place un certain nombre de Commissions permanentes de réflexion sur les programmes de l'enseignement secondaire. On trouve, d'une part, des Commissions horizontales qui examinent la cohérence entre les enseignements des différentes disciplines à un niveau donné et, d'autre part, des Commissions verticales qui examinent, au contraire, la cohérence de l'enseignement d'une même discipline depuis le début de la scolarité jusqu'en Terminale. La Commission verticale des sciences physiques a été créée un peu plus tardivement que les autres. Elle fonctionne depuis juin dernier sous la Présidence de M. Guignier et a débuté ses travaux par une réflexion plus particulièrement appliquée aux problèmes que pose la classe de Seconde.

Je propose que le débat qui va suivre s'articule autour de deux thèmes successifs : ceux du pourquoi et du comment :

- Pourquoi et pour qui enseigne-t-on la chimie, quelle est sa place, son rôle dans la vie du citoyen, quelles sont les attentes individuelles et collectives dans ce domaine; quelle est la réalité des emplois offerts, etc ?

- Comment enseigner la chimie ? quels sont les obstacles rencontrés, les problèmes à résoudre, de pédagogie, de moyens; les initiatives à prendre, etc. ?

## Le débat

*Plutôt que de faire des exposés séparés et préalables, les participants à la Table ronde sont intervenus directement pour répondre aux questions qui ont été soulevées au cours du débat qui a été immédiatement ouvert après l'exposé du Professeur Arnaud. A quelques remises en ordre près, pour la cohérence des deux thèmes choisis, les interventions ont été rapportées ici dans l'ordre même d'une discussion qui a été parfois fort vive et animée.*

### M. Viovy

Pour redorer le blason de la chimie, je crois que deux éléments sont fondamentaux : tout d'abord une motivation précoce des jeunes à l'école, ensuite une information du grand public. Il faut insister sur le fait que la chimie doit être enseignée très tôt, bien avant la 6<sup>e</sup> où on ne fait que commencer les choses aujourd'hui. Il est nécessaire que l'enfant soit confronté, dès son plus jeune âge, aux problèmes de la chimie. C'est, en effet, une science fondamentale qui a pour moi l'avantage de relier l'expérience manuelle à des modèles accessibles relativement tôt. Nous devons donc faire un effort dans ce sens et privilégier d'abord l'aspect expérimental de cet enseignement avant d'aborder ensuite son aspect intellectuel.





En ce qui concerne le second point, celui de la formation et de l'information des adultes, loin d'y être étranger, je crois que les enseignants ont ici encore un rôle capital à jouer et une responsabilité à ne pas éluder.

**M. Morin** (ancien Président de la Division Enseignement de la Société Chimique de France).

C'est Chaptal qui a dit : « il n'y a pas de meilleure science pour l'éducation du citoyen que la chimie ». Ce chimiste du siècle dernier qui fut, à la fois, un enseignant et un industriel faisait déjà, par ailleurs, des remarques fort intéressantes sur l'intervention de l'Etat dans la recherche fondamentale et appliquée.

Je rejoins ce que viens de dire mon ami Viovy et j'insiste pour dire que la chimie doit être enseignée très tôt, peut-être pas dès la maternelle, mais en tout cas certainement dès le primaire.

La chimie est une discipline frontière ou plus exactement elle se trouve en relation perpétuelle avec les autres sciences, diffusant ses concepts et ses résultats dans toutes les activités. C'est la raison pour laquelle il faut veiller à ce que cet enseignement ne soit pas séparé, déconnecté des autres.

**M. Beaufils**

L'enseignement de la chimie me semble particulièrement nécessaire pour éviter un dévoiement caractérisé de notre enseignement qui laisse croire aux jeunes que l'on est scientifique lorsque l'on procède par raisonnements déductif et logique, alors que la chimie procède par raisonnement analogique qui part de l'expérience. On prive ainsi la science française de centaines de jeunes qui sont doués pour la science et pas forcément doués pour les mathématiques abstraites, les raisonnements logiques.

Il est nécessaire de rééquilibrer très tôt notre enseignement sur la voie analogique, intuitive et la logique concrète par rapport à la voie de la pure logique abstraite et déductive. C'est vital; à l'heure actuelle, nous connaissons un abus considérable, une espèce de terrorisme intellectuel des mathématiques dans la science française. C'est pour ça que l'on a aussi peu de Prix Nobel !

**M. Desarose (Michelin)**

Pour illustrer le thème « pourquoi » je voudrais apporter ici le témoignage d'un industriel qui reçoit des jeunes à l'embauche. Je distinguerai deux cas différents :

- Les jeunes au niveau bac technique tout d'abord : lorsqu'on leur propose trois options de travail : physique, informatique, chimie, pratiquement aucun ne choisit la troisième. Raison invoquée : « la chimie, c'est apprendre des formules par cœur »...

- A un autre niveau, nous recevons de jeunes ingénieurs chimistes au sortir de l'école et je leur pose cette question : « la chimie, pour vous, qu'est-ce que c'est ? »

Réponse inévitable : « la chimie est une science de connaissance de la matière et des mécanismes d'échanges. » Seulement 2 % des jeunes interrogés évoquent le fait que la chimie soit une science « créatrice » de matière. Ces jeunes gens sont pourtant informés et, néanmoins, ils n'ont pas la notion de la nécessité de créer.

Je voudrais ajouter maintenant un mot concernant les industries de la transformation que je représente. D'une manière générale, les gens pensent toujours à la grande industrie chimique et l'on oublie trop les activités de transformation en aval, activités dans lesquelles on trouve également la création, la création de produits qui nécessite une grande connaissance des matières premières pour les combiner, les assembler, les formuler pour aboutir à des produits de consommation finale qui doivent posséder tout un ensemble de propriétés : résistance à l'oxydation, à la chaleur, aux contraintes mécaniques, etc.



## Le chant du styrène

Raymond Queneau

*C'est en 1956 qu'a été mise en route, à Mazingarbe, la première unité française de styrène. En ce temps-là, éthylène et benzène provenaient exclusivement du gaz de four à coke. A l'occasion de cette réalisation, un film documentaire avait été édité : Le chant du styrène. Le réalisateur, Alain Resnais, en avait demandé le commentaire à Raymond Queneau. Le voici. Il est toujours d'actualité.*

O temps suspends ton bol ! ô matière plastique  
D'où viens-tu ? Qui es-tu ? Et qu'est-ce qui explique  
Tes rares qualités ? De quoi es-tu donc faite ?  
Quelle est ton origine,

...En partant d'un objet  
Retrouvons ses aïeux : qu'à l'envers se déroule  
Son histoire exemplaire. Voici d'abord le moule.  
Incluant la matrice, être mystérieux  
Il engendre le bol ou bien... tout ce qu'on veut.  
Mais le moule est lui-même inclus dans une presse  
Qui injecte la pâte et conforme la pièce,  
Et qui présente donc le très grand avantage  
D'avoir l'objet fini sans autre façonnage.  
Le moule coûte cher, c'est un inconvénient,  
Mais il peut resservir sur d'autres continents.

Le fromage sous vide est une autre façon  
D'obtenir des objets par simple aspiration.  
A l'étape antérieure, adroitement rangé,  
Le matériau tiédi est en plaques extrudé.

Pour entrer dans la buse il fallait le piston  
Et le manchon chauffant ou le chauffant manchon  
Auquel on fournissait... Quoi ? Le polystyrène,  
Vivace et turbulent, qui se hâte et s'égrène.  
Et l'essaim granulé sur le tamis vibrant  
Fourmillait, tout heureux, d'un si beau colorant !

Avant d'être granule on avait été jonc,  
Joncs de toutes couleurs, teintes, nuances, tons.  
Ces joncs avaient été, suivant une filière,  
Un boudin que sans fin une vis agglomère,  
Ce qui donnait lieu à l'agglutination  
Des perles colorées de toutes les façons,  
Et colorées comment ? Là devient homogène  
Le pigment qu'on mélange à du polystyrène.

Mais avant il fallut que le produit séchât  
Et rotativement le produit trébuchât.  
C'est alors que naquit notre polystyrène,  
Polymère produit du plus simple styrène.

Polymérisation, ce mot chacun le sait  
Désigne l'obtention d'un complexe élevé  
De poids moléculaire. Mais dans un autoclave,  
Machine élémentaire à la panse concave,  
Les molécules donc, s'accrochant, se liant,

En perles se formaient. Oui, mais auparavant  
Le styrène n'était qu'un liquide incolore,  
Quelque peu explosif, et non pas inodore,  
Et, regardez-le bien, c'est la seule occasion  
Pour vous d'apercevoir le liquide en question.

Le styrène est produit en grande quantité  
A partir de l'éthylbenzène surchauffé.  
Faut un catalyseur, comme cela se nomme,  
D'oxyde ou bien de zinc, ou bien de magnésium.

Le styrène autrefois s'extrayait du benjoin  
Provenant du styrax, arbuste indonésien.

De tuyau en tuyau ainsi nous remontons  
A travers le désert des canalisations  
Vers les produits premiers, vers la matière abstraite  
Qui circulait sans fin, effective et secrète.  
On lave et on distille, et puis on redistille  
Et ce ne sont pas là exercices de style :  
L'éthyl-benzène peut et doit même éclater  
Si la température atteint certains degrés.

Il faut se demander maintenant d'où proviennent  
Ces produits essentiels, éthylène et benzène.  
Ils s'extraient du pétrole, un liquide magique  
Qu'on trouve de Bordeaux jusqu'au cœur de l'Afrique.  
Ils s'extraient du pétrole et aussi du charbon,  
Pour faire l'un et l'autre, et l'autre et l'un sont bons !  
Se transformant en gaz, le charbon se combure  
Et donne alors naissance à ces hydrocarbures.

On pourrait repartir sur ces nouvelles pistes  
Et rechercher pourquoi et l'un, et l'autre, existent.  
Le pétrole vient-il de masses de poissons ?  
On ne le sait pas trop, ni d'où vient le charbon.  
Le pétrole vient-il du plancton en gésine ?  
Questions controversées, obscures origines...

Et pétrole et charbon s'en allaient en fumée  
Quand le chimiste vint, qui eut l'heureuse idée  
De rendre ces nuées solides et d'en faire  
D'innombrables objets aux buts utilitaires.  
En matériaux nouveaux ces obscurs résidus  
Sont ainsi transformés. Il en est d'inconnus  
Qui attendent un travail similaire  
Pour faire le sujet d'autres documentaires.

Pour terminer, je voudrais également dire qu'au niveau production, on ne peut se permettre d'avoir des ingénieurs uniquement spécialisés en électronique, en électricité, en chimie. Cette façon de faire serait trop coûteuse pour aller à une production qui serait à la fois de qualité et au moindre prix. Il faut au contraire que l'on dispose ici d'ingénieurs qui aient une connaissance globale satisfaisante de toutes les disciplines.

#### M. Barbouteau (Elf-Aquitaine)

Je remarque depuis quelques années un glissement que je qualifierai de dangereux : on nie de plus en plus, ou on essaie de diminuer l'importance des mathématiques dans la formation de l'ingénieur, qu'il soit chimiste ou pas. Je puis vous apporter ici le témoignage de notre entreprise qui envoie un grand nombre de ses ingénieurs à l'étranger : par expérience, je peux dire que la renommée d'un ingénieur est la plupart du temps liée à son niveau mathématique et, de ce point de vue, je considère que la façon d'appréhender les problèmes par les ingénieurs français est inégalable.

#### M. Viovy

Permettez-moi de répondre tout de suite à M. Barbouteau sur ce point qui me paraît extrêmement important. On a toujours l'impression lorsque l'on défend sa discipline que c'est, dans une certaine mesure, au détriment des autres. Nous nous trouvons en fait devant le problème suivant : la capacité d'acquisition du jeune ingénieur est nécessairement limitée face aux acquisitions générales de la science qui, elles, augmentent constamment. De ce phénomène, il découle une double exigence : d'une part, il est nécessaire dans l'enseignement de s'en tenir autant que possible aux connaissances essentielles, de base, comme on l'a dit ce matin et, par ailleurs, il faut maintenir un esprit d'ouverture. J'entends par là qu'en abordant des problèmes interdisciplinaires, on peut espérer résoudre les difficultés soulevées par les problèmes de spécialisation excessive.

A titre d'exemple je voudrais dire que l'on critique beaucoup la mécanique quantique (qui vient d'être supprimée des programmes des classes préparatoires) et cependant il me semble possible de faire de la mécanique quantique sans calculs mathématiques fastidieux. Nous avons l'expérience qu'il est tout à fait possible de faire appel à elle pour faire comprendre certains mécanismes chimiques à nos élèves.

Je voudrais, enfin, dire en réponse à ce qu'a dit M. Beaufis tout à l'heure qu'au niveau de l'enfant, il ne faut jamais négliger l'interaction entre le travail expérimental et l'acquisition des modèles. Développer l'aspect expérimental (ludique) n'est pas suffisant même si c'est intéressant pour développer l'aspect « savoir-faire ». Les modèles chimiques sont complexes peut être, mais pas autant que certains modèles biologiques. Moyennant quelques efforts, on peut très bien passer progressivement de l'activité expérimentale à une activité plus ordonnée avec un esprit de créativité.

#### M. Pentenero

Dire que la chimie est indispensable pour exercer son devoir de citoyen dans un pays démocratique, cela signifie des choses très simples : en particulier que les gens soient capables de faire la différence entre CO et CO<sub>2</sub>, qu'on ne considère pas que le citron et la vitamine C sont bons, l'acide ascorbique et l'acide citrique mauvais. C'est à ce niveau là que se situe le travail en profondeur que nous devons faire.

En défendant la chimie, nous ne défendons pas seulement notre « boutique » mais la « boutique » de tout le monde.

#### M. Montel

Je voudrais encore souligner que la perception que l'opinion publique a de telle ou telle activité se retrouve dans le comportement de ses élus, des assemblées et finalement du

Gouvernement. La défense économique du pays se trouve ainsi conditionnée, dans l'esprit des décideurs, par la perception initiale qui s'en est établie dans l'opinion publique. C'est pourquoi en définitive l'enseignement a, de ce point de vue, une dimension économique fondamentale. C'est à mes yeux une condition de survie pour notre pays en tant que nation industrialisée.

#### Un enseignant du secondaire

Je voudrais attirer l'attention sur l'importance que l'enseignement de la chimie peut revêtir dans les classes littéraires. Il me semble fondamental de ne pas donner une mauvaise image de la chimie et également de la physique à des élèves de 1<sup>re</sup> A ou de 1<sup>re</sup> B qui ne feront plus jamais de chimie dans la suite de leurs études. Or, c'est chez eux que nous trouverons les décideurs en général.

#### Une enseignante

Je voudrais dire ici quelques mots concernant la beauté de la chimie ; lorsqu'on présente aux élèves un appareil de distillation en verre et que l'opération se déroule sous leurs yeux, je puis vous assurer qu'il y a de l'ambiance dans la classe et je crois que ceci correspond à un besoin profond qui a toujours été ressenti par l'humanité, depuis le temps de l'alchimie, de l'élixir de longue vie ou de la pierre philosophale. Je pense qu'il n'est pas superflu de rechercher de belles expériences si l'on veut avoir prise sur les élèves.

#### M. Viovy

Je suis tout à fait d'accord avec ce qui vient d'être dit et je voudrais souligner combien, au niveau des enfants de 6<sup>e</sup>, la chimie est susceptible de les passionner si on la leur présente sous un aspect qui n'est pas seulement scientifique, voire théorique, mais également je n'oserais pas dire spectaculaire mais véritablement poétique.

Ceci me ramène à ce que je disais tout à l'heure, à savoir qu'il est véritablement nécessaire de trouver une approche pluridisciplinaire, afin que les enfants soient véritablement pris dès leur entrée en 6<sup>e</sup> et que les professeurs ne soient pas classés en chimie et en physique mais par « thèmes ». Il est important aussi à mes yeux, quel que soit le programme concerné, que les maîtres s'attachent à ce que les exemples qui sont donnés dans leur enseignement collent véritablement à la réalité, afin que, de cette façon, les enfants adhèrent eux-mêmes complètement à cette discipline, sans les couper naturellement du raisonnement intellectuel.

En somme, il faut conduire de pair la manipulation qui est un objectif de savoir-faire avec l'objectif de connaissance que l'on construit progressivement en parallèle.

#### M. Chaisaux (École de Chimie de Mulhouse)

Je voudrais rejoindre ce qu'a dit M. Montel concernant l'importance d'une culture scientifique dans la société française. Pour vous montrer à quel point les étudiants peuvent être parfois dépourvus de culture scientifique, je citerai le cas d'un garçon qui avait une maîtrise de chimie et à qui nous avons demandé quel était le mécanisme d'une montre à quartz et qu'est-ce qu'étaient exactement les cristaux liquides ? L'étudiant n'a pu nous donner la moindre réponse à ces deux questions : « ce n'était pas de la chimie ».

**Quelqu'un dans la salle :** Ce n'était pas au programme !

X...

Il y a une tendance constante dans notre pays à vouloir classer les disciplines en plus ou moins nobles et il va de soi que la chimie ne se situe pas très haut dans cette échelle. Ceci conduit souvent nos ingénieurs à pondre des équations énormes sans toujours bien



garder en vue l'objectif pratique que l'on vise et cela me fait penser à ce que l'on dit du Concorde : « Nous n'arrivons pas à le vendre mais tout le monde nous l'envie ».

X...

Moi, je fais de la chimie quantique et je constate que beaucoup de gens ne parlent plus que de tenseurs d'ordre 0, d'ordre 1, d'ordre 2, au lieu de parler simplement de nombre, de vecteur ou de matrice. Quelle économie de langage !  
Eh bien ces mathématiques là, moi je ne marche pas !

**M. Gaucher** (étudiant de chimie)

Je voudrais faire un certain nombre de remarques en tant qu'utilisateur de l'enseignement français. Celles-ci évidemment recouvriront à la fois les thèmes 1 et 2 qui sont pour moi, je crois, indissociables.

Il est clair qu'il existe une classification de fait qui va des mathématiques aux sciences naturelles en passant par la chimie, la physique. Je crois que l'étudiant engagé dans des études techniques choisira la première car il est essentiellement « flemmard ». En effet, c'est dans cette science que les liens logiques sont les plus forts, que les efforts de mémoire sont les plus aisés à faire. De là, l'étudiant ira tout naturellement vers cette dérivée première qu'est la physique théorique.

Pour les avoir pratiquées moi-même, je mettrai la chimie et la biologie sur le même niveau : je n'ai jamais vu la différence entre apprendre les règles de l'IUPAC et la botanique ou comprendre un mécanisme de chimie organique et la physiologie cardiaque. Simplement, dans le premier cas, c'est de la chimie; dans le deuxième cas il s'agit de sciences de la vie. Et alors là on aborde le domaine du beau qui plaît aux étudiants parce que tout en y gagnant de l'argent, il y distingue le but humanitaire. La preuve, nous avons des médailles Fields en mathématiques et des Prix Nobel de médecine.

A mon avis, il ne faut d'abord pas tenter de laisser croire aux élèves que la chimie est une discipline facile; c'est faux — c'est toujours difficile. Je ne crois pas non plus qu'on puisse passionner les élèves simplement en les envoyant dans des usines ou des laboratoires pour voir manipuler.

En fait, je crois qu'il faut souligner que la chimie est la science de la vie. Si on examine ce qui se passe dans les écoles pluridisciplinaires telle que l'École Normale Supérieure par exemple, on constate que les élèves entrent soit dans les disciplines littéraires, soit dans les disciplines scientifiques et il est intéressant de remarquer que les chimistes sont majoritairement recrutés chez les biologistes. En fait, ceux-ci ont été attirés à l'origine par le côté science de la vie et en faisant de la biologie à haut niveau ils se sont rendu compte que celle-ci n'était finalement rien d'autre que l'étude d'une grande industrie chimique : les êtres vivants !

Il est vrai que la mécanique quantique a été néfaste pour la réputation de la chimie. Je me souviens avoir reçu une explication progressive de cette discipline dans les classes préparatoires et, en revanche, l'avoir ressentie dans le cours d'Université comme quelque chose de compliqué qu'à la limite il ne faut pas chercher à comprendre.

La Nation française produit beaucoup d'esprits logiques et elle est une nation mathématicienne. C'est peut-être dommage mais on n'y peut rien.

En tout cas je crois qu'on a tort de discriminer la chimie quantique du reste de la chimie et je trouve que les professeurs qui enseignent la chimie quantique sans l'intégrer à un ensemble font beaucoup de tort à la chimie.

On se trompe un peu de sujet en pensant que les mathématiques sont des concurrentes; simplement, on a mal défini la publicité que l'on peut faire à la chimie. Celle-ci commence tout simplement au niveau de la formation des professeurs.

Lorsqu'on prépare l'agrégation, on apprend qu'il est possible de faire un grand nombre d'expériences simples et démonstratives en chimie aussi bien minérale qu'organique et il est malheureux de constater qu'on ne rencontre jamais ces expériences dans les lycées. ceci tient tout simplement au fait que la littérature qui décrit ces expériences et qui permettrait de les réaliser n'existe pas en langue française, mais se trouve être américaine, voire parfois anglaise.

**Une enseignante**

A propos du problème de la formation des professeurs en chimie je puis vous apporter mon témoignage personnel et vous dire que ce n'est qu'au bout de 9 ans d'enseignement que j'ai eu enfin la visite d'un conseiller pédagogique !

**M. Fauvarque** (CGE-Marcoussis)

Je pense que si les jeunes ingénieurs qui sortent de l'Université n'ont pas encore l'expérience, ce dont nous avons néanmoins besoin c'est de gens qui soient capables de poser correctement et de résoudre les problèmes.

Il faut apprendre aux gens à voir les faits.  
Les mathématiques sont un outil indispensable, mais pas toujours nécessaire pour comprendre les choses auxquelles on peut parfaitement accéder directement grâce à la chimie.

**Y. Bonnet** (Chimie de Lyon)

... « et, comme j'ai fait l'X, j'ai quelque titre à dire que l'on abuse des math... ».

X...

La chimie est d'abord une science de l'observation. Elle présente donc un double intérêt : celui d'apprendre à observer correctement les faits et, à partir de là, permettre une formation satisfaisante des individus.

Le problème, c'est que les sujets traités ne sont pas toujours attractifs. En ce qui concerne les concours d'entrée aux Grandes Écoles, je ne suis pas certain de ne pas avoir parfois posé des problèmes de mathématiques à propos de la chimie.

X... (département de physico-chimie - Saclay)

Au sujet de l'ouverture de l'école sur l'entreprise, je voudrais signaler l'expérience réalisée l'an dernier à Saclay sur une classe de 30 élèves. L'objectif était la découverte du monde de la recherche, de la vie quotidienne au laboratoire, des méthodes de travail. Ni visite guidée, ni succédané de TP, mais plutôt moyen de faire découvrir aux jeunes le monde de l'entreprise et comparer ce qui est enseigné à l'école et la réalité industrielle.

**M. Bury**

Quatre éléments me semblent devoir être pris particulièrement en considération.

- celui de la formation des futurs enseignants,
- celui de la formation au niveau des Collèges,
- les moyens et le temps qui sont consacrés aux disciplines scientifiques,
- la nécessité du caractère expérimental de l'enseignement tant dans les Écoles primaires que dans les Collèges.

Je puis vous apporter ici le témoignage des travaux de la Commission de réforme des programmes des classes C. En ce qui concerne la chimie, la Commission a demandé avec insistance : de ne pas théoriser et d'inculquer l'idée que la chimie est une science utile.

En ce qui concerne, par ailleurs, l'évolution de la formation des instituteurs, je pense que l'introduction d'un DEUG devrait améliorer une lacune jusqu'ici patente.

Il me semble également nécessaire que des modifications soient apportées à l'esprit dans lequel sont conçus les concours d'entrée aux Grandes Écoles et, en particulier, à celles qui ne sont pas de « chimie ». Il faut que soit reconnu que l'enseignement de la chimie est essentiel à la formation des ingénieurs en général.

Je me demande même pourquoi on ne pourrait pas envisager une action de l'industrie qui inciterait l'ensemble des Grandes Écoles chimiques et non chimiques à préserver et à renforcer la place de la chimie dans les concours d'entrée.

Il me semble que l'industrie a un rôle à jouer sous deux aspects :

- intéresser les enseignants,
- montrer aux étudiants et aux élèves la réalité de la chimie dans la vie quotidienne.

#### M. Barbouteau

Quand les professeurs du Secondaire sont venus faire des stages, ils sont immédiatement ensuite allés dans l'industrie !

Je voudrais maintenant vous dire quelques mots des Olympiades de la chimie et de l'esprit dans lequel elles ont été organisées qui me semble, précisément, répondre à un certain nombre des interrogations qui ont été levées cet après-midi :

Les Olympiades de la chimie ne sont absolument pas un concours général. Il ne s'agit pas d'un contrôle de connaissances où brilleront nécessairement les très bons élèves, mais au contraire on a souhaité, par ces Olympiades, vérifier que les candidats comprennent, aiment la chimie.

#### M. Pentenero

Permettez-moi, à l'issue de cette Table ronde, de formuler quelques adresses à quelques interlocuteurs privilégiés à un titre ou à un autre de nous autres chimistes :

##### ● A l'adresse des Pouvoirs publics

La chimie n'a pas la place qu'elle mérite. Il faut leur expliquer pourquoi cette situation est dangereuse. Comment la réhabiliter (les Olympiades peuvent être, de ce point de vue, un bon moyen); c'est par les Pouvoirs publics que peut passer, entre autres, une action auprès du grand public et une information correcte des enseignants.

##### ● A l'adresse des Sociétés savantes

Pour cette réhabilitation, il manque des vecteurs d'information adéquats. Pourquoi ne créeraient-elles pas une « Lettre de la Chimie » où nous pourrions faire ces remarques, créer ces liens nécessaires ? etc. Tous les professeurs éprouvent le besoin d'être informés pour exercer correctement leur métier puisqu'ils manquent de données nécessaires. Pourquoi ne pas envisager de créer un « Minitel de la chimie » ?

Il existe bien une Journée du livre, voire du dahlia à Nancy, c'est bien..., pourquoi ne pas avoir aussi une « Journée de la chimie ».

##### ● A l'adresse des médias

Les dangers que présente la chimie sont mal traduits par les médias et conduisent à une mauvaise perception globale de la chimie. Il est de la responsabilité des médias de tout mettre en œuvre pour qu'ils donnent de la chimie une image plus conforme à la réalité.



## Colloque n° 1

### Progrès récents dans la conception, la modélisation et la mise en œuvre des réacteurs chimiques industriels

Le réacteur chimique est le cœur de la plupart des procédés, que ce soit dans le domaine de la chimie lourde, de la chimie à haute valeur ajoutée, ou de la production de vecteurs énergétiques. La conduite optimale des réactions chimiques en vue de maximiser la conversion et la sélectivité est également une préoccupation majeure du chimiste. Le génie de la réaction chimique, qui est en grande partie une création européenne depuis le Congrès d'Amsterdam en 1957, s'est ainsi érigé en une discipline carrefour où se rencontrent chimistes, physico-chimistes et ingénieurs de procédés. Venant après le 8<sup>e</sup> Symposium international de génie de la réaction chimique d'Edimbourg (ISCRE-8, 10-13 septembre 1984), dernière des grandes réunions bisannuelles des spécialistes de cette discipline, le colloque RCI 84 s'était fixé pour objectif de faire le point sur les progrès récents dans la conception et le fonctionnement des réacteurs, de passer en revue les applications nouvelles, de mettre en contact la communauté des chimistes et celle du génie des procédés en essayant de cerner les problèmes non résolus où doit se porter l'effort de recherche et ceci dans un cadre plus spécifiquement français.

La nombreuse assistance qui a suivi les présentations et l'intensité des discussions attestent l'intérêt que suscite actuellement le génie de la réaction chimique dans la communauté scientifique et industrielle française, après une prise de conscience peut-être un peu plus tardive que dans les autres grands pays industrialisés.

Les conclusions du colloque RCI 84 recourent les enseignements du Congrès d'Edimbourg, tout en mettant en évidence quelques différences propres au contexte français, que nous signalerons au passage. La situation peut être analysée comme suit :

#### 1. Les problèmes de fond, nés du développement de l'industrie du pétrole, de la chimie lourde et des grands procédés continus restent toujours d'actualité

Ces problèmes ont été bien analysés dans la conférence plénière de G. Froment. En s'appuyant sur trois exemples de procédés industrialisés à très grande échelle : le vapocraquage, le réformage catalytique, et la production de méthanol, P. Trambouze a montré comment les technologies ont dû évoluer pour prendre en compte de manière optimale les facteurs économiques liés aux prix des matières premières et de l'énergie et à l'évolution des marchés. Ces évolutions conduisent parfois à des remises en cause profondes des techniques et des schémas de procédé. De même, V. Kaiser a comparé les nouvelles technologies de conception des réacteurs de synthèse de l'ammoniac, qu'on aurait pu croire bien établies, et qui se sont profondément modifiées sous l'influence du renchérissement du gaz naturel. C'est ainsi que la pression de synthèse est passée de 80 à 200 bars, au lieu de 350 bars traditionnellement, avec des conséquences importantes sur la conception des réacteurs. L'intérêt de ces deux conférences est de plus de fournir une masse importante de données quantitatives sur des procédés industriels récents, ce qui est extrêmement précieux pour les chercheurs

universitaires, et suffisamment rare dans ce type de réunion pour être souligné.

#### 2. La crise de l'énergie et la nécessité de protéger l'environnement ont donné un nouveau souffle au génie de la réaction chimique en lui posant des problèmes nouveaux et difficiles

C'est le cas des procédés de valorisation du charbon et des traitements de lourds pétroliers en vue d'obtenir des vecteurs énergétiques liquides ou gazeux, mais aussi de la lutte contre la pollution qui impose le traitement des effluents, et de l'amélioration de la sécurité qui implique la maîtrise de la stabilité des réacteurs.

Dans le domaine de la gazéification du charbon, par exemple, J. F. Large a exposé les principes de la modélisation du gazéifieur U-gas, constitué d'un lit fluidisé partiellement à la vapeur d'eau au sein duquel se développe un jet central renfermant de l'oxygène. Le procédé a été mis au point aux États-Unis sur une installation consommant 25 tonnes/jour de charbon sous quelques bars. Il s'agit de l'extrapoler en France à 200 tonnes/jour dans une unité pouvant fonctionner à une pression de 30 bars. Le modèle actuel repose sur des bilans globaux mettant en jeu les étapes de dévolatilisation, combustion et agglomération des cendres. Il est toutefois insuffisant pour déterminer les critères d'extrapolation et prendre en compte les effets de montée en pression, notamment sur le transfert d'oxygène. La modélisation en cours devra intégrer l'hydrodynamique, les transferts de matière et de chaleur ainsi que l'évolution granulométrique des solides.

#### 3. Les méthodes du génie de la réaction chimique conquièrent de nouveaux domaines

On peut citer, sans prétendre être exhaustif :

- Le génie électrochimique.

A. Storck a bien mis en évidence l'intérêt potentiel des réacteurs électrochimiques, lié à la pénétration du vecteur électricité dans l'industrie : traitement des matières premières minérales, électrolyse, dépollution électrochimique, récupération de métaux et surtout électrosynthèse organique, qui devrait se développer. Associée à l'enzymologie, l'électrochimie conduit à la mise au point de nouveaux réacteurs électroenzymatiques. La modélisation et la conception des réacteurs sont rendues plus délicates par la prise en compte des distributions spatiales de potentiel, de courant et d'espèces électroactives.

- Le génie photochimique.

Une complication du même ordre surgit dans les réacteurs photochimiques en raison du couplage entre l'absorption de lumière et la transformation chimique. Cependant, malgré la

grande sélectivité des réactions et les progrès dans l'analyse des réacteurs, les applications industrielles restent pour l'instant en nombre limité.

- La cristallisation et la précipitation.

Ces opérations, étudiées jusqu'ici sous l'angle microscopique, sont maintenant justiciables d'une approche par la théorie des réacteurs. La communication de J. P. Klein a montré par exemple comment la méthode des bilans de population conduit à un modèle macroscopique de précipitation de l'acide salicylique permettant de prévoir la vitesse d'apparition des cristaux et la distribution de leur taille.

- L'hydrométallurgie.

Il est possible également de représenter les réactions de lixiviation par application des modèles de grains consommables : un accord excellent a été obtenu par D. Morin entre des expériences de dissolution de la galène dans le chlorure ferrique et le modèle à noyau rétrécissant en présence de diffusion.

- Les procédés de fabrication de semiconducteurs.

Les réacteurs dans lesquels ont lieu les dépôts en phase vapeur font l'objet d'études et de modélisation approfondies aux États-Unis. Il ne semble pas que les spécialistes de réacteurs s'y soient encore intéressés en France. C'est un domaine d'avenir à surveiller.

- Le génie des réactions de polymérisation.

Il y a là aussi un champ laissé libre, entre la chimie macromoléculaire et la technologie de mise en forme des polymères, où se déploient des équipes entières aux États-Unis, en Angleterre et en Allemagne, alors que les travaux français sont beaucoup plus rares.

- La biotechnologie et...

#### 4. Les bioréacteurs

Avec l'utilisation de nouvelles sources d'énergie, les procédés biochimiques constituent le deuxième grand domaine dans lequel le génie de la réaction chimique s'est redéployé. J. M. Engasser en a dressé un vaste panorama dans sa conférence. En génie enzymatique, des réacteurs à enzymes fixées ont été mis au point, où les limitations diffusionnelles ont dû être maîtrisées. Les progrès les plus marquants concernent le génie des fermentations, avec la mise au point de modèles physiologiques de cinétique microbienne, une meilleure connaissance de l'agitation, de l'aération et des processus de mélange et le développement de nouvelles technologies comme la fixation et le recyclage de cellules ou les fermenteurs-séparateurs intégrés. De nombreux problèmes subsistent encore dans le cas de milieux très visqueux ou pour l'extrapolation de fermenteurs à très grande échelle. Un autre domaine en évolution rapide est celui de l'automatisation des fermenteurs, avec le développement de capteurs et la conduite optimale en ligne. Un secteur d'avenir est celui des cultures de cellules animales ou végétales où de nouvelles techniques sont attendues pour augmenter la productivité des réacteurs dans la fabrication de vaccins et d'anticorps.

#### 5. Les réacteurs polyphasiques

On l'aura remarqué, la plupart des domaines mentionnés ci-dessus font appel à des réacteurs mettant plusieurs phases en contact. Les réacteurs gaz-liquide et gaz-liquide-solide restent un thème extrêmement important, puisque 25 % des travaux de génie chimique publiés en 1983 lui ont été consacrés, comme l'a souligné J. C. Charpentier dans sa conférence. Si la théorie du double film en marche isotherme pour une réaction simple est maintenant classique, des progrès sont à attendre pour mieux prendre en compte les phénomènes thermiques et surtout maîtriser la sélectivité, dans le cas de réactions complexes. De même, si les aires interfaciales et les conductances de transfert sont relativement bien connues en milieu aqueux, on manque de données fiables en milieu organique ou visqueux, où les ordres de grandeur sont notablement





différents. La présence de mousse ou de solide en suspension complique encore l'analyse. A côté du génie des réacteurs gaz-liquide-solide, en plein développement, de nouvelles techniques retiennent l'attention, comme la catalyse par transfert de phase, l'utilisation de membranes, de mélangeurs statiques ou de fluides supercritiques.

Les lits fluidisés ont longtemps constitué un défi pour le génie de la réaction chimique. C. Laguérie a passé en revue dans son exposé les très nombreux modèles existants. Quatre modèles de bullage typiques ont été sélectionnés et comparés à des données expérimentales sur un réacteur d'ammoxydation de propène en acrylonitrile : aucun n'est vraiment satisfaisant dans l'ensemble des conditions expérimentales. C'est pourquoi les modèles diphasiques plus phénoménologiques restent un outil précieux pour l'extrapolation. On peut considérer aujourd'hui que la conception d'un réacteur à lit fluidisé commercial à partir de données de laboratoire est possible, à condition d'éviter un certain nombre de pièges.

Enfin, il faut citer le développement des études de réacteurs à solide consommable, et les problèmes de fond qui subsistent pour prévoir les transferts dans les bons vieux lits fixes.

#### 6. L'impact de l'informatique

L'utilisation de modèles sophistiqués est aujourd'hui rendue possible par l'accroissement de puissance des ordinateurs. Il existe actuellement des codes de calcul pour la simulation en trois dimensions et en régime transitoire des écoulements avec réaction chimique. Le problème est de fournir des données et de valider la pertinence des hypothèses en cascade, ce qui est rarement fait en pratique. Ces codes de calcul sont donc un outil de visualisation intéressant, qui ne dispense pas d'une réflexion théorique globale et approfondie sur le fonctionnement du réacteur.

L'étude de la stabilité des réacteurs chimiques offre des exemples uniques de dynamique des systèmes non linéaires où se rencontrent couramment chaos déterministes et attracteurs étranges.

Plus concrètement, le développement de logiciels permet aujourd'hui la conception assistée de réacteurs sur ordinateurs. B. Siret en a donné un exemple dans le cas des procédés discontinus.

#### 7. La chimie organique fine et les ateliers polyvalents

Les procédés de chimie organique fine font précisément appel à des réacteurs discontinus et polyvalents, qui ont fait l'objet de la conférence de G. Zabetto. C'est un domaine bien identifié, où les travaux sont encore peu nombreux à l'étranger si l'on excepte la Suisse, et où les équipes françaises peuvent acquérir une certaine avance. Contrairement à la démarche classique, il s'agit d'adapter ici le procédé au réacteur et non l'inverse. Ce réacteur, avec ses contraintes propres de transfert et d'agitation, joue par ailleurs un rôle multifonctionnel dans les opérations de purification et de séparation de la charge. On peut prévoir le développement de recherches pour définir des règles d'enchaînement optimal des opérations, et pour implanter des procédures d'automatisation et de commande où la modélisation et la simulation auront là encore un rôle à jouer.

#### 8. L'intégration des problèmes de catalyse

Ce bref panorama serait incomplet si n'était mentionné l'apport des méthodes du génie de la réaction chimique à l'analyse des processus catalytiques couplés aux transferts de matière et de chaleur, et à leur mise en œuvre industrielle. Si l'intégration de ces préoccupations est naturelle dans la plupart des pays étrangers, l'absence de communication sur ce thème à RCI-84 révèle bien qu'il n'en est pas de même en France. Les recherches sur le génie des réactions catalytiques devront donc y être développées.

Au total, l'énoncé du bilan de RCI-84, que nous avons tenté de résumer en huit points, montre que le colloque a bien atteint son objectif, en associant chercheurs et industriels dans une réflexion commune sur le développement d'une discipline dont la démarche conceptuelle et l'impact économique apparaissent clairement.

J. Villermaux

## Colloque n° 2

### Réaction par transfert monoélectronique : mécanismes réactionnels et application potentielle en synthèse

Les transferts monoélectroniques sont des processus très courants dont les électrochimistes et les spectroscopistes sont familiers; les chimistes organiciens, quant à eux, connaissent les radicaux anions ou les radicaux cations en tant qu'intermédiaires réactionnels. Les techniques grâce auxquelles ces intermédiaires sont générés et l'environnement, dans lesquels ils se trouvent, diffèrent certes, selon qu'il s'agit d'électrochimie, de spectroscopie ou de chimie organique.

Il a été souligné qu'un grand nombre de processus d'activation est dû à des transferts monoélectroniques offrant ainsi un accès à une variété de réactions « douces ». Des réactions en chaîne peuvent aussi être initiées par transfert monoélectronique en chimie organométallique et organique; la substitution nucléophile radicalaire en chaîne ( $S_{RN}1$ ) qui possède un potentiel synthétique

important est à signaler.

D'une manière générale ce colloque a été un lieu de rencontres pluridisciplinaires entre des physico-chimistes et des chimistes organiciens et, à ce propos, on a pu noter avec quelque regret la présence d'un nombre relativement trop modeste de ces derniers dont la Division avait tenu sa réunion annuelle quelque temps auparavant. Néanmoins, beaucoup d'idées ont été exposées (conférences et affiches) et discutées par les participants dont un bon nombre avait, au cours de ces six dernières années, été assidu aux réunions d'une Recherche Coopérative sur Programme (CNRS) consacrée à ce thème, qui fut animé par M. le Professeur Barton, et le responsable de ce colloque.

R. Beugelmans

## Colloque n° 3

# Molécules greffées sur support macrostructural

Le colloque avait pour objet de faire le point sur l'état actuel des connaissances concernant les molécules greffées sur support macrostructural, aussi bien au plan fondamental qu'au niveau de leur préparation, caractérisation, propriétés et applications. Les thèmes directeurs en étaient : *préparation, propriétés et comportement des molécules greffées, modèles théoriques, applications (séparations, matériaux composites, dépollution, réactifs supportés...)*.

Étalé sur trois demi-journées, le colloque comportait 6 conférences plénières et 20 communications couvrant de façon égale ces trois principaux domaines. Sur le plan des applications, certains des aspects n'ont pas été envisagés par suite du recouvrement du thème avec ceux d'autres colloques (5 et 8) ou encore vu l'intérêt de garder un caractère confidentiel à un savoir faire industriel (phases chromatographiques, enzymes supportées...).

En considérant plus en détail les 3 principaux thèmes, on peut faire les remarques suivantes :

- En ce qui concerne la synthèse de molécules greffées sur support, la très grande imagination des chimistes quant à la nature des réactions à mettre en jeu laisse envisager des développements futurs. On peut cependant relever que le nombre d'études approfondies relatives aux mécanismes de fixation est encore limité, en particulier en ce qui concerne la réalisation de phases chromatographiques commerciales pour lesquelles on manque d'informations précises. Par ailleurs, le manque de connaissances quant à l'utilisation « raisonnée » de solides modifiés par greffage,

en tant qu'agents de renfort des polymères, est apparu puisque, déjà, au niveau de la synthèse, on ne dispose que de renseignements insuffisants (degré de recouvrement de la surface, nature des sites réactifs, nature des greffons...). On peut souligner, à ce sujet, les efforts importants consentis, par exemple aux USA, pour mieux comprendre la réaction des silanes qui constituent un agent de couplage préférentiel.

- En ce qui concerne la caractérisation, plusieurs méthodes ont été décrites : la chromatographie inverse, l'analyse enthalpimétrique différentielle, la RMN du solide ainsi que la diffusion des neutrons. On peut regretter que l'IR n'ait pas été mentionné lors de ce colloque alors que par ailleurs l'IRTF est un instrument très performant pour la description des greffons. Les développements récents de la RMN du solide ont permis des progrès importants dans la description de la dynamique des chaînes greffées. L'utilisation des neutrons est complémentaire et permet d'atteindre des temps de relaxation extrêmement courts. Il convient de relever que ces méthodes d'analyse puissantes s'appliquent aussi à l'étude du comportement des greffons placés dans des environnements variés tels que ceux qui sont rencontrés lors d'une séparation chromatographique mettant en œuvre les phases greffées. Mais, c'est aussi vrai pour les molécules aux interfaces solides-polymères dont le comportement influe largement les phénomènes de renforcement.

- Quant aux applications des molécules greffées sur support macrostructural, elles ont été essentiellement envisagées dans le cadre de la chromatographie. Des exemples d'utilisation dans des séparations de mélanges d'hydrocarbures complexes ont été décrits durant le colloque, mais il va de soi que des développements futurs sont envisageables. Peu de communications ont pris en compte la modification de surfaces par des agents de couplage, en particulier les silanes, bien que ceux-ci jouent un rôle essentiel dans la valorisation des matériaux composites.

En conclusion, ce colloque a permis de rassembler les laboratoires français se préoccupant de molécules greffées sur support macrostructural et de susciter des échanges utiles pouvant amener de fructueuses collaborations. On peut souligner aussi le fait que le sujet traité a une large audience internationale. Il devrait connaître dans les prochaines années des développements importants stimulés par l'apport des méthodes modernes d'analyse ainsi que par les applications qui joueront un rôle appréciable dans le domaine de la recherche (en biologie par exemple) et dans notre vie quotidienne.

E. Papirer



## Colloque n° 4

### Chimie douce

#### Chimie douce et chimie du solide

La notion de chimie douce, telle qu'elle ressort des communications présentées à ce colloque, vise à l'élaboration de matériaux nouveaux, fréquemment métastables, le plus souvent inaccessibles par d'autres voies, en développant à température peu élevée des réactions d'intercalation-désintercalation, des réactions d'échange ionique et d'hydrolyse-thermolyse, des réactions de greffage ou de pontage, ainsi que des réactions de décomposition de sels organiques simples ou mixtes.

Elle implique une évolution dans le domaine de la chimie inorganique tendant à porter plus d'attention aux mécanismes réactionnels et, dans certains cas, une ouverture vers la chimie organique, non seulement dans le choix et la synthèse des précurseurs, mais aussi dans la transposition d'une partie des connaissances et des modes de raisonnement concernant, entre autres, les polymères organiques. Elle nécessite une meilleure compréhension de la chimie pour surmonter les contraintes inhérentes au domaine de température considéré : contrainte d'ordre thermodynamique [il faut compenser la faible valeur du terme  $T\Delta S$  en jouant sur les autres termes (potentiel chimique, potentiel électrique, pression...)] et contrainte d'ordre cinétique, il importe de découvrir des voies de synthèse à faible énergie d'activation.

L'abondance des communications, leur qualité et le nombre des participants traduisent l'intérêt suscité par ce thème, même si la motivation des recherches n'a pas toujours été clairement exprimée. L'étendue du spectre des domaines relevant ou susceptibles de relever de la chimie douce est apparue considérable, peut-être trop ! Plutôt que de figer le système en tentant d'en définir des limites, il paraît préférable d'essayer de dégager les axes principaux.

#### Le préfabriqué en chimie douce

Cette appellation en dépit d'une connotation quelque peu péjorative traduit le fait que le matériau initial contient d'importants éléments structuraux qui se retrouveront inchangés ou peu modifiés dans le produit final. Elle implique souvent des réactions à caractère topotactique. Elle recouvre la chimie et l'électrochimie d'intercalation-désintercalation, (chalcogénures et oxydes lamellaires, graphite, polymères électroactifs,...) certaines réactions d'hydrolyse-thermolyse permettant l'obtention d'oxydes de faible compacité et de faible stabilité dont la structure est celle de la charpente covalente de bronzes connus [ $WO_3$ ,  $TiO_2(B)$ ], les réactions de pontage ou de greffage.

Le solide intervenant dans les réactions d'intercalation-désintercalation a une structure d'accueil possédant des sites accessibles à des ions mobiles, le transfert ionique s'accompagne d'un transfert électronique. La désintercalation à température ambiante à partir d'un composé préparé par les méthodes classiques constitue une voie de synthèse de chimie douce encore insuffisamment explorée qui n'a été illustrée que par trois communications. Les réactions d'hydrolyse-thermolyse pourraient inclure le procédé sol-gel; sous la rubrique « préfabriqué en chimie du solide », elle s'applique à des phases solides de dimensionnalité restreinte (mono- ou bidimensionnelles). L'hydrolyse permet

l'hydroxylation des chaînes ou des couches, la thermolyse entraîne leur condensation, impliquant une étroite filiation structurale entre phase mère et produit final. La filiation structurale s'accompagne souvent d'une filiation texturale, qui peut être mise à profit pour l'obtention d'un matériau de morphologie particulière. La filiation texturale n'a pas toutefois la même généralité que la filiation structurale. Les contraintes, accompagnant l'hydrolyse, entraînent parfois un véritable broyage chimique qui permet l'obtention d'un solide très divisé. Le pontage de composés lamellaires conduit à l'élaboration d'un véritable matériau mixte dans lequel des couches iono-covalentes sont liées entre elles par des piliers organiques.

#### Polymérisation inorganique. Les procédés sol-gel

La technologie sol-gel est appliquée depuis une trentaine d'années par l'industrie verrière, pour la réalisation de revêtements protecteurs ou de films minces présentant des propriétés optiques particulières. Des progrès importants ont été obtenus ces dernières années dans le domaine des verres et des céramiques; cependant le développement de ces processus de polymérisation inorganique, permettant l'élaboration de matériaux dans des conditions de chimie douce, nécessite une meilleure compréhension du passage de la solution au solide et de l'influence du mode de préparation sur



les propriétés du matériau final. Les communications présentées traduisent :

1. Un souci de compréhension des mécanismes intervenant au cours des réactions de polymérisation inorganiques et de contrôle des paramètres importants (concentration, température, pH, choix des précurseurs en relation avec la dimensionalité du polymère).
2. Un souci de caractérisation, en vue d'établir les corrélations entre la morphologie des espèces obtenues (forme, taille, polydispersité,...) et les conditions de synthèse.

Le gel n'est bien entendu qu'un stade intermédiaire dans l'élaboration d'un matériau. Quelques communications ont décrit des procédés permettant l'obtention de poudres fines, de verres monolithiques, de films minces.

## Conclusion

La chimie d'intercalation-désintercalation a conduit à des développements importants dans le domaine du stockage de l'énergie et de l'électrochromisme. Le procédé sol-gel permet d'obtenir, avec une faible dépense énergétique (si on néglige l'aspect élaboration des précurseurs), des matériaux aux propriétés comparables à celles des verres ou des céramiques élaborés à haute température. Les « basses températures » impliquées dans la dernière étape du procédé sol-gel sont cependant encore relativement élevées. Il reste à prouver, eu égard au coût énergétique élevé des précurseurs, que l'ensemble du processus permet effectivement une économie d'énergie. Le comportement rhéologique des sols et des gels permet des mises en forme très diverses des matériaux. Le coût élevé des précurseurs organométalliques souvent mis en jeu doit être compensé par la

qualité et les performances des matériaux obtenus par cette voie. Les avantages de la méthode sont sa très grande souplesse : des matériaux homogènes à composants multiples peuvent être obtenus. Les microstructures dans un large domaine de densité, d'aire spécifique et de diamètre de pores, peuvent être contrôlées.

Les perspectives actuelles de la chimie douce sont assez prometteuses. Leur exploration nécessite de la part du chimiste un effort d'imagination, de réflexion sur les mécanismes réactionnels et aussi une volonté de sortir de certains sentiers un peu trop battus.

Les domaines concernés sont, entre autres, ceux du stockage chimique de l'énergie, de la micro-ionique (électrochromisme, supercondensateur) et de la catalyse hétérogène.

De nouvelles méthodes de synthèse tendent à se développer, en particulier en chimie de désintercalation, ainsi qu'en chimie de condensation ou de pontage du type « préfabriqué en chimie du solide ». L'aspect application à la catalyse hétérogène des matériaux synthétisés par voie de chimie douce est insuffisamment exploré : catalyse acide par des isolants ou catalyse par des semiconducteurs dont le fonctionnement dépend de la position du niveau de Fermi qui peut être ajusté par intercalation. Les réactions de pontage et de greffage ouvrent d'intéressantes perspectives parmi lesquelles l'obtention de tamis moléculaires si les piliers sont suffisamment espacés. Il convient enfin d'exploiter le grand état de division des solides, accessible par décomposition thermique de précurseurs organiques ou par la voie sol-gel.

Les matériaux élaborés par la voie sol-gel sont pratiquement tous des oxydes. Il serait souhaitable d'appliquer ce procédé à l'élaboration des chalcogénures ou des nitrures.

## Colloque n° 5

### Approches moléculaires des phénomènes de surface et de catalyse

Le colloque consacré aux approches moléculaires des phénomènes de surface et de catalyse a rassemblé une assistance nombreuse de chimistes de diverses spécialités, comprenant en particulier : science des surfaces, chimie de coordination, catalyse hétérogène, catalyse homogène et électrocatalyse.

Le programme des conférences et des communications avait été

établi dans le souci de mettre en évidence les aspects caractéristiques de ces approches dans le traitement de divers problèmes d'actualité et de donner au participant une vue synthétique de leur évolution dans les domaines connexes à son activité personnelle.

La composante « Science des surfaces » apparut d'abord dans la conférence du Professeur Somorjai, qui présenta un large panorama introductif de cette discipline et de ses relations avec la catalyse hétérogène. On put noter, au passage, la proposition d'un mécanisme de transfert direct d'atomes d'hydrogène depuis un reste hydrocarboné chimisorbé vers l'oléfine, bien de nature à remettre en question les conceptions classiques dans ce domaine.

D. Spanjaard montra ensuite comment un modèle théorique développé dans l'hypothèse d'une énergie de bande traitée en liaison forte, à laquelle on ajoute un terme répulsif phénoménologique, pouvait expliquer la plupart des tendances observées expérimentalement lors de la chimisorption d'éléments simples sur les surfaces des métaux de transition.

K. Christmann analysa les influences de la topologie des surfaces métalliques et de leur structure électronique sur la vitesse des processus de surface (chimisorption, réaction...). Manifestement, trois catégories différentes de réaction peuvent être mises en évidence : celles qui sont sensibles à la topologie, celles qui dépendent des structures électroniques et enfin celles qui vont





dépendre simultanément des deux paramètres.

La conférence de Hilaire mit en relief l'apport des méthodes physiques d'étude de surface ou de volume pour la compréhension des mécanismes catalytiques, notamment à propos des catalyseurs bimétalliques dont les effets de synergie sont encore diversement interprétés.

Abandonnant ensuite le domaine des métaux, la conférence de J. C. Lavalley aborda l'étude des réactions sur monocristaux d'oxydes métalliques dans le cas de la réduction de l'oxyde de carbone sur ZnO où des intermédiaires formyle, longtemps suspectés, ont pu être mis en évidence.

Ce sont également des mécanismes réactionnels de carbonylation, mais cette fois-ci en catalyse homogène, qui ont été traités par J. Gauthier-Lafaye qui passa en revue les différents catalyseurs utilisés dans la carbonylation de l'acétate de méthyle en anhydride acétique, nouveau procédé industriel de la catalyse homogène. La stratégie suivie dans l'élaboration d'un nouveau catalyseur homogène est basée sur une connaissance mécanistique de plus en plus poussée de chacune des étapes élémentaires du cycle catalytique.

Une autre série de conférences eut pour objet des systèmes catalytiques comportant un support oxyde ou zéolithique. Danièle Olivier montra ainsi comment il était possible de former sur la silice des sites Ni<sup>+</sup> actifs pour la dimérisation des oléfines, en liaison étroite avec le procédé dimersol et précisa le rôle possible des ligands ancillaires démontrant ainsi les fortes analogies existant entre catalyse homogène et catalyse hétérogène.

Utilisant des supports zéolithiques, Ben Taarit a pu montrer qu'au sein des cavités de tels supports, des espèces dicarbylène dérivant de l'iridium monovalent décrivent des séries de réactions de substitution, d'addition oxydante, de réarrangements intramoléculaires et d'éliminations réductrices qui soulignent le parallèle avec le milieu homogène. Dans ces conditions, des composés carbonyle polymétalliques se convertissent en petites particules métalliques « piégées » dans la zéolithe.

Ce sont également ces agrégats, inclus dans les cavités zéolithiques, qui intéressent P. Gallezot qui, recourant aux études de distribution radiale de rayons X, put préciser leur structure sous l'aspect d'une distribution des distances interatomiques avant et après adsorption de réactifs ou au cours de réactions catalytiques. Manifestement, la chimisorption de molécules simples à la surface des métaux va conduire à des composés « quasi moléculaires » pour lesquels les atomes métalliques de surface ne sont plus considérés comme un simple prolongement du réseau métallique mais bien plutôt comme appartenant à un « complexe organométallique de surface ».

Les quatre conférences suivantes avaient en commun le souci d'étudier les propriétés réactionnelles de divers composés de coordination choisis pour répondre au plan euristique à certains des problèmes fondamentaux qui se posent en catalyse homogène et hétérogène.

M. Ephritikine, d'abord, posant le problème de l'activation des alcanes, montra comment il était possible, en utilisant le polyhydruure L<sub>2</sub>ReH<sub>7</sub> et le néopentène comme accepteur d'hydrogène, d'obtenir la fonctionnalisation sélective des alcanes linéaires en oléfines terminales et la transformation catalytique des cyclo-alcanes en cyclo-oléfines. Le verrou mécanistique de l'activation catalytique des alcanes est de ce fait ouvert.

Au cours d'une conférence ayant pour titre « Bimetallic centers in organometallic chemistry related to the activation of CO, N<sub>2</sub> and hydrocarbons », R. R. Schrock développa ensuite un remarquable panorama sur la réactivité des dérivés du tantale dicyclopentadiényle, dérivés qui permettent la réduction de l'oxyde de carbone en formyle ou de l'azote moléculaire, les formes réduites étant stabilisées au sein d'espèces bimétalliques. On peut en rapprocher les réactions des alcynes sur des composés à triple liaison métal-métal qui conduisent à des composés métal-carbyne et qui pourraient également faire intervenir un intermédiaire bimétallique.

Avec l'objectif de révéler aux non-spécialistes les règles d'architecture simples de la chimie des clusters, P. Braunstein, ensuite, « remonta » quelques-unes des structures les plus significatives dans ce domaine frontière entre l'état moléculaire et l'état métallique.

Avec un souci voisin, R. Mathieu passa en revue les réactions des clusters au cours desquelles se couplent des fragments alkyldiyne et alkyldiyène et décrit ses résultats originaux sur la formation de liaisons carbone-carbone intervenant entre alkyldiynes et oxyde de carbone et qui sont suivies d'une réduction de ce dernier ligand.

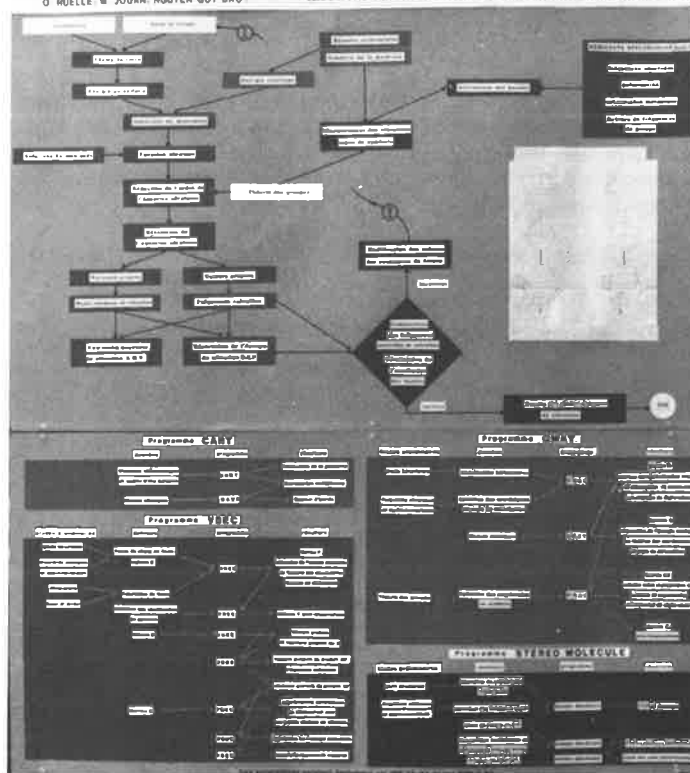
Enfin, pour terminer la série des conférences, M. C. Lamy, en contraste avec les premières conférences sur l'interface métal-gaz, s'intéressa aux interactions à l'échelle moléculaire entre une surface métallique bien définie, aux contacts d'un électrolyte aqueux et d'une molécule organique simple CH<sub>3</sub>OH ou HCOOH. Pour ce faire, il étudia l'adsorption de l'oxyde de carbone (intermédiaire réactionnel) sur les trois faces monocristallines de bas indice du platine. En définitive, le comportement d'une électrode polycristalline de platine vis-à-vis de l'oxydation électrocatalytique de petites molécules organiques apparaît comme la somme pondérée de l'activité de chaque plan monocristallin d'indice simple.

En plus des conférences qui viennent d'être citées, le colloque permit d'apprécier les travaux faisant l'objet de plus de 50 posters parmi lesquels on retrouva les tendances déjà perçues au cours des conférences. « L'approche moléculaire des phénomènes de surface » paraît constituer un axe de recouvrement important entre chimistes moléculaires et chimistes des surfaces. Les progrès conceptuels de ces deux disciplines devraient conduire à leur enrichissement mutuel.

#### Le Comité d'organisation du colloque

#### CHAÎNE DE PROGRAMMES POUR MICRO-ORDINATEUR (APPLE II+) POUR LE CALCUL DU CHAMP DE FORCE DE MOLECULES COMPLEXES

O. RUELLÉ, M. JOUAN, NGUYEN QUY DAO



## Colloque n° 6

# L'interaction métal-ligand comme outil de synthèse

Dans l'immense majorité des cas, la formation d'un complexe entre un ligand et un métal est utilisée pour contrôler les propriétés stéréoelectroniques de ce métal dans le but de préparer des catalyseurs ou des matériaux à propriétés particulières. Le but de ce colloque était de mettre l'accent sur la démarche inverse, à savoir la modification des propriétés du ligand par suite de sa coordination à un métal. Une telle démarche est, par exemple, déjà implicitement à la base de l'utilisation des arène-chrome-tricarbonyles et des arène-fer-tricarbonyles en synthèse organique. Elle est en train de prendre une extension rapide et il paraissait utile de faire le point.

En pratique, ce colloque s'est composé de six conférences plénières de 45 minutes prononcées par deux Français, MM. Rudler (Université de Paris VI) et Sauvage (Université de Strasbourg), et quatre étrangers, MM. Schleyer (Université de Erlangen, RFA), Tom Dieck (Université de Hambourg, RFA), Colquhoun (ICI, Runcorn, G.B.) et Hoberg (Institut Max Planck, Mülheim, RFA), ainsi que de dix communications orales de 20 minutes originaires de divers laboratoires français spécialisés dans la chimie organométallique. Le colloque a débuté par la conférence du Professeur von Ragué Schleyer consacrée aux propriétés physico-chimiques et structurales des organolithiens. Ce thème était certes légèrement excentré par rapport à l'axe du colloque. Il a paru néanmoins utile d'ouvrir des horizons inhabituels aux yeux de la communauté des organométalliciens essentiellement concernés par la chimie des métaux de transition. Toute une série de structures curieuses comportant des atomes de lithium en pont entre plusieurs carbones ont été présentées et analysées. En prime, le Professeur Schleyer a présenté quelques résultats très récents d'une étude théorique concernant la réaction des lithiens avec les fonctions carbonylées. L'attaque commence par une interaction forte entre le lithium et l'oxygène du carbonyle. Cela remet en cause tous les raisonnements classiques sur « l'angle d'attaque » des carbonyles par les nucléophiles  $R^-$ . Le Professeur Sauvage a ensuite présenté ses magnifiques synthèses de catenanes dans la sphère de coordination du cuivre. L'atome de métal est utilisé pour disposer favorablement dans l'espace les bouts de chaînes préfigurant les deux anneaux entrelacés. Le même jour, le Professeur Tom Dieck a présenté ses travaux sur les complexes de mono- et de diazadiènes avec le molybdène, le fer, le nickel et a « démonté » le mécanisme de la tétramérisation des alcynes par les complexes de nickel. Le relais a été pris par le Docteur Colquhoun qui a présenté une étude de la chimie du complexe  $(diphos)_2(N_2)_2W$ . Il a pu « transformer » chimiquement l'azote coordonné au tungstène. Ces travaux ont abouti notamment à la synthèse d'hétérocycles azotés directement à partir d'azote moléculaire. Le lendemain, le Professeur Hoberg a présenté un vaste ensemble d'utilisations catalytiques et stœchiométriques des complexes de nickel. Parmi celles-ci, les plus impressionnantes ont trait à l'activation de  $CO_2$  qui est un sujet tout à fait à l'ordre du jour. Parmi les résultats présentés, nous n'en retiendrons qu'un seul qui illustre parfaitement les progrès fantastiques accomplis récemment dans cette direction : en présence d'un complexe dérivé du nickel (0), il est possible d'insérer  $CO_2$  dans une liaison C-H de l'éthylène pour obtenir directement l'acide acrylique dans des conditions très douces et avec un excellent rendement ! A quand un nouveau procédé industriel ? La dernière conférence plénière fut prononcée par M. Rudler, Maître de recherche au CNRS. Il a montré comment il était possible d'utiliser les complexes allylidéniques en pont du tungstène pour faire croître une chaîne polyoléfinique par insertions successives

d'unités acétyléniques. On sait tout l'intérêt qui s'attache aujourd'hui aux polyacétylènes depuis la découverte de leurs propriétés électriques particulières.

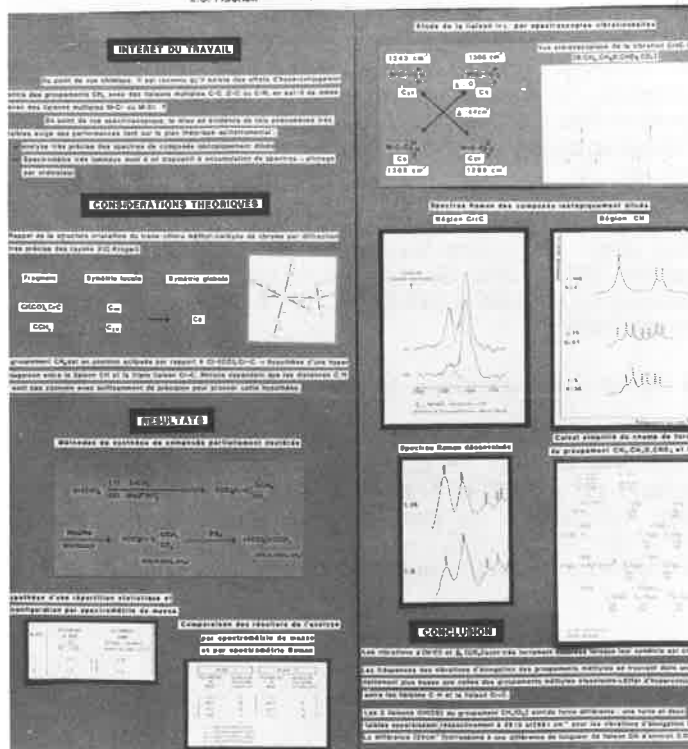
De l'avis général, ce programme divers a été bien ressenti des nombreuses personnes qui ont suivi ce colloque. Les communications ont, de leur côté, été à la fois diverses par leurs objets et homogènes par leur qualité. Il faut noter à leur propos que les deux tendances fondamentales de la chimie de coordination y étaient représentées, c'est-à-dire non seulement la modification des propriétés des ligands par les métaux, ce qui correspondait à l'axe central du colloque, mais aussi l'approche plus classique de modification des propriétés des métaux par les ligands, ce qui démontre encore une fois l'interaction profonde de ces deux démarches. Nous espérons tous que le prochain Congrès de la SFC, dans deux ans, connaîtra le même succès et la même homogénéité dans la qualité des travaux présentés.

F. Mathey

### HYPERCONJUGAISON ENTRE LE GROUPEMENT METHYLE ET LE GROUPEMENT METAL-CARBYNE DES COMPLEXES METALLOCARBYNIQUES

NOUYEN QUY DAO, M. JOUAN, G. FONSECA  
TRAN HUY HANG  
E.O. FISCHER

Laboratoire P.C.M. 208 510, Ecole Supérieure des Arts et Manufactures 63000 Clermont Ferrand  
Laboratoire de Spectroscopie Organique, Ecole Polytechnique 91128 Palaiseau  
Angewandte-Chemisches Institut der T.U.M., Munich, Allemagne Fédérale



## Colloque n° 7

### Les composés moléculaires conducteurs

Ce colloque a rassemblé environ soixante-dix personnes au cours des trois sessions qui lui ont été dévolues. Chacune de ces sessions a été ouverte par une conférence plénière, poursuivie par des communications orales et complétée par des affiches. Les conférenciers invités étaient les Professeurs J. Kommandeur (Pays-Bas), K. Bechgaard (Danemark) et M. Ribault (Orsay, France) qui ont présenté l'éventail des principales orientations développées dans ce thème de recherche.

Ces grandes tendances peuvent être regroupées autour des grandes familles de matériaux afin de présenter de manière synthétique l'essentiel des communications :

#### ● Les sels de cations radicaux dérivés du TTF (tétrathiofulvalène)

Les sels du tétraméthyltétrasélénotétracène, dit sels de Bechgaard, sont les premiers supraconducteurs organiques connus découverts à Orsay il y a quatre ans. L'étude des conditions d'apparition de la supraconductivité et en particulier la compétition entre état supraconducteur et magnétique (AF) est un point crucial qui a été présenté.

L'analyse de l'état fondamental du système électronique en l'absence et en présence de champ magnétique a conduit à élucider la compétition entre divers états possibles et à mettre en évidence l'effet Hall quantique.

Les analogues soufrés, sels du TMTTF synthétisés à Montpellier il y a plusieurs années, ont été largement étudiés au travers de calculs théoriques et de propriétés structurales électroniques, spectroscopiques et magnétiques. Le rôle du contre-ion diamagnétique et le type de transition de phase structurale (distorsion de Peierls) ou non structurale (état basse température AF) ont été mis en évidence. Ces études débouchent sur le problème du magnétisme monodimensionnel. Enfin, de nouveaux sels dérivés du TTF ont été présentés. Ces travaux mettent en cause des efforts de synthèse pour réaliser des molécules non centrosymétriques, des analyses cristallographiques montrant l'existence de composés isomorphes des sels TMTTF/TMTSF et des mesures de propriétés physiques prometteuses.

Une autre voie ouverte intéressante est d'associer les radicaux cations TMTTF avec des contre-ions magnétiques, de volume important, pouvant conduire à de nouveaux agencements moléculaires.

#### ● Les sels d'anions radicaux du TCNQ (tétracyanoquinodiméthane)

Les sels de TCNQ, premiers matériaux conducteurs organiques découverts au début des années soixante, sont toujours l'objet de travaux car le TCNQ est la molécule acceptrice d'électron idéale et sans équivalent à ce jour. Ainsi de nouveaux sels binaires présentant des situations particulières (deux types non équivalents d'empilements) ont été synthétisés et étudiés. Un regain d'intérêt se

manifeste sur des sels ternaires TCNQ - chaînes d'iode - cations ammoniums quaternaires, largement développés en France, présentant des caractères originaux liés au problème de commensurabilité entre les deux sous-réseaux TCNQ et iode.

De nouveaux sels ont été synthétisés en utilisant de nouveaux contre-ions sulfoniums, sélénoniums et phosphoniums : les études structurales et physiques ne sont pas encore suffisamment avancées pour situer leur apport.

Ces sels ternaires ont vu également une application originale dans la réalisation de films de Langmuir-Blodgett. L'introduction d'un groupement amphiphile sur un sel de pyridinium a permis de réaliser des couches monomoléculaires organisées et semi-conductrices. Enfin, dans cette optique de phase orientée, signalons la présentation de molécules (alkanoate de cuivre) type cristal liquide présentant des caractéristiques magnétiques.

#### ● Les complexes à transfert de charge

Cette série de composés, quelque peu délaissée ces dernières années, devrait connaître un regain d'intérêt. Déjà des tentatives prometteuses ont été annoncées : à partir d'un dithiopyrène complexé avec TCNQ d'une part, et à partir du ligand [Ni(dmit)<sub>2</sub>] (dimercaptoisotrithione) complexé avec TTF d'autre part. Ces deux matériaux présentent un caractère métallique jusqu'à 4K.

\*  
\*\*

En conclusion, ce colloque a montré le dynamisme de ce thème de recherche sur les matériaux moléculaires. Ces dernières années ont été marquées par les découvertes de métaux et supraconducteurs, mais ce n'est que la partie émergée de l'iceberg. Le travail de fond est lié au développement de « l'engineering » moléculaire et à la richesse des propriétés physiques des systèmes électronique et magnétique à dimensionalité restreinte. Du point de vue du chimiste, la réalisation de nouveaux matériaux plurimoléculaires passe par trois stades : choix de blocs moléculaires, réglés d'agencement et de combinaison, méthode de fabrication de monocristaux. Les tendances actuelles montrent que les agencements moléculaires entre des blocs organiques organométalliques inorganiques sont en train de se généraliser conduisant à de nouveaux solides à caractères multiples. La prévision actuellement très limitée ne pourra s'étoffer que par une meilleure compréhension de transferts électroniques. Avec ces armes la synthèse de nouveaux matériaux apparaît s'orienter dans trois directions principales :

- Nouveaux composés supraconducteurs (des iodures de biséthylène dithiolotétrathiofulvalène ont été trouvés supraconducteurs par une équipe de chercheurs soviétiques en 1984).
- Composés moléculaires ferromagnétiques.
- Phases orientées ou mésomorphes conductrices.

P. Delhaes

## Colloque n° 8

### Relation structure-réactivité dans les amphiphiles

Ces dernières années de nombreuses équipes ont étudié la structure d'agrégats formés d'amphiphiles. D'autres groupes de recherche ont utilisé ces systèmes pour favoriser ou inhiber certaines réactions chimiques ou photochimiques. Très récemment certains groupes ont cherché à relier l'influence de la structure à la réactivité et inversement. Ceci explique l'intérêt qui a été porté au colloque « Relation structure-réactivité dans les amphiphiles ». Trois thèmes actuellement en développement ont été choisis :

#### 1. Étude de mono- et multicouches sur support solide (couches de Langmuir-Blodgett) et à la surface eau/air

Pendant ces vingt dernières années, de nombreuses études de phénomène de surface ont été entreprises en utilisant les couches de Langmuir-Blodgett. Depuis quelques années différentes équipes,

tant en France qu'à l'étranger, ont tenté d'utiliser la structure particulière de ces films pour la mise en évidence de réactions sélectives tant chimiques que photochimiques. C'est ainsi que, très récemment, il a été réalisé des films conducteurs à partir de composés organiques constituant les multicouches. Cette technique a pu être utilisée comme système modèle de réactions biologiques se déroulant au niveau membranaire. C'est ainsi que certaines protéines membranaires forment des films lipoprotéiques possédant certaines activités enzymatiques des constituants membranaires natifs.

#### 2. Systèmes hétérogènes en milieu fluide tels que les vésicules et les micelles

Une mise au point détaillée des systèmes vésiculaires a été présentée. Il est actuellement possible de préparer des liposomes monodispersés en solution dans l'eau. De nombreuses études biophysiques sont actuellement en cours.

Ces dernières années une attention particulière a été portée aux systèmes micellaires permettant de solubiliser des enzymes dans des solvants non polaires.

La structure de la micelle inverse semble être peu perturbée par la présence d'enzyme ou de protéine et permet de modéliser le comportement de l'enzyme dans son environnement biologique. Ainsi certaines réactions enzymatiques faisant intervenir des constituants de solubilité différente vis-à-vis de l'eau pourront être catalysées par la micellisation.

#### 3. Polymérisation en vésicules et en émulsions

Une nouvelle classe d'amphiphiles contenant des groupements fonctionnels polymérisables est actuellement utilisée comme modèle de membrane présentant de nouvelles propriétés physico-chimiques. C'est ainsi que la polymérisation de certains lipides provoque la formation de vésicules polygonales dont la stabilité est accrue par rapport aux systèmes classiques. D'autres types de lipides, partiellement polymérisés, simulent des processus cellulaires.

Certains polymères synthétiques forment des latex. La taille et la structure de ces latex dépendent de la méthode de polymérisation de l'émulsion utilisée pour leur fabrication. Actuellement il est possible, en utilisant des émulsions ou micro-émulsions, d'obtenir des latex de très petite taille dont les applications sont nombreuses.

M. P. Pileni





## Colloque n° 9

# Structure et dynamique des liquides : leur impact en chimie

### Introduction

A l'issue de ce colloque, il nous semble utile de rappeler le texte de présentation rédigé il y a un an déjà :

« Les progrès récents dans la connaissance de la structure et de la dynamique des liquides moléculaires ou ioniques ont-ils un impact en chimie ? Il semble à l'heure actuelle important de ne pas traiter le solvant seulement comme un continuum, mais de tenir compte de sa structure microscopique. Ces questions seront abordées de plusieurs façons :

- étude par mécanique statistique de la dynamique conformationnelle et de la réactivité;

- construction de modèles approchés rendant compte des études expérimentales les plus variées : spectroscopiques, thermodynamiques, cinétiques...

Ce colloque veut essayer de faire le point sur ces questions et de mettre en contact des spécialistes de disciplines différentes, mais ayant à utiliser des liquides au cours de leurs recherches ».

Dans ces conclusions, nous allons essayer de dégager les thèmes majeurs débattus lors du colloque et de voir comment ils s'articulaient par rapport au projet initial et quelles perspectives ils nous ouvrent.

### Thèmes principaux du colloque

#### • Modélisation de l'ordre local

L'étude de l'ordre local a été le thème dominant du colloque. Il est frappant de constater que cette étude peut être rapprochée par des méthodes aussi différentes que la simulation sur ordinateur (Jorgensen-Bigot) et la simulation chimique d'une classe de réactions enzymatiques (Savéant).

L'approche par simulation sur ordinateur est maintenant appliquée à des situations très variées : interactions entre paires dans les liquides purs et les solutions diluées (solutions ioniques, étude des conformations des hydrocarbures dans l'eau et du dichloro-1,2 éthane dans le chlorure de méthyle), les profils de réaction qui permettent de suivre les interactions soluté-solvant au cours de la réaction.

Un très bel exemple de la simulation chimique est l'étude des réactions d'oxydoréduction des porphyrines de fer. On peut, ainsi, par l'étude de systèmes moléculaires intégrés simuler les effets d'environnements protéiniques en chimie enzymatique : la protection contre le milieu extérieur, la discrimination par effet stérique et l'effet de solvant « local ».

Des progrès ont été aussi réalisés dans l'étude expérimentale de l'ordre local par le développement de techniques relativement anciennes comme la RMN ou plus récentes telles que la substitution isotopique en diffraction de neutrons. Ainsi, la RMN permet d'atteindre des informations sur la sphère de solvatation et sur les associations en paires de molécules dans différents solvants (Hertz). En diffraction de neutrons, des progrès expérimentaux récents permettent d'obtenir avec précision l'ordre local dans des systèmes tels que K dans KCl (Dupuy).

#### • Paramètres microphysiques des réactions chimiques

Des progrès considérables ont été faits dans la recherche de l'origine et la compréhension microscopique des constantes de vitesse dans certaines réactions type.

L'étude du transfert entre donneur et accepteur permet de mettre en évidence le rôle de la diffusion, la forme de l'interaction et l'influence du solvant. La distance de réaction (ou zone de réaction) contient tous les paramètres microphysiques du transfert (Sipp). L'effet des barrières de solvatation dans la dynamique de l'échange  $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$  est calculé par les méthodes de la dynamique brownienne (Turq).

L'effet de solvant sur la réactivité est aussi étudié dans le cas de la réaction d'un anion sur une molécule neutre polarisable ( $Br^- + Br_2 \rightleftharpoons Br_3^-$ ) par la technique de relaxation chimique par saut de température (Monjoint). La même méthode est appliquée à l'étude du rôle de la dynamique de désolvatation dans les processus de reconnaissance biomoléculaires (Guillerez).

#### • Systèmes complexes

La connaissance de l'ordre local peut permettre, par analogie, de s'attaquer à des systèmes plus complexes. Ainsi, une électrode peut être considérée comme une grosse particule chargée et tous les modèles et méthodes vus précédemment deviennent transposables. On peut, ainsi, faire une étude détaillée de la compacité des couches adsorbées et des effets dipolaire et orientationnel (Badiali).

La même approche analogique permet de comprendre le repliement de grosses molécules biologiques en solution dans l'eau par l'effet des interactions hydrophobiques (Jorgensen).

Les concepts utilisés pour décrire les interactions et l'ordre local des électrolytes simples sont applicables aux polyélectrolytes globulaires (micelles, polysaccharides, protéines...). En revanche, la description est beaucoup plus complexe pour les polyélectrolytes anisotropes et flexibles (Drifford).

Par diffusion des RX, ont été mis en évidence les facteurs influençant l'ordre smectique dans des cristaux liquides dissymétriques et fortement polaires : le caractère amphipathique, le désordre des chaînes aliphatiques et les interactions entre dipôles permanents (Guillon).

#### • Mesures macroscopiques

Les mesures macroscopiques de précision restent indispensables pour tester la validité des modèles microscopiques proposés.

Les mesures des coefficients d'autodiffusion et de la mobilité des contre-ions dans les solutions de polyélectrolytes sont des sondes très sensibles aux interactions ioniques (Tivant).

L'interprétation du pic endothermique, dans la courbe de chaleur spécifique de la transition vitreuse, par thermodynamique statistique introduit le rôle de la polymérisation chimique sur cette transition (Cunat).

Des mesures de permittivité diélectrique statique, associées à des mesures de masse volumique permettent d'accéder à une meilleure connaissance de la structure de mélanges binaires ou de liquides fluorés (Diguët).

#### • Techniques expérimentales

Une assez grande variété de techniques expérimentales permettant d'atteindre la structure ou la dynamique locale a été exposée lors de ce colloque. Pour interpréter les résultats de la diffusion quasi élastique des neutrons, on fait généralement l'hypothèse du découplage des mouvements de translation, rotation et vibration. En jouant sur la gamme de transferts de moment et d'énergie, on peut mettre en évidence les paramètres géométriques et dynamiques de ces différents mouvements. Un bel exemple de l'application de la diffusion des neutrons est l'étude de la dynamique de molécules cycliques (Lassègues).

L'étude par spectroscopie Raman permet de suivre les équilibres conformationnels des alcanes normaux sous pression de gaz (Maissara). En particulier la pression favorise les conformations gauches. Dans le cas de la vapeur de soufre, l'étude des modes de vibration permet de caractériser les différentes espèces moléculaires  $S_i$  présentes (Lenain).

On a déjà vu, plus haut, l'application de la RMN à l'étude de l'ordre local (Hertz). La RMN permet aussi d'étudier la solubilité de l'oxygène et du monoxyde d'azote dans les fluorocarbures; elle met en évidence des interactions dipolarisées modulées par la diffusion rotationnelle (Serratrice).

La relaxation chimique par saut de température induit à l'aide d'un laser déclenché permet d'atteindre des temps de relaxation d'équilibre chimique de l'ordre de quelques nanosecondes (Guillerez-Monjoint).

Le couplage d'expériences en diffusion de la lumière et diffusion de neutrons aux petits angles permet d'étudier la structure et la

dynamique de gros objets en solutions tels que les polyélectrolytes, micelles... (Drifford).

#### Conclusions et perspectives

Ce colloque a permis de révéler les progrès très importants réalisés récemment dans la connaissance de la structure et de la dynamique de l'ordre local et leurs applications dans l'étude des mécanismes de la réactivité chimique, ainsi que l'extension par analogie à d'autres domaines tels que l'adsorption ou les polyélectrolytes.

Dans l'ensemble, il nous semble que ce colloque a été d'un très bon niveau, d'une façon assez homogène. Sa réussite principale aura peut-être été de faire se rencontrer des groupes très dispersés ou trop spécialisés pour interagir entre eux.

Il aura manqué une fresque de choc sur les applications de ces progrès à la chimie industrielle : effet du solvant sur les produits d'une réaction, le rendement et la sélectivité; comparaison entre l'électrochimie en phase aqueuse ou phase organique; importance du solvant en synthèse électrochimique. On peut aussi regretter la mauvaise intégration des posters dans le colloque, due à leur localisation trop éloignée et le peu de temps laissé à leur présentation. Il faudrait prévoir une présentation orale de synthèse de l'ensemble des posters ainsi qu'une Table ronde sur quelques thèmes de prospective. Étant donné la nouveauté et la vigueur des sujets traités, il nous semble utile de continuer des rencontres sur les thèmes du colloque et de les étendre à un public plus large, en particulier du côté des applications.

Soulignons qu'un travail important de prospective a été réalisé par un groupe de travail animé par le Professeur Bratos. Le rapport qui en découle, intitulé « Réactivité Chimique en Phase Liquide » sera publié dans le courant de 1985 par le *Journal de Chimie-Physique*.

Le Comité scientifique du colloque : A. J. Dianoux (Responsable), S. Bratos, P. Chieux et J. J. Delpuech.

## Colloque n° 10 Les biomatériaux

Les biomatériaux n'ont retenu, jusqu'à une époque récente, qu'une faible part des activités des chimistes français. Toutefois, les besoins croissants de notre Société, l'énoncé de plus en plus précis des caractéristiques souhaitées pour les biomatériaux implantés, le rapprochement de plus en plus fructueux entre médecins, chirurgiens, odontologistes d'une part, chimistes, biologistes, physiciens, mécaniciens d'autre part, conduisent à un renforcement considérable, depuis quelques années, de l'intérêt porté par les laboratoires de recherche à ce type de matériaux, comme en témoignent la multiplication des colloques spécialisés dans ce domaine, tant au plan national qu'international, et l'importante fréquentation du colloque SFC 84 traitant de ce sujet.

Le terme de biomatériaux recouvre un grand nombre de produits, dont une meilleure étude est nécessaire si l'on veut progresser de façon scientifique dans leur connaissance et leur utilisation : on peut distinguer les biomatériaux naturels normaux (os, dents, vaisseaux, sang...), ou pathologiques (calculs, caillots, cristallites responsables d'arthroses...), les biomatériaux artificiels destinés à remplir certaines fonctions (prothèses osseuses ou dentaires, prothèses de vaisseaux et prothèses cardiaques, liquides

transporteurs de gaz respiratoires...), et les médicaments solides. Il s'agit donc d'un très vaste domaine, où s'introduit l'étude de la formation, de l'évolution, du comportement des matériaux en milieu biologique, où collaborent nécessairement des spécialistes de disciplines variées. C'est effectivement une rencontre pluridisciplinaire qui s'est déroulée dans le cadre du colloque, à laquelle ont participé de nombreux industriels, et l'on ne peut que se réjouir de l'animation des discussions qui ont succédé aux exposés ou qui se sont déroulées devant les communications affichées, discussions qui ont permis de constater que le dialogue s'est bien instauré entre les représentants des différentes disciplines.

Pour éviter une dispersion excessive des travaux, le Comité d'organisation du colloque a limité les sujets traités à trois thèmes : les tissus durs, la circulation sanguine, l'ophtalmologie, où les résultats récents sont apparus comme les plus significatifs. Il a délibérément écarté tout le domaine des organes artificiels.

Le colloque s'est ouvert, après l'exposé d'introduction, sur deux conférences où les Professeurs Sedel et Christel, orthopédistes de haute compétence, ont exposé respectivement les éléments du

cahier des charges relatifs aux biomatériaux artificiels en général, et les méthodes d'évaluation de la biocompatibilité de ces matériaux : ainsi se trouvait tracé le cadre à l'intérieur duquel doivent se situer les recherches les concernant.

La session sur les tissus durs, qui rassemblait autour de la conférence présentée par le Professeur J. L. Katz, Directeur du Département de génie biomédical du Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, N. Y., USA), 6 communications orales et 2 communications affichées, a permis de dégager deux centres d'intérêt : la réalisation de nouveaux biomatériaux pour prothèses osseuses ou dentaires (à l'exclusion des prothèses métalliques traitées dans des réunions scientifiques récentes), et le comportement physique ou physico-chimique de biomatériaux naturels ou synthétiques.

La session sur la circulation sanguine, où ont été présentés, en plus des conférences, 5 communications orales et 7 communications affichées, s'est appuyée sur deux conférences, présentées par le Professeur Jozefowicz sur les polymères antithrombogènes et Mlle R. Éloy, Directrice de l'U. 37 de l'INSERM sur les biomatériaux

hémocompatibles implantables, et trois exposés sur les substituts du sang transporteurs d'oxygène émanant de deux laboratoires de chimie (Mme Dellacherie, à l'ENSIC Nancy, et le Professeur J. Riess de l'Université de Nice) et de deux centres de transfusion sanguine (M. Vigneron à Vandœuvre-lès-Nancy et M. Valla à Saint-Laurent-du-Var).

La session sur l'ophtalmologie a permis de cerner, au travers de la conférence présentée par M. Lenne (Essilor International) et de la communication de MM. Hild et Wajs, les possibilités remarquables attendues de nouveaux biomatériaux très prometteurs.

En conclusion, le colloque sur les biomatériaux a permis d'exprimer, devant un auditoire nombreux et attentif représentant les divers domaines de la chimie et les industriels, le dynamisme d'une recherche où le dialogue interdisciplinaire est engagé dans d'excellentes conditions, et où les chimistes peuvent trouver un vaste champ d'expérimentation et de réflexion.

G. Montel

## Colloque n° 11

### Simulation mathématique en chimie

Le programme du colloque 11 prévoyait plusieurs conférences générales sur des sujets en plein développement.

Les corrélations qui pourraient exister entre les propriétés cancérigènes de nombreux hydrocarbures et leurs propriétés physico-chimiques ont été étudiées depuis de nombreuses années. La conférence de MM. Duquesne et Sallantin a montré comment on pouvait remplacer ces premières approches par une démarche plus systématique. Il serait intéressant d'approfondir la remarque d'un des auditeurs qui rappelait que la méthode de Huckel, très souvent utilisée dans ces corrélations, était déjà une méthode topologique faisant intervenir implicitement la forme des molécules.

L'introduction des dimensions fractales est relativement récente en chimie, mais les applications semblent déjà très nombreuses. Les exemples, cités par P. Pfeifer, ont porté sur la composition des minéraux, la structure des sols, les couches d'adsorption, l'organisation spatiale des sites catalytiques, etc., ainsi que sur les conséquences qui en résultent pour les cinétiques de diffusion ou de réaction. Cette conférence sera publiée sous la forme d'une mise au point générale.

J. Garnier a présenté successivement les principales méthodes de prédiction des conformations de protéines à partir de leurs structures primaires, que ce soient des méthodes statistiques ou des méthodes de calculs d'énergies d'interactions. La discussion a mis en évidence deux critères de concordance avec l'expérience, l'un très global (comme le pourcentage en hélice alpha) et l'autre beaucoup plus local, au niveau des résidus d'acides aminés.

Malgré les progrès réalisés, la prévision des structures secondaires ou tertiaires n'est, dans la majorité des cas, pas encore possible. Des développements sont encore nécessaires dans la mise au point de méthodes permettant une exploration plus rapide et plus sûre des minimums d'énergie. Il s'agit peut-être d'un domaine où les rôles de l'informaticien (mise au point d'algorithmes efficaces) et du mathématicien sont aussi importants que celui du chimiste.

La présentation de l'Association Nationale du Logiciel, par son Directeur J. Ducloy, a permis d'évoquer le problème de la diffusion des logiciels scientifiques. Il existe enfin un organisme consacré à cette tâche et on peut espérer que le Catalogue diffusé lors du Congrès encouragera les laboratoires à faire connaître les logiciels qu'ils ont mis au point, et à assurer une diffusion adaptée à chaque cas particulier.

Il est impensable de résumer toutes les autres communications qui avaient été classées en trois catégories principales :

- statistiques et systèmes experts,
- conformations, propriétés électriques, réactivité,
- thermodynamique et cinétique.

L'analyse des méthodes et sujets abordés a suscité les remarques suivantes :



● La chimie quantique a été relativement peu représentée; l'existence de nombreux colloques consacrés à cette discipline explique-t-elle cette « désaffection » ?

● Il y a eu beaucoup plus d'exposés sur la RMN que sur la spectroscopie d'absorption infrarouge alors que ces deux méthodes spectroscopiques font appel aux mêmes outils informatiques (transformée de Fourier, calculs moléculaires, etc.).

Des progrès sont cependant perceptibles dans l'interprétation automatique des spectres vibrationnels, RMN et RPE. Souvent les communications indiquent la limite des approches purement formelles. Ce n'est pas le moindre mérite de l'informatique que de mettre le doigt sur les traitements théoriques généralisables à l'ensemble des systèmes moléculaires et d'indiquer les modèles applicables localement ou qui font appel à une perception intuitive ou à des arguments peu quantitatifs.

● La plupart des sujets ont été abordés dans une optique essentiellement fondamentale et il semble qu'il y ait eu relativement peu de représentants de l'industrie chimique parmi les auditeurs. Était-ce dû au titre général du colloque : « Simulation mathématique en chimie » ?

● Le développement de la synthèse en chimie organique assistée par ordinateur; développement aidé notamment par l'affinement des méthodes de reconnaissance de forme. Les bases de données sont encore à développer largement, mais ceci pourrait se concevoir comme une activité collective grâce à la structure modulaire de ces bases. Dans l'avenir, le chimiste organicien sera amené à faire appel plus fréquemment à l'ordinateur. Cette évolution sera accélérée par le développement de logiciels reconnaissant de mieux en mieux un langage proche de celui utilisé normalement par l'expérimentateur.

Les lignes qui suivent tentent de refléter la grande richesse du débat engagé lors de la Table ronde « Chimie et micro-informatique ». Cette Table ronde a constitué un temps fort du colloque et permis à chacun de mieux apprécier les enjeux et les perspectives. L'intérêt manifesté par les participants tient sans doute au rapport beaucoup plus étroit du chimiste avec la micro-informatique qu'avec la « grande informatique » des centres de calcul. Cette différence est évidente dès la phase du choix du matériel et de logiciel dans lequel le chimiste est directement impliqué lorsqu'il s'agit de micro-informatique — alors que les choix de matériel sont le fait de spécialistes informaticiens dans le cas de la « grande informatique ».

Dans son exposé introductif, François Choplin a indiqué les différentes fonctions que la micro-informatique joue dans une grande entreprise chimique comme Rhône-Poulenc : poste bureautique (tableurs), moyen d'accès (à la grande informatique, à un service de messagerie, à une banque de données, au Vidéotex, etc.), outil de saisie (de programmes, de données, de texte, etc.), outil de gestion, outil de calcul scientifique.

Le micro-ordinateur peut être utilisé de trois façons :

- a) comme ordinateur autonome,
- b) comme « terminal intelligent » d'un gros ordinateur,

c) comme dispositif de contrôle d'un appareil ou d'une expérience, et moyen d'acquisition des mesures faites par l'appareil.

Pour le chimiste, il est souvent préférable de choisir un micro-ordinateur monoposte qui évite les difficiles problèmes de priorité (fonctionnement en mode autonome ou comme terminal « intelligent ») qui se posent avec les « multiposte ». Le support technique nécessaire avec les machines multiposte (qui sont généralement plutôt des mini- que des micro-ordinateurs) est alors réduit à sa plus simple expression. Point n'est besoin d'un personnel spécifique supplémentaire (difficile à embaucher et à garder...). Mais si le micro-ordinateur séduit tant le chimiste par ses possibilités (allant jusqu'au traitement de texte pour rédiger les articles), est-il vraiment la panacée ?

Sûrement pas d'après les nombreux intervenants qui regrettent beaucoup que l'adaptation de cet outil aux besoins du chimiste soit encore très imparfaite.

En particulier, le besoin de représenter les molécules (formules développées, structures tridimensionnelles) requiert des terminaux graphiques spécialisés utilisables sur certains « mini » mais guère sur les « micro ».

D'autre part, les langages de programmation ne sont pas bien adaptés au mode de pensée du chimiste, et les expériences de programmation en langage naturel restent encore peu connues.

Les langages utilisés, en particulier les divers avatars du « BASIC », sont assez nombreux pour que l'on puisse évoquer la tour de Babel. Mais, dans une perspective de circulation des logiciels, il importe surtout qu'un langage, même inconnu du chimiste, puisse être « connu » de son ordinateur (d'où l'intérêt des normes relatives aux langages).

Cela repose sur un bon choix du système d'exploitation (CP/M pour les « 8 bits », MS-DOS pour les « 16 bits », et bientôt UNIX pour les « 32 bits »... mais les avis ne sont pas unanimes). L'efficacité du développement de logiciels notamment en chimie passe par un bon « environnement de programmation », et cet environnement exige de la mémoire vive. D'un autre côté, il n'est certainement pas raisonnable (ni possible !) de vouloir tout faire sur un micro-ordinateur. Se rappeler en temps opportun toutes les possibilités qu'offre l'accès à un réseau paraît essentiel.

On a cependant pu voir au cours des démonstrations que des logiciels prévus pour de gros ordinateurs peuvent être partitionnés en unités ne nécessitant que 48 kilo-octets de mémoire vive.

Enfin le matériel, même fiable, n'est pas à l'abri des pannes. Comme les autres utilisateurs de « micro », le chimiste veut pouvoir trouver les pièces de rechange et le service de dépannage nécessaires. Exigence redoutable à satisfaire dans un contexte d'évolution rapide où la pérennité des marques commerciales ne peut être garantie...



## Colloque n° 12

### Cinétique homogène et photochimie

Ce colloque était organisé en l'honneur du Professeur Michel Niclause, à l'occasion de son départ à la retraite. Les principaux thèmes de ce colloque avaient donc été choisis en référence à l'œuvre scientifique du Professeur Niclause et, aussi, en raison de l'intérêt qu'ils pouvaient présenter pour la communauté scientifique française qui s'intéresse à la cinétique homogène. Chacun des trois thèmes qui seront précisés ci-dessous a été illustré par une conférence et par de nombreuses communications orales et affichées. Au total, 46 communications ont été enregistrées et plus de 100 participants ont suivi les travaux du colloque.

**Le premier thème** concernait les réactions radicalaires en chaînes complexes, notamment les oxydations lentes, les combustions, les pyrolyses, etc. La conférence d'introduction intitulée « Vers un modèle d'ensemble de l'auto-inflammation des hydrocarbures » était présentée par le Dr Colin P. Quinn, de la Société Shell Research, Thornton (G.B.). Dans cette conférence, le Dr Quinn montrait comment un modèle thermique et cinétique de l'auto-inflammation des hydrocarbures, entièrement fondé sur des considérations fondamentales, peut servir de base pour prédire des comportements de mélanges air-hydrocarbures dans diverses circonstances ou pour concevoir des moteurs et les carburants qu'ils utilisent. Ce modèle thermo-cinétique, pour simplifié qu'il soit, a aussi permis la modélisation de nombreux phénomènes : l'auto-inflammation spontanée à l'origine du phénomène de « cliquetis », l'action des agents antidétonants au plomb, l'allumage dans les diesels, l'action des agents améliorant l'indice de cétane, l'auto-inflammation accidentelle des mélanges hydrocarbures-air sur une surface chaude, etc. Le Dr Quinn a montré en définitive que de tels modèles mécanistiques sont, en dépit de leurs imperfections, bien supérieurs aux modèles empiriques car ils sont applicables ou extrapolables à une grande variété de phénomènes. Mais, ces modèles exigent en retour une bonne connaissance des transferts de chaleur, des processus élémentaires et de leurs constantes de vitesse, donc, en définitive, toute une mobilisation de moyens au niveau le plus fondamental.

Les communications orales présentées à la suite de cette conférence traitaient précisément de techniques nouvelles permettant d'améliorer la connaissance des processus élémentaires, de déterminer des constantes de vitesse et de modéliser les systèmes complexes à partir de leurs mécanismes réactionnels.

**Le second thème** du colloque était plus particulièrement consacré à l'étude expérimentale et théorique des réactions unimoléculaires. Il était illustré par une conférence introductive sur les « Théories détaillées et mesures expérimentales directes de processus unimoléculaires » donnée par le Professeur Jürgen Troe de l'Université de Göttingen (RFA). Dans cette conférence, le Professeur Troe s'attachait à démontrer l'importance des réactions unimoléculaires non seulement dans les dissociations thermiques, les isomérisations et les transitions électroniques induites par les collisions thermiques en milieu inerte, mais aussi dans les photolyses et photoisomérisations, les radiolyses induites par les rayonnements haute énergie, la décomposition des ions moléculaires induite par bombardement électronique, absorption de lumière ou par échange de charge, toutes les réactions inverses des dissociations, comme les recombinaisons, les associations, etc. Dans tous les cas, une particule A est activée en A\* et A\* subit une transformation gouvernée par différents processus élémentaires :

dissociation, isomérisation, désactivation collisionnelle ou association. Les lasers permettent de préparer des concentrations considérables de particules fortement excitées et de les caractériser par leur spectre UV. Des réactions d'isomérisation et de dissociation ont donc pu être suivies en absence de collision. Mais le transfert collisionnel d'énergie de ces particules a aussi été observé. On a donc pu relier l'efficacité des collisions ou la quantité d'énergie transférée par collision à l'énergie d'excitation des particules, cette efficacité diminuant avec l'énergie d'excitation. Ainsi, les théories RRKM peuvent être testées directement sur des systèmes photochimiques ce qui permet en retour de donner une représentation satisfaisante des réactions unimoléculaires thermiques.

Cette conférence a été suivie de quelques communications concernant la détermination de constantes de vitesse dans le domaine où celles-ci dépendent de la pression (fall off). Cette session a vivement intéressé un public souvent mal informé de l'importance de ces théories, en particulier dans le domaine de la photochimie et de la spectrométrie de masse organique.

**Le troisième et dernier thème** du colloque concernait la photophysique et la photochimie. La conférence d'introduction était donnée par le Professeur F. C. de Schryver de l'Université Catholique de Louvain (Belgique), sous le titre : « Étude cinétique d'interaction à l'état excité dans les systèmes micellaires et



bichromophores ». Le Professeur de Schryver a montré que l'étude du déclin de fluorescence d'excimères ou d'exciplexes de molécules bichromophores permet l'analyse structurale de conformères et la mesure de leurs caractéristiques thermochimiques de formation en solution. Ces informations appliquées aux systèmes micellaires permettent d'intéressantes déterminations structurales. A la suite de cette conférence ont été proposées un très grand nombre de communications relatives aux systèmes bichromophores, notamment, mais également aux transferts d'énergie inter- ou intramoléculeaires déterminés à partir du déclin de fluorescence, à des phototransformations spécifiques en matrice de gaz rares en phase aqueuse ou en phase gazeuse et à des modélisations de cinétique de formation d'excimères. Ce qui a pu frapper dans ce thème « Photochimie », c'est le foisonnement des directions de recherches, sans doute lié au perfectionnement des techniques, et la tendance de plus en plus marquée à l'étude de systèmes d'intérêt biologique.

Le 8<sup>e</sup> Symposium international « Gas Kinetics », qui s'est tenu à Nottingham (G.B.) en juillet 1984, avait mis l'accent sur les théories des processus réactifs et des états de transition. On y avait beaucoup débattu de cinétiques d'état à état, de réactivité d'états vibrationnels hautement excités et des multiples problèmes liés au transfert d'énergie intramoléculeaire. Il est vrai que la présence d'éminents spécialistes des réactions unimoléculaires comme R. A. Marcus, B. S. Rabinovitch, J. Troe, H. M. Frey, ... ne pouvait que renforcer cette orientation du symposium. Mais, à Nottingham comme à Nancy, une grande place fut réservée à l'étude des processus élémentaires et des réactions complexes (oxydations, pyrolyses, réactions atmosphériques), à la modélisation de ces dernières, aux analyses de sensibilité dans les estimations paramétriques, aux techniques de détection et d'étude des espèces intermédiaires de réaction.

Au total, les progrès enregistrés ces dernières années, semblent essentiellement dus à la mise au point et au perfectionnement de techniques permettant de suivre l'évolution *in situ* des intermédiaires réactionnels à courte durée de vie :

- réacteurs très basse pression (v.l.p.p.), spectromètres,
- réacteurs à très court temps de séjour,
- spectrophotomètres à écoulement bloqué,
- réacteurs à écoulement et à décharge, tubes à choc,

- spectroscopie à modulation moléculaire,
- lasers accordables, fluorescence induite, Raman de résonance, RPE, etc.

La plupart de ces techniques ont beaucoup bénéficié du développement de l'informatique et d'importants progrès peuvent encore être attendus. L'informatique permet également de prévoir le comportement des réactions dans deux domaines d'activité bien distincts :

- le calcul *ab initio* des surfaces de potentiel et des caractéristiques des complexes activés (certaines constantes de vitesse ou sections droites de collision calculées sont plus précises que les données expérimentales !);
- la modélisation *mécanistique* des systèmes complexes.

Le premier domaine est celui de la dynamique chimique. Le second, plus spécifique de la cinétique chimique, est essentiel pour les applications pratiques. Il ressort clairement des débats du colloque qu'un modèle fondé sur le mécanisme réel de la réaction est bien supérieur à tout autre modèle empirique car il est extrapolable dans un très grand domaine expérimental et il a valeur universelle. Mais, la mise en œuvre de ces modèles mécanistiques exige en retour une parfaite connaissance des processus élémentaires et de leurs constantes de vitesse, donc une mobilisation des moyens au niveau le plus fondamental. Parmi ces moyens, on peut citer, outre les techniques susmentionnées de détection et d'étude des espèces intermédiaires de réaction, toutes les méthodes d'évaluation des caractéristiques des complexes activés, les calculs *ab initio* lorsqu'ils sont possibles, les évaluations d'entropie d'activation par les méthodes de la cinétique thermochimique (développées notamment par S. W. Benson et H. E. O'Neal), l'évaluation des constantes de vitesse de processus unimoléculaires, etc. C'est sans doute dans ces derniers domaines que notre communauté scientifique accuse le plus grand retard. L'un des mérites de ce colloque n° 12 aura été de faire prendre conscience de ces lacunes : gageons que les jeunes équipes qui démarrent sur ces questions difficiles sauront rattraper le temps perdu pour peu qu'on leur en donne les moyens en formation de base (on pense aux nouveaux D.E.A. et aux nouvelles thèses) et, bien sûr, en matériel.

## Division Chimie physique

### Réunions internationales de chimie physique en 1984

La première Réunion internationale de chimie physique organisée en France a eu pour origine une initiative de Jean Perrin, en 1928, sur un sujet qui, aujourd'hui encore, pourrait sans doute être repris avec profit : « L'activation et la structure des molécules ».

C'est en 1947 qu'une autre Réunion fut organisée à Bordeaux, conjointement par la Société de Chimie physique et la Faraday Society, sur les phénomènes de surface.

Depuis 1950, les Réunions internationales de la Société de Chimie physique ont pris un rythme au minimum annuel, en même temps que se développait la coopération internationale. Depuis 1973, cette coopération entre les différentes Sociétés de chimie physique s'est manifestée, entre autres, par l'organisation de Réunions conjointes des quatre sociétés existantes : Associazione Italiana di Chimica Fisica, Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Faraday Division of the Royal Society of Chemistry, Société de Chimie physique. Ces Réunions ont lieu désormais au cours des années paires, à tour de rôle dans chacun des pays intéressés.

En septembre 1984, il y a eu ainsi la 38<sup>e</sup> Réunion internationale « chimie physique » organisée par la S.C.P. (en train de devenir la Division Chimie physique de la Société Française de Chimie) et tenue en France. La semaine suivante avait lieu la Réunion conjointe des quatre sociétés (39<sup>e</sup> Réunion internationale de la S.C.P.) dont nos collègues allemands étaient cette fois les hôtes.

En raison de la période de transition que nous traversons, liée à la création de la Société Française de Chimie par la Société Chimique de France et la Société de Chimie physique, nous n'avons pas pu éviter un chevauchement de dates entre la 38<sup>e</sup> Réunion internationale de chimie physique et le Congrès SFC 84 de Nancy. Il va de soi que l'avenir ne verra plus de tels « télescopages ». Mais, en dépit de ce contretemps, on peut certainement se réjouir que la Réunion de chimie physique comme le Congrès de Nancy aient tous deux connu une affluence de participants extrêmement satisfaisante.

On trouvera ci-dessous de brefs comptes rendus de ces deux Réunions de chimie physique.

## Photophysique et photochimie au-delà de 6 eV

La 38<sup>e</sup> Réunion internationale de la Société de Chimie physique s'est tenue, du 17 au 21 septembre 1984, à Bombannes (Gironde). L'objet de la réunion était de dresser un bilan de l'état de nos connaissances relatives aux processus photophysiques et photochimiques ayant lieu à partir d'états moléculaires d'énergie élevée. Le domaine d'énergie supérieure à 6eV délimité par le début de l'absorption de l'oxygène correspond donc à la région de l'ultraviolet sous vide (VUV). Les développements instrumentaux récents, tant du point de vue des techniques de détection que des sources de rayonnement, ont permis de progresser rapidement dans l'étude de la spectroscopie, de la dynamique et de la réactivité des molécules fortement excitées. Les 18 conférences invitées et les 56 communications présentées témoignent de l'intérêt suscité et de la diversité des recherches dans ce domaine.

L'excitation des molécules dans la région d'énergie supérieure à 6eV met en jeu des espèces ionisées et des états électroniques de haute énergie des espèces neutres (en particulier des états de Rydberg) qui peuvent interagir entre eux ou avec des continua d'ionisation et de dissociation.

Différents traitements théoriques permettent de décrire des surfaces de potentiel mises en jeu et de rendre compte des couplages qui interviennent dans cette région caractérisée par une grande densité d'états. Citons les calculs ab initio avec interaction de configuration, la théorie du défaut quantique à plusieurs voies, la description des couplages non adiabatiques et des interactions vibroniques.

Du point de vue expérimental, la préparation sélective de ces états moléculaires très excités utilise de plus le rayonnement synchrotron monochromatisé et de longueur d'onde variable, et des

lasers émettant dans l'ultraviolet lointain à longueur d'onde fixe comme les lasers à fluorure d'argon (1930 Å) ou à fluor (1576 Å) ainsi que des lasers VUV accordables générés par mélange de fréquence. Parallèlement à ces méthodes d'excitation monophotonique se développent des méthodes laser d'absorption et d'ionisation multiphotonique (passant dans certains cas par l'intermédiaire d'états résonnants) applicables aussi bien en phase gazeuse qu'en milieu condensé.

Les états atteints dans le domaine d'énergie supérieure à 6eV évoluent par différentes voies de relaxation compétitives (fluorescence, transitions non radiatives intramoléculaires, dissociation directe, prédissociation, ionisation, auto-ionisation) qui sont caractérisées par des techniques de détections variées basées sur la spectroscopie optique, la spectrométrie de masse, la spectroscopie photoélectronique, qui peuvent être couplées entre elles dans la méthode de coïncidence.

Les processus photochimiques unimoléculaires ou bimoléculaires initiés à énergie supérieure à 6eV constituent également une des conséquences les plus étudiées de l'interaction de photons VUV avec les molécules polyatomiques.

Les recherches dans cette perspective s'étendent de l'étude très fine de la photofragmentation des petites molécules en phase gazeuse à des études de photochimie classique sur les composés organiques de taille intermédiaire, dont le seuil d'absorption se situe au-dessus de 6eV et à l'étude des effets de l'irradiation de films polymériques par des lasers de grande puissance. Cette dernière approche (photodécomposition ablative) est susceptible d'applications prometteuses dans le domaine de la technologie des semi-conducteurs et de la microchirurgie.

Des réactions chimiques collisionnelles sont également induites à partir d'espèces très énergétiques. Ce type de recherches a été illustré dans le cas des réactions d'atomes d'hydrogène translationnellement chauds et optiquement alignés ou celui des réactions entre halogène et gaz rares qui sont à l'origine de la découverte des lasers à excimères et qui, à leur tour, fournissent des sources de rayonnement permettant l'excitation des états d'énergie élevée des molécules.

En conclusion, le choix du sujet de cette conférence a montré que

ce domaine se développe dans des directions très diverses et en constante évolution. Les échanges entre les chimistes et les physiciens expérimentateurs et théoriciens se sont relevés très amicaux et, espérons le, profitables.

Les actes de la réunion seront publiés dans leur intégralité dans un livre édité par Elsevier et dont la publication est prévue au printemps de 1985.

F. Lahmani, Présidente du Comité d'organisation.

## Laser studies in reaction kinetics

Evangelische Akademie Tutzing (Bavière), 24-27 septembre 1984

Depuis une dizaine d'années les Sociétés de chimie physique de France, Grande-Bretagne, Allemagne et Italie organisent, tous les deux ans, une Réunion conjointe sur un sujet scientifique de grande actualité. C'était la Deutsche Bunsen Gesellschaft qui était, cette année, l'hôte de la réunion. Cette Réunion, organisée par E. W. Schlag (Munich) et J. Troe (Göttingen), avec la collaboration de R. Ben Aïm (Paris), G. Giacometti (Padoue), P. Rigny (Gif-sur-Yvette), I. W. M. Smith (Cambridge) et K. H. Welge (Bielefeld) s'est déroulée en septembre 1984 à Tutzing (Bavière), sur les bords du lac de Starnberg, avec la participation de 150 personnes venues de tous les coins du monde. Les discussions ont été animées; la localité (un vieux château dans un parc au bord du lac) était très agréable, et le cadre de l'organisation, avec un concert au château et un buffet de style bavarois, était fort sympathique. Au total la Réunion a renforcé les liens bien amicaux entre les physico-chimistes européens.

Le choix du sujet « *Études par lasers en cinétique chimique* » s'est révélé particulièrement heureux. Ces études dominent aujourd'hui une bonne partie de la chimie physique. La spectroscopie, la photochimie et la cinétique sont parmi les disciplines qui ont fortement profité de cet instrument si précis. Les organisateurs avaient l'intention de réunir à Tutzing les cinéticiens des réactions en phase gazeuse ou condensée, comme ceux des molécules isolées dans des jets moléculaires. En évitant une spécialisation trop étroite, la Réunion a pu bien démontrer les principes communs de beaucoup de phénomènes.

A la différence de la « Laserchimie de synthèse » qui n'a toujours trouvé que des applications limitées, l'emploi du laser pour l'étude détaillée de la cinétique des réactions est déjà universel. Les progrès

de la spectroscopie picoseconde et subpicoseconde ont mené la chimie à la limite de sa résolution temporelle. Une préparation entièrement sélective des états énergétiques des réactants, et une détection sensible de la répartition des produits de réaction entre les états, sont devenues possibles aujourd'hui. Grâce à ces informations, les modèles de la dynamique des réactions et des surfaces d'énergie potentielle peuvent être vérifiés dans le détail. La limite de la sensibilité de détection a été abaissée à des valeurs qui paraissaient inaccessibles il y a peu d'années. Comparée avec la fluorescence induite par laser, l'ionisation uni- ou multiphotonique par laser a encore fait progresser la sensibilité de plusieurs ordres de grandeur. Différentes variantes de la « photolyse » par laser permettent de créer des concentrations très élevées d'états moléculaires hautement et sélectivement excités. L'étude de la spectroscopie et de la dynamique de ces états permet d'observer directement les étapes déterminantes des réactions chimiques. Les études de « battements quantiques » fournissent des informations très précises sur les processus non radiatifs qui dominent une bonne partie de la photochimie.

Pour le cinéticien d'aujourd'hui il y a une multitude fascinante de méthodes de travail. Il n'a qu'à choisir... et trouver les ressources nécessaires à l'achat des instruments dans un domaine où le progrès technique est toujours extrêmement rapide.

La Réunion a très bien réussi à mettre en évidence les possibilités actuelles et les directions de futures recherches. Ses contributions scientifiques seront publiées, au Printemps de 1985, dans les « *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* ».

Jürgen Troe, Président du Comité d'organisation.



# **I.U.T. CHIMIE POITIERS**

**NOUS FORMONS DES TECHNICIENS SUPÉRIEURS AYANT UNE  
« DOUBLE COMPÉTENCE »**

**CHIMIE (DUT ou BTS)**

**ET**

**AUTOMATIQUE ET INFORMATIQUE**

***[STAGE DE FORMATION DE 1 200 HEURES]***

**CE STAGE EST SANCTIONNÉ PAR LE**

**« DIPLOME D'ÉTUDES TECHNOLOGIQUES SUPÉRIEURES  
DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS »**

**OPTION : « AUTOMATIQUE ET INFORMATIQUE APPLIQUÉES A LA CHIMIE »**

**16 stagiaires ont obtenu ce diplôme le 26 octobre 1984**

**Ce stage est reconduit pour l'année 1984-1985**

**POUR TOUS RENSEIGNEMENTS : OFFRE D'EMPLOI OU DE STAGE, S'ADRESSER :**

**I.U.T. CHIMIE**

**AVENUE JACQUES CŒUR  
86034 - POITIERS**

**TÉL : (49) 46.28.65  
POSTES 303 OU 304**

## Le dynamisme de Philips au service de ses ambitions dans le domaine de l'analyse

C'est sur le thème de l'« Innovation en Analyse » que Philips a présenté récemment les nouveautés de son département Analyse dans les domaines suivants :

- spectrométrie,
- microscopie électronique,
- électrochimie et chromatographie.

### Spectrométrie

Les nouveautés en spectrométrie touchaient les spectromètres d'émission, les spectromètres à rayons X séquentiels et les spectromètres à rayons X simultanés. La présentation de cette ligne de produits a été faite par M. Peter Gentsch.

#### Les spectromètres d'émission

Ces appareils se présentent sous diverses configurations et bénéficient tous d'une assistance électronique pour leur permettre de traiter les données obtenues à partir d'ordinateurs DEC ou Hewlett Packard. Les caractéristiques sont basées sur une optique de très haute précision et peuvent en configuration de haute gamme permettre de mesurer simultanément 56 éléments dans la gamme de longueur d'ondes 165/485 nm.

La gamme comprend 3 appareils :

- Les séries PV 8050 et 8055 à simple ou double sources d'excitations qui permettent d'analyser très rapidement les métaux.
- La série PV 8060 basée sur une source d'excitation par plasma à couplage inductif selon les travaux du Dr Boumans. Ce matériel est surtout utilisé pour l'analyse des liquides et des solutions.
- La série PV 8065 (fig. 1) est une combinaison des deux précédents modèles puisque cet appareil est équipé à la fois pour la décharge à étincelles et l'excitation ICP. Il

est ainsi possible d'analyser des échantillons solides et liquides à partir d'un seul instrument.

#### Les spectromètres à rayons X séquentiels

Il s'agit de la série PW 1400 qui est adaptée pour le contrôle et la recherche industrielle. Elle est caractérisée par la nouveauté dans les équipements de cristaux à multicouches, l'amélioration dans la détection des éléments légers, grâce à de nouveaux tubes à rayons X à fenêtres latérales, et une tension pouvant atteindre 100 kV par l'apport d'un générateur compact dans l'équipement de base. Équipé de commandes assistées par microprocesseurs, cet appareil peut fonctionner de façon autonome grâce à un logiciel analytique et à une variété de programmes de tests autodiagnostiques.

#### Les spectromètres à rayons X simultanés

S'adressant à l'industrie lourde, ce spectromètre de la série PV 1600 bénéficie, comme les autres modèles, de l'apport de nouveaux logiciels. Une nouvelle optique permet aux appareils de cette série de mesurer jusqu'à 28 éléments. Une large gamme de détecteurs disponible assure une économie de fonctionnement, puisque sans apport d'approvisionnement extrême en gaz. L'apport de son électronique fait, de cet instrument, un appareil parfaitement adaptable à un système de contrôle automatisé.

### Microscopie électronique

Il s'agit de la série SEM 500, nouvelle génération à balayage, haute performance. Les nouveautés qui caractérisent ces microscopes sont les suivantes :

- utilisation d'un microprocesseur intégré, lequel contrôle le nouveau système automatique de focalisation et de correcteur d'astigmatisme;
- en basse tension, la géométrie du canon électronique permet de multiplier par cinq la brillance du faisceau;
- dimensions importantes de la « chambre-objet » 310 × 380 × 280 mm, permettant l'étude de grands échantillons.

L'ensemble de la série peut recevoir différents types de détecteurs, soit à multifonctions, soit EDAX ou ECON, avec des angles de correction de 35°.

Cette série se compose du SEM 515 qui convient aux applications de routine et de recherche pour les industries des semi-conducteurs et pour les sciences de la vie



Figure 2.

grâce à sa haute résolution à toutes les tensions d'accélération.

- Grâce aux dimensions de sa « chambre-objet » et aux grands déplacements de la platine de 100 mm, le SEM 525 s'adapte, en particulier, aux travaux des laboratoires de matériaux.

En microscopie analytique, Philips a complété sa ligne de produits par un système vidéo de micro-analyse d'éléments légers; l'EDAX 9900 (fig. 2). Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- possibilité pour les éléments ultra-légers de collecter, visualiser et mémoriser un grand nombre de signaux émanant de microscopes à balayage ou à transmission;
- comprenant un jeu complet de programmes vidéo et le générateur numérique à balayage EDAX, cet appareil conjugué un grand nombre de possibilités de détections d'éléments légers avec les dernières techniques d'analyses vidéo, l'utilisateur pouvant obtenir des matrices de l'ordre de 1 024 par 800 points, le générateur faisant l'interconnexion et une automatisation complète du microscope électronique.

### Les chromatographes

Pye-Unicam, filiale de Philips, a proposé, de son côté, différentes nouveautés en chromatographie gazeuse et en chromatographie liquide.



Figure 1.

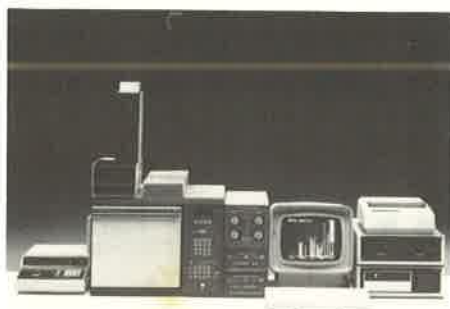


Figure 3.

Les chromatographes en phase gazeuse sont divisés en deux grandes familles : la série *PU 4550* (fig. 3) et la série *PU 4900*. Le 1<sup>er</sup> groupe concerne les appareils qui, par leur souplesse d'utilisation, satisfont une grande variété de besoins analytiques et, en particulier, s'adaptent parfaitement à la chromatographie capillaire. Cet appareil fonctionne de façon autonome et peut s'intégrer aisément à une chaîne chromatographique reliée à une unité centrale. Il permet une grande stabilité dans le maintien de la température, ce qui est indispensable en chromatographie capillaire.

La série *PU 4900* se présente, elle, comme une unité analytique complète. Cette série, comme l'appareil 4550, permet d'opérer en chromatographie capillaire par l'apport de nouveaux injecteurs.

Parmi ceux-ci, l'injecteur automatique *PU 4700* assisté du calculateur *PU 4900* permet une automatisation complète de la méthode analytique; grâce à son four satellite, il permet à 2 fours colonne d'être couplés et commandés simultanément, mais séparément.

Le *PU 4900* est sans doute l'une des grandes nouveautés pour utiliser les techniques de la chromatographie multidimensionnelles.

Les chromatographes en phase liquide ont évolué vers les techniques de pointe que sont la chromatographie liquide rapide et la chromatographie liquide microcolonne (micro-bore).

Parmi cette série d'appareils *PU 4000*, le haut de gamme intéresse la chromatographie liquide à gradient d'éluion. Les performances de cet appareil, au niveau débit des solvants, s'échelonnent de 10 ml à 10 µl par minute. Le détecteur utilisé pour cette ligne de produits étant un détecteur UV à longueur d'onde variable *PU 4025*. Le temps de réponse pour la détection des pics avoisine le 1/10<sup>e</sup> de seconde.

G. Perreau

### Le spectrophotomètre de masse à source plasma, modèle ELAN

Fabriqués par la société Sciex de Toronto (Canada), l'ELAN met en œuvre, pour l'analyse des éléments traces contenus dans des solutions, le plasma à couplage inductif et le spectromètre de masse.

La solution à analyser est nébulisée dans le plasma d'argon à haute température, les ions produits sont séparés électroniquement à l'aide d'un filtre quadrupolaire et détectés à l'aide d'un compteur d'ions à haute sensibilité.



L'interface à pompage différentiel présente un orifice de grandes dimensions évitant le refroidissement des gaz et l'apparition d'oxydes, l'érosion de l'orifice et son bouchage par la matrice.

La détection limite se situe selon les éléments entre 0,1 et 10 ng/ml. On peut étalonner la mesure à l'aide de solutions étalons ou faire des mesures absolues par dilution isotopique. La gamme dynamique de mesure dépasse 6 décades.

L'absence d'ions doublement chargés et de pics élémentaires des matériaux constitutifs de l'orifice n'est pas l'une des moindres qualités du montage ELAN.

L'appareil est muni d'une purge qui fonctionne automatiquement en dehors des périodes d'utilisation.

Renseignements : Elescience, Z.A. des Godets, 9, rue des Petits-Ruisseaux, 91370 Verrières-le-Buisson. Tél. : (6) 011.94.71.

### Le système de micro-analyse radioscopique de Link Systems

Un nouveau système de micro-analyse radioscopique, a été lancé par la société Link Systems (Angleterre). Appelé AN10000, il est capable de mesurer, de mettre en mémoire, d'analyser, d'afficher et de manipuler les signaux radioscopiques et électroniques produits par les microscopes électroniques d'exploration et de transmission. La technique est applicable à l'analyse chimique, à la recherche et au contrôle qualité des semiconducteurs, à la métallurgie.



L'AN10000 est le premier système de ce type à offrir la technologie des disques Winchester rigides en équipement standard. Chaque disque, utilisé conjointement à une disquette de sauvegarde, offre 32 fois la capacité de mémoire en ligne des systèmes à disque souple.

Le logiciel est interactif avec l'utilisateur et peut être modifié en fonction des exigences spécifiques de chaque utilisateur grâce au progiciel de programmation Fortran de Link.

La conception modulaire du matériel permet de positionner le clavier et l'écran (couleur) à distance de la console principale et de les configurer commodément suivant les exigences particulières de l'utilisateur. Une gamme complète de détecteurs connexes à Si (Li) hautement performants est disponible. Les détecteurs Série E, avec leur ligne de traitement bien établie d'impulsions à filtre à variante de temps, procurent une stabilité spectrale inégalée.

Renseignements : Links Systems (France), La Mazière, rue des Mazières, 91033 Évry Cedex. Tél. : (6) 078.10.20.

### Instrument de mesure de conductibilité (C.T.M.)

Cet appareil, essentiellement prévu pour la mesure de la conductibilité de l'eau, fait appel à un système inductif permettant de s'asservir des systèmes à électrodes. Il





permet les mesures de 0 à 10 000  $\mu\text{Scm}^{-1}$ . La lecture de la valeur est effectuée par alignement, indiqué par la commutation de deux iodes luminescentes (LED). De dimensions réduites ( $\varnothing 57 \times 297$  mm) et de faible poids (656 g), l'appareil sera utilisé aussi bien au laboratoire que sur le terrain.

Renseignements : Chauvin Arnoux, 190, rue Championnet, 75018 Paris, Tél. : (1) 252.82.55.



### Vanne sans entretien résistant à la corrosion

La société suisse Technova propose une nouvelle vanne à boisseau, résistant à la corrosion et garnie d'un doublage remplaçable en fluoropolymère « Teflon » PFA de Du Pont, assurant automatiquement le rattrapage du jeu causé par l'usure.

La plage de températures d'utilisation de cette vanne « Spherodisc » va de  $-40$  °C à  $200$  °C sous des pressions de 0,001 bar jusqu'à 10 bars.

Grâce à la conception du corps de vanne en deux parties symétriques séparables, le doublage en Teflon s'enlève par dévissage. Le rattrapage automatique du jeu s'effectue au moyen d'une couche intermédiaire en élastomère au silicone disposée entre le doublage et le corps de la vanne.

Un cousin en élastomère au silicone disposé à l'arrière du joint de l'axe tournant assure la parfaite étanchéité dynamique de la vanne, quelles que soient la température et la pression de fonctionnement.

Renseignements : Technova S.A., Wässermattstrasse 4, CH-5000 Aarau.

### Fermeture rapide pour réservoirs sous pression et sous vide

Une fermeture rapide à segments (brevetée en R.F.A.) a été développée pour les

constructeurs et les utilisateurs de réservoirs sous pression ou sous vide. Les réservoirs verticaux et horizontaux, autoclaves, appareils chimiques, échangeurs de chaleur, filtres, sas d'écouvillon, conduites, etc., peuvent être équipés initialement ou ultérieurement.

La fermeture rapide à segments convient pour des gammes de pression allant du vide à des pressions extrêmes, ainsi que pour des pressions alternées; sa sécurité de fonctionnement est parfaite à des températures jusqu'à environ  $200$  °C.

Le cercle de retenue à segments possède des griffes inclinées de  $5^\circ$  vers l'intérieur, qui maintiennent le couvercle sur la totalité de la périphérie.

L'étanchéité du couvercle contre la paroi du réservoir est assurée grâce à un joint torique disposé radialement qui permet une légère mobilité axiale et qui ne nécessite aucune pré-tension.

L'étanchéité de l'aération forcée de sécurité est assurée par deux joints toriques dans la vis creuse de verrouillage.

Renseignements : Hydro-Industrie, 3, rue Paul-Napoléon-Roinard, 92400 Courbevoie. Tél. : (1) 333.74.83.

### Les autolaveurs Miele

Pour les laboratoires, tels que laboratoires pharmaceutiques, alimentaires, agro-alimentaires, d'analyses, industriels, Miele présente des autolaveurs permettant la

désinfection et le nettoyage de la verrerie : les G 7717 LG, G 7735 LG et G 7733.

Les possibilités d'utilisation sont nombreuses et l'efficacité élevée. Les autolaveurs offrent de nombreuses caractéristiques : cartes programmes simplifiant la manipulation, système de circulation d'eau renouvelée, désinfection et nettoyage simultanés, thermostats électroniques réglables jusqu'à  $95$  °C, dosage automatique des produits et isolation thermique et phonique.

Un produit nouveau, le G 7736 LG, a pour principales caractéristiques :

- le chargement frontal,
- le traitement ultrarapide de la verrerie de laboratoire, en 18 minutes seulement,
- un système à circulation d'eau renouvelée,
- et la connexion-autolaveurs/unité de commande par câbles.

Renseignements : Miele, Z.I. du Coudray, 9, av. Albert-Einstein, 93151 Le Blanc-Mesnil Cedex, B.P. 1000. Tél. : (1) 865.42.00.

### Dans les sociétés

• Texas Instruments France inaugure à Vélizy-Villacoublay, près de Paris, un Centre de technologie, entièrement dédié à la clientèle, qui est un point de rencontre des produits, technologies et services en micro-électronique, informatique et automatismes industriels.

Renseignements : Texas Instruments, B.P. 5, 06270 Villeneuve-Loubet. Tél. : (93) 20.01.01.

• La Société des Bitumes Spéciaux, filiale du Groupe Vallourec et spécialisée dans la formulation et la fabrication de revêtements anticorrosion, assure la représentation exclusive (en France et en Afrique du Nord) des inhibiteurs de corrosion Cortec. Ces inhibiteurs forment, par adsorption des ions actifs, un film monomoléculaire au contact de la surface métallique à protéger.

Renseignements : Société des Bitumes Spéciaux, 22, av. de la Grande-Armée, 75017 Paris. Tél. : (1) 755.75.40.





**CAS**

**a world resource**

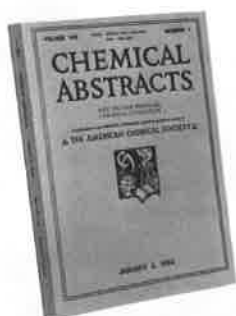
Dans le monde entier, une seule personne sur 10'000 exerce la profession de chimiste. Mais à la fin de l'année 1984, ces quelques chimistes auront toutefois découvert 350'000 nouvelles substances. En effet, ils publieront 500'000 rapports de recherche, brevets et livres importants. Or, l'on peut se demander comment un si petit nombre de chimistes peut arriver à un tel accomplissement. En l'occurrence, il faut faire preuve de beaucoup d'engagement et... il faut surtout avoir accès à la bonne information.

Où ces chimistes trouveront-ils toutes les informations dont ils ont besoin pour leur travail de recherche? Aujourd'hui et demain –

comme au cours des 77 dernières années –, ils peuvent compter sur les prestations de service de Chemical Abstracts.

« Depuis toujours, nous avons eu pour premier objectif de fournir aux utilisateurs les informations dont ils ont besoin sous la forme qu'ils désirent. »

Depuis 1907, Chemical Abstracts a permis aux scientifiques du monde entier d'avoir recours à la totalité mondiale de la littérature chimique. Les



100 volumes publiés jusqu'à ce jour par Chemical Abstracts recensent 10 millions de découvertes. Avec la banque de données CAS ONLINE<sup>®</sup>,

CAS offre l'accès à plus de 4 millions de résumés, 6,2 millions de documents et 6,4 millions de structures chimiques aux chercheurs qui travaillent avec un terminal d'ordinateur.

Afin de faciliter l'accès aux prestations de service à tous les utilisateurs, CAS bénéficie de l'appui de comités internationaux d'utilisateurs et des organisations suivantes:

Centre National de l'Information Chimique, Paris, France

Fachinformationszentrum Chemie GmbH, Berlin, Germany

Japan Association for International Chemical Information, Tokyo, Japan

Royal Society of Chemistry, Nottingham, Great Britain

Verlag Chemie, Weinheim, Germany

« Comme plus de 70% de la littérature que nous signalons provient de pays autres que les USA, nous nous engageons à fournir des prestations de service qui sont pratiques et accessibles dans le monde entier. »

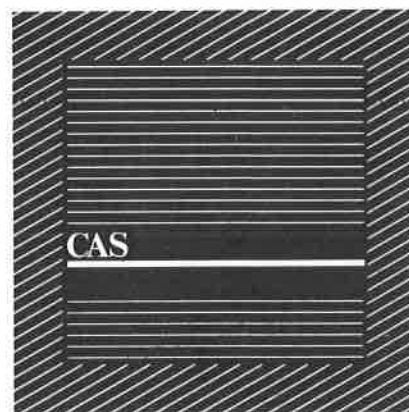
**STN<sup>SM</sup>**  
**INTERNATIONAL**  
The Scientific & Technical  
Information Network

Pour faciliter l'accès à la banque de données CAS ONLINE<sup>®</sup> sur le continent européen, CAS vient de créer

STN<sup>SM</sup> International, réseau scientifique et technique d'information. STN est un service online auquel CAS et « Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik GmbH (FIZ-Karlsruhe) coopèrent. Grâce à ce service, on peut désormais accéder directement à la banque de données CAS ONLINE<sup>®</sup> et aux « Physic Briefs » depuis le Centre STN de Karlsruhe. STN-Columbus et STN-Tokyo constituent d'autres points de contact.

« Nous nous efforçons depuis toujours d'utiliser les meilleurs moyens afin de pouvoir proposer le meilleur service d'information possible. »

Si vous désirez en savoir plus sur le service d'information CAS, demandez un exemplaire gratuit du catalogue CAS 1985 auprès de CAS Columbus ou auprès de votre représentant national CAS en précisant si vous désirez recevoir l'édition anglaise, française, allemande ou japonaise.



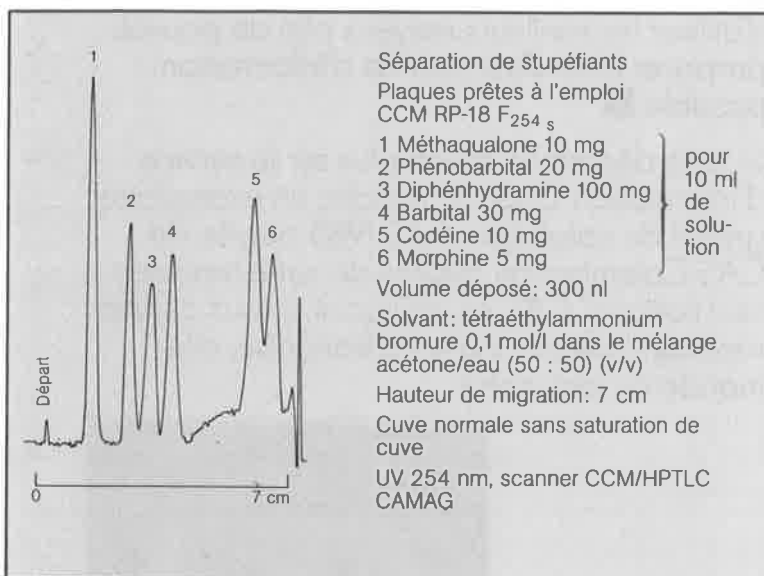
**CAS**

CAS, a division of the American Chemical Society ● (GB/EIRE/SF/N/S/DK/NL) The Royal Society of Chemistry (RSC), The University, Nottingham NG7 2RD, Great Britain ● (F) Centre National de l'Information Chimique, La Maison de la Chimie, 28ter, rue Saint Dominique, F-75007 Paris, France ● (D - printed services) Verlag Chemie CA Vertrieb, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim,

Federal Republic of Germany ● (D/A/CH - CAS ONLINE only) Fachinformationszentrum Chemie GmbH, Postfach 12 60 50, Steinplatz 2, D-1000 Berlin 12, Federal Republic of Germany ● (J) Japan Association for International Chemical Information (JAICI), Gakkai Center Building, 2-4-16 Yayoi, Bunkyo-ku, J-113 Tokyo, Japan ● or to Chemical Abstracts Service, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210 USA ●

# Plaques prêtes à l'emploi à phase inversée

**CCM-RP (Reversed Phase) →  
totalement mouillables par l'eau**  
**HPTLC-RP →  
pouvoir séparateur très élevé**



Les plaques prêtes à l'emploi sont particulièrement appropriées, entre autres, pour les applications suivantes:

- séparation de substances très apolaires (par ex. graisses, huiles, hydrocarbures polyaromatiques etc.)

- séparation de substances très polaires (par ex. alcaloïdes, acides et bases organiques, phénols, stéroïdes etc.)

- Chromatographie de paires d'ions (par ex. principes actifs pharmaceutiques)

Veillez demander notre brochure

**Réactifs**

**MERCK**

Laboratoires Merck-Clévenot, Dépt. Réactifs  
B. P. 8, 94130 Nogent-sur-Marne

## Du nouveau en ICP !



- Nouveau** monochromateur et encore plus de résolution spectrale
- Nouveau** logiciel couleurs, facile à utiliser
- Nouveau** générateur haute fréquence
- Nouveau** design avec poste de travail ergonomique

**C'EST LE JY 38 MK II**



16/18 Rue du Canal  
91163 LONGJUMEAU CEDEX  
Tél. (6) 909.34.93  
Télex : 692 882 F



SOCIÉTÉ SUISSE  
DE CHIMIE  
Verlag Helvetica Chimica Acta  
Boîte postale, CH-4002 Bâle

## HELVETICA CHIMICA ACTA

### Souscription

**Vol. 68, 1985**

Frs.s. 495.- + frais de port  
25.- Europe

Frs.s. 495.- + frais de port  
35.- Outre-mer

### En stock

### Réimpressions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 (1945) épuisé

### Vol. originaux

Vols 29-67 (1946-1984)

Veillez demander la liste  
des prix-courants

## Formation des ingénieurs par la recherche

A l'initiative du Conseil Supérieur de la Recherche et de la Technologie, une Journée d'étude s'est tenue, le 7 novembre 1984, pour tenter de mieux préciser et comprendre les problèmes et les besoins de la recherche industrielle face à l'évolution actuellement envisagée du régime des thèses scientifiques et des formations scientifiques de haut niveau en général. Une très large partie des débats a tourné autour de la refonte du régime des thèses.

Il est évident que, pour une large part, cette réforme a été entreprise par l'Éducation nationale pour simplifier ses structures, pour tenter d'aboutir à une thèse française qui soit aussi proche que possible de ce qui existe déjà, ou de ce qui se prépare, à l'étranger. Les besoins de la recherche industrielle ne sont, dans cette optique, qu'une contrainte parmi d'autres. Ceci ne veut pas dire que l'industrie se désintéresse de la thèse, en tant qu'outil de formation, garante d'un certain niveau de qualité scientifique, mais simplement que l'industrie ne fait qu'inclure ces considérations dans l'ensemble des objectifs qu'elle poursuit en matière de formation interne de son personnel scientifique.

A ce point de vue, il a été rappelé les résultats d'une enquête qui a été conduite en 1982 par le Ministère :

- 10 500 élèves sont sortis des Écoles d'ingénieurs :
- la même année 500 diplômés français ont passé un Doctorat de 3<sup>e</sup> cycle ou un diplôme de Docteur-Ingénieur;
- toujours pour cette même année, 1 650 ingénieurs ont été recrutés dans les

laboratoires des entreprises;

- parmi ceux-ci 150 avaient reçu une formation par la recherche.

Le sentiment a prévalu, parmi les représentants de l'Administration, qu'il s'agissait là de chiffres anormalement bas ou plus exactement que, si 15 % des ingénieurs formés vont à la recherche industrielle, ceci n'appelle pas de commentaire particulier, mais qu'en revanche, il est regrettable que 10 % seulement de ces chercheurs aient reçu une formation par doctorat.

On n'a pas senti, chez les industriels présents, la même inquiétude. Au contraire, ces derniers, dans leurs interventions, ont bien davantage mis l'accent sur l'importance d'une bonne formation générale, assurant une flexibilité future. Ils ont parlé également sans ambiguïté du « caractère » du jeune ingénieur dont la personnalité doit permettre la réalisation effective de la flexibilité de carrière dont nous venons de parler.

Encore faut-il souligner que, pour l'essentiel, les industriels présents étaient des représentants de grands, voire de très grands groupes où la recherche est à la fois puissante par la place qu'elle occupe dans l'entreprise et exigeante par l'amplitude des domaines qu'elle aborde et le niveau scientifique où elle se situe. L'exception sympathique, mais peu significative constituée par la présence d'un représentant d'une PME spécialisée dans les produits de diagnostic ne faisait que traduire la difficulté qu'il y a à faire s'exprimer sur ce

type de problèmes le monde très complexe des petites et moyennes entreprises.

Un autre regret, mais cela était sans doute inévitable, compte tenu de la généralité du sujet et du cadre de temps, les problèmes soulevés par la spécificité des divers secteurs d'activité n'ont pratiquement pas pu être abordés. C'est sans doute là un problème très important, car ce qui est bon et suffisant pour la micromécanique ou la chimie organique de synthèse est peut-être mal adapté aux besoins de la physique des particules ou de la biologie moléculaire.

Les quelques remarques qui précèdent montrent qu'un long chemin reste à parcourir dans les esprits, tant du côté de la Puissance publique que des industriels. Cependant, au-delà de ce qui reste à faire, il faut souligner combien cette journée a fait apparaître la qualité du travail de réflexion et de clarification déjà accompli, qu'il s'agisse de l'organisation de l'enseignement à l'École Centrale Lyonnaise ou de l'ouverture réelle à une mobilité des chercheurs du CNRS vers l'industrie, même si celle-ci demeure encore quantitativement limitée, ou encore qu'il s'agisse de multiples exemples de laboratoires universitaires travaillant déjà couramment et depuis de nombreuses années avec l'industrie (Cf. *L'actualité chimique*, juin-juillet 1984, p. 32). Tout ceci devrait permettre, dans les années qui viennent, d'exploiter dans des conditions raisonnablement satisfaisantes l'important effort financier que le Pays a déjà engagé et semble vouloir durablement poursuivre dans le domaine de la recherche.

## Premier Colloque du CNIC sur l'information en chimie

Les 13 et 14 novembre derniers, s'est tenu à la Maison de la Chimie le premier Colloque National sur l'Information en Chimie, organisé par le Centre National de l'Information Chimique.

Les organisateurs de cette manifestation, qui a été, au demeurant, attentivement suivie par une assistance nombreuse, avaient eu pour ambition de présenter un panorama quasi complet des multiples

aspects de cette vaste question. C'était une gageure et il était inévitable que quelques insatisfactions se manifestent ici ou là. En réalité, au vu de ce qui a constitué l'essentiel de ce Colloque, il eut sans doute été préférable de lui donner pour titre : « Problèmes et perspectives de l'introduction de l'informatique au service de l'information scientifique en chimie ». Il est évident que les besoins, dans notre

discipline, sont multiples et de natures très diverses :

- information sur les molécules ou les réactions de la part de chercheurs fondamentalistes;
  - analyse de brevets de la part de chercheurs industriels;
  - collecte de données concernant le marché de la part des économistes.
- Il est clair également que si les données



scientifiques concernant une molécule conservent indéfiniment presque toute leur valeur, il n'en va pas de même de celle d'un brevet vieux de trente ans; à la limite, certaines données économiques n'ont plus guère de valeur au bout d'un ou deux ans. On peut ajouter que tout ceci est sous-tendu par le problème de la confidentialité évoqué à plusieurs reprises lors de ce Colloque.

Dans une séance de synthèse qui, une fois n'est pas coutume, ne s'est pas cantonnée dans les généralités vagues, plusieurs orateurs ont eu l'occasion de souligner à la fois ce qui est acquis et les problèmes qui demeurent en suspens.

M. Denivelle, Président de la S.C.I., a rappelé tout d'abord qu'il n'y a pas si longtemps encore, les seules bibliothèques chimiques de niveau international qui existaient en France étaient celles de l'École de Mulhouse et... de la Faculté de Pharmacie de Paris! Il est certain que l'irruption de l'informatique dans la documentation a obligé la France à se doter, avec l'AFDAC, puis le CNIC qui en a pris la suite, de l'outil nécessaire pour bénéficier de cette révolution.

La mise au point du système DARC, par le Professeur Dubois, montre que notre Pays est tout à fait capable de participer activement aux progrès de ce qui est maintenant une véritable discipline. Il ne s'agit naturellement que de traiter une information qui, dans l'état actuel des choses, est rassemblée et organisée par une entreprise au caractère monopoliste évident. Plusieurs orateurs ont évoqué le fait, certains pour le déplorer, d'autres pour ne pas s'en inquiéter outre mesure, encore que l'interruption, par la dernière guerre, de l'activité des vénérables Zentralblatt soit considérée par certains comme bien dommage.

Pour M. Jakobiak, Président du Comité scientifique du CNIC, deux choses paraissent indispensables pour orienter convenablement l'activité future du CNIC :

- cerner convenablement les besoins et tenter, autant que possible, d'obtenir une meilleure adéquation entre les offres et les demandes;
- anticiper au mieux l'évolution future de techniques de traitement.

En ce qui concerne les besoins, le Colloque a particulièrement mis en évidence l'absence

d'une banque de données thermodynamiques en chimie organique (l'IUPAC s'en préoccupe actuellement). Par ailleurs, les banques de données concernant la toxicité et la sécurité sont également loin de répondre, dans l'état actuel des choses, aux demandes dans ce domaine. Il est évident que se pose ici un problème de confidentialité, mais également, cela a été souligné, un problème de compétence et de « mesure » dans l'interprétation de ces données par les utilisateurs.

Et il appartenait à M. Fréjacques, Président du CNRS, de souligner le rôle important des Sociétés savantes dans ce domaine, par la publication de leurs revues primaires.

Si l'objectif du CNIC est de structurer et de renforcer l'information chimique et son traitement au service des scientifiques français, ce premier Colloque est incontestablement apparu comme une initiative heureuse.

Il sera certainement souhaitable, à l'avenir, que le CNIC poursuive dans cette voie, mais en choisissant des sujets plus précis afin que le temps ne manque pas pour pouvoir en faire une analyse et une discussion davantage en profondeur.

## Le développement de l'industrie chimique en Chine

La Chine a produit 650 000 tonnes d'éthylène en 1983, alors que la production était pratiquement nulle en 1970. D'autres chiffres de production pour 1983 : 1,1 million de tonnes de résines synthétiques, 167 000 tonnes de caoutchouc synthétique, 40 000 tonnes de fibres synthétiques, 677 000 tonnes de détergents, 5,64 millions de tonnes d'ammoniac.

## Rapprochement Sanofi-Rousselot

Les Conseils d'administration des sociétés Sanofi et Rousselot se sont réunis les 14 et 15 novembre 1984 et ont décidé le principe d'un rapprochement entre les deux sociétés. Ce dernier prendrait la forme d'une fusion par voie d'absorption de Rousselot par Sanofi.

Cette opération s'inscrit dans le cadre d'une nouvelle organisation des intérêts détenus dans le secteur des bio-industries par le Groupe Elf-Aquitaine.

## Norsolor augmente sa capacité de production d'acide acrylique

Norsolor (groupe CdF Chimie) a engagé un important programme d'investissements

qui, dès le milieu de 1985, portera de 60 000 t/an à 90 000 t/an sa capacité d'acide acrylique. Une partie importante de cette extension est consacrée à l'acide acrylique glacial.

L'unité de Norsolor, mise en service en 1979, est basée sur le procédé Nippon Shokubai d'oxydation directe du propylène. Norsolor est le seul producteur français de monomères acryliques et le deuxième producteur européen d'acrylates.

## Rhône-Poulenc renforce sa position dans les intermédiaires polyuréthanes pour peintures

Rhône-Poulenc, important producteur mondial d'hexaméthylène diamine (HMD), renforce sa position sur le marché des dérivés de l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) pour peintures non jaunissantes.

La société est en train de démarrer à Pont-de-Claix (près de Grenoble) une unité de production de 2 500 t/an qui devrait atteindre sa pleine capacité au 2<sup>e</sup> trimestre 1985. Elle produit plusieurs qualités de biuret (tolonate HDB) ou de trimère (tolonate HDT). L'utilisation de ces produits est en forte augmentation dans les peintures dont ils renforcent la brillance et la résistance (vis-à-vis des intempéries et des produits chimiques notamment).

Le tolonate HDT possède, en outre, une basse viscosité. Son emploi, qui permet d'abaisser la teneur en produit volatil à l'application, doit favoriser le développe-

ment de peintures à haut extrait sec, en particulier dans le secteur automobile.

Dès à présent, Rhône-Poulenc a largement engagé les études d'implantation d'une deuxième unité aux États-Unis, sur le même procédé. Sa capacité dépassera 3 000 tonnes/an. Son démarrage est prévu pour mi-87.

Rhône-Poulenc est le deuxième producteur mondial de TDI et un des leaders mondiaux dans les isocyanates spéciaux.

## AKZO construit une unité de diisocyanates originaux sur procédé sans phosgène

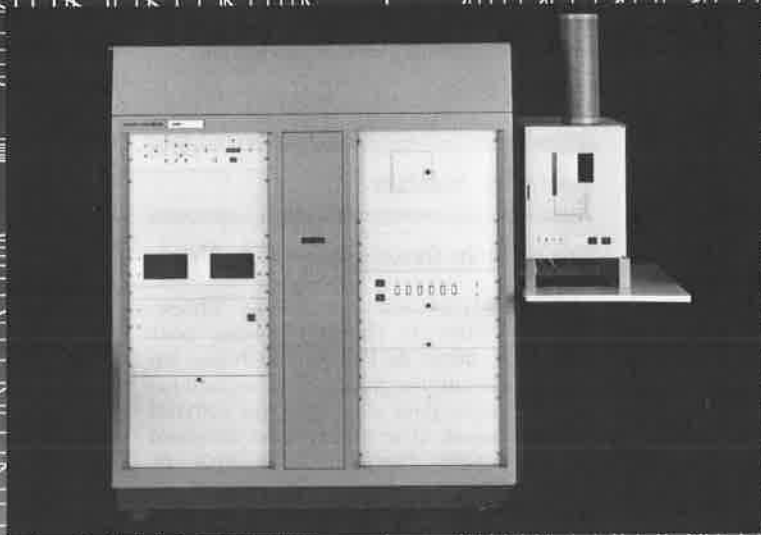
Elle produira des diisocyanates nouveaux : l'Elate 160 (para 1,4-phénylène diisocyanate) et l'Elate 166 (trans 1,4-cyclohexane diisocyanate). Ces produits sont employés comme matières premières d'élastomères polyuréthane de hautes performances. La nouvelle unité, qui représente un investissement de plusieurs millions de florins, sera opérationnelle à la fin 1986 sur le site de Daventer (Pays-Bas).

## Le Rhodiastab 50 entre dans l'emballage des boissons alcoolisées aux États-Unis

La FDA vient d'autoriser l'emploi du

# La Série 3500 ICP a un Avantage...

...Celui de 50 ANS  
d'Expérience et d'Innovation



La contribution importante d'ARL à l'évolution de la technique ICP dès son apparition dans les années 60 ainsi qu'une accumulation de 50 ans d'expérience et de connaissances en spectrométrie ont culminé par le développement d'une famille étonnante d'instruments: la série ARL 3500 ICP.

Considérez le spectromètre séquentiel **3520 ICP**: de conception unique, il permet de déterminer une ligne optique en moins de deux secondes. Le 3520 se distingue d'autres monochromateurs classiques par son réseau concave qui est placé dans un montage du type Paschen-Runge d'une focale de 1 mètre. Il en résulte une analyse séquentielle ICP comparable à celle obtenue par un instrument simultané – donc une précision optimale, un fond spectral minimisé et une stabilité supérieure.

Si vous recherchez la rapidité, une cadence d'analyse accélérée, une réponse rapide, le spectromètre **3560 ICP** se révèle être l'outil idéal. Bénéficiant aussi des avantages caractéristiques au modèle 3520, le système simultané 3560 est à même de répondre aux exigences les plus rigoureuses.

Le spectromètre simultané/séquentiel **3580 ICP** représente à la fois flexibilité, cadence et performances, unissant les qualités remarquables propres aux modèles 3520 et 3560.

Et si jamais un jour, vous désirez obtenir encore plus de votre spectromètre ARL, vous pouvez y intégrer un deuxième système d'excitation tel que l'étincelage. Le passage d'un système à l'autre est immédiat et automatique.

*ARL, fidèle à sa tradition d'excellence, vous propose toujours le meilleur dans le domaine de l'analyse ICP.*

**ARL**  
Applied Research Laboratories

European Headquarters  
APPLIED RESEARCH LABORATORIES S.A.  
En Vallaire  
CH-1024 Ecublens  
Tel.: (021) 34 97 01  
Tx.: 26 393

SWITZERLAND

BAUSCH & LOMB FRANCE S.A.  
Route de Lévis Saint-Nom  
Boîte Postale 3  
F-78320 Le Mesnil Saint-Denis  
Tel.: (3) 461 88 70  
Tx: 698 064

FRANCE

Rhodiastab 50 de Rhône-Poulenc (co-stabilisant thermique du PVC alimentaire) pour le conditionnement des boissons dont la teneur en alcool n'excède pas 50 %. Le Rhodiastab 50 (stéaroylbenzoylméthane) est un co-stabilisant utilisé conjointement avec des stabilisants du type calcium-zinc dont il potentialise les effets. Ces produits sont destinés à éviter la dégradation et la coloration du PVC lors de sa transformation.

Sa formule chimique fait qu'il n'altère pas les propriétés organoleptiques des aliments tout en améliorant la transparence et la clarté de l'emballage.

Le Rhodiastab 50 est très largement utilisé en France dans les bouteilles d'eau minérale, d'huile, de vin, de vinaigre, de jus de fruits. Il est homologué, entre autres, en Europe, aux États-Unis, au Brésil et au Japon. Son introduction dans l'emballage des boissons alcoolisées aux États-Unis lui ouvre un nouveau marché.

Le stéaroylbenzoylméthane est fabriqué par Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques à Melle (Deux-Sèvres) où un nouvel atelier vient d'être mis en route pour doubler la capacité de production.

Cette information met en lumière une compétition réelle, mais dont on parle peu, qui existera en fait à l'avenir entre le PVC et les polyesters de l'acide téréphtalique dans l'emballage des produits alimentaires (sans parler des possibilités qu'offrent de leur côté les polyoléfines). En fait, le PVC et le PBT (ou le PET) sont en concurrence directe pour la fabrication par extrusion soufflage des bouteilles rigides. C'est la France qui, la première, a montré qu'il était possible d'utiliser massivement le PVC convenablement stabilisé (pour garantir l'innocuité) et plastifié (pour assurer la résistance aux chocs à froid) pour le conditionnement des eaux minérales gazeuses ou non. Ces dernières années, il a été largement fait état du développement de l'emploi du PBT dans les pays anglo-saxons pour l'emballage alimentaire.

Il est clair que, dans ce domaine, les questions de prix joueront un rôle majeur, et l'avantage évident du PVC de ce point de vue fait que les industries agro-alimentaires chercheront certainement à l'utiliser si la législation les y autorise.

Le PBT est obtenu par condensation du butanediol sur l'acide téréphtalique. Il est évidemment plus cher que le PET (fondé sur l'éthylène glycol) utilisé dans le domaine des fibres, mais ses caractéristiques rhéologiques font qu'il est mieux adapté aux techniques d'extrusion soufflage.

### Alliage aluminium-lithium : production industrielle chez Pechiney

Pechiney va commencer prochainement la production industrielle de l'alliage aluminium-lithium.

Son lithium, actuellement acheté à

l'extérieur (Metal Gesellschaft et Lithcoa), pourrait être bientôt produit en France puisque sa filiale Sofrem développe un pilote de fabrication du lithium métal par électrolyse.

### Nouvelle unité de styrène pour Chemische Werke Hüls

Hüls (R.F.A.) annonce la mise en route d'une nouvelle unité de production de styrène qui inclut une section éthylbenzène d'une capacité de 250 000 t/an et une section styrène de 125 000 t/an.

Ce projet, basé sur la technologie Monsanto/Lummus Crest, est destiné à remplacer plusieurs unités anciennes.

### Dans les sociétés

#### Démission du Directeur général de Rhône-Poulenc.

M. Bruel, Directeur général de Rhône-Poulenc quitte le Groupe français pour entrer, au début de l'année prochaine, au Comité exécutif du groupe pharmaceutique suisse Sandoz pour s'occuper des activités agrochimiques. Il sera le premier dirigeant de nationalité étrangère à occuper de hautes fonctions au Comité exécutif de Sandoz, composé de huit membres tous suisses jusqu'ici.

### La 1<sup>re</sup> étude économique et financière sur les biotechnologies en France

Réalisée par une équipe d'économistes, sous la direction de M. Faibis, l'étude « Biotechnologies et bio-industries en France », la « première » dans ce domaine, est proposée par Biofutur Conseil aux industriels et analystes financiers du secteur.

Après un rappel des concepts utilisés (biosciences, biotechnologies et bio-industries) et des secteurs concernés, l'étude aborde le problème du financement des biotechnologies en France, en le situant dans le contexte international.

Un chapitre présente les groupes français engagés dans la voie des biotechnologies, leurs options et les places conquises sur le marché mondial...

Les cinq principaux chapitres sont consacrés à une analyse des bio-industries par secteur :

- santé (humaine, animale, diagnostic),
- chimie et parachimie (additifs alimentaires et de chimie fine, arômes et parfums, amylicés),
- agriculture (semences, phytosanitaire,

horticulture, amélioration des espèces animales),

- agro-alimentaire,
- traitement des eaux.

L'analyse met l'accent sur l'impact stratégique des biotechnologies sur le secteur, la structure de la branche, les marchés et la concurrence internationale. Édité par Biofutur Conseil (56, rue de l'Université, 75007 Paris, tél. : (1) 549.07.20 ou 549.07.46), cette étude de 392 pages est disponible au prix de 4 900 francs hors taxes.

### Publication de l'ECETOC

Utilisation, précision et exactitude des propriétés physico-chimiques dans les notifications selon le 6<sup>e</sup> amendement.

La Directive de 1979 des Communautés Européennes modifiant la Directive CEE 67/548 relative à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, citée sous la référence « 6<sup>e</sup> amendement », fait appel à la mesure de certaines propriétés physico-chimiques. Elles sont nécessaires pour caractériser et identifier une nouvelle substance, en tant qu'information de base pour établir les études de toxicité et d'écotoxicité, et pour évaluer le sort de cette substance dans l'environnement.

La précision et l'exactitude avec lesquelles ces mesures doivent être effectuées dépendent de l'emploi que l'on veut en faire. Avec les techniques modernes, il est possible d'obtenir des niveaux de précision et d'exactitude qui sont parfois bien supérieurs à ceux nécessaires pour l'utilisation du 6<sup>e</sup> amendement.

Dans son nouveau rapport technique n° 15 du 22 juin 1984 : « L'utilisation des propriétés physico-chimiques selon le 6<sup>e</sup> amendement et leurs précisions, exactitude et valeurs limites requises », ECETOC a examiné les différentes utilisations pour lesquelles ces propriétés chimiques sont exigées, et a déterminé, dans chaque cas, l'exactitude et/ou la précision qui est adéquate. ECETOC a également défini les valeurs limites, c'est-à-dire les limites d'un paramètre en dehors duquel les valeurs ne sont pas valables dans le cadre de l'objectif du 6<sup>e</sup> amendement ou pour lequel la mesure est scientifiquement ou techniquement contestable.

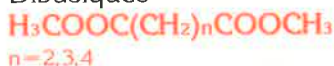
ECETOC souligne que, si les paramètres physico-chimiques sont déterminés avec une exactitude et/ou une précision supérieure à celles qui sont nécessaires, cela risque d'entraîner un gaspillage de ressources et de temps de personnes qualifiées.

Des copies de ce rapport peuvent être obtenues auprès du Dr W. J. Bontinck, ECETOC, 250, avenue Louise, Bte 63, B-1050 Bruxelles.



## Inspirez votre recherche avec ces intermédiaires de Du Pont.

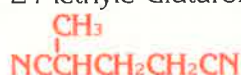
DBE. Mélange d'Esters Dibasiques



Une gamme d'esters de l'acide dicarboxilique à haut point d'ébullition, utilisé principalement en formulation peinture. Rapport performance-prix très avantageux.

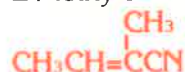
Utile, par exemple, pour la production de polyuréthanes, de polyesters, de résines de renforcement du papier contre l'humidité, de plastifiants, de lubrifiants synthétiques, de produits pharmaceutiques, de parfums, d'insecticides et de détergents.

2-Méthyle Glutaronitrile

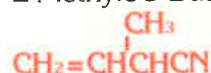


Ce produit peut trouver des applications comme intermédiaire pour la fabrication de diamines, d'esters dibasiques, de dérivés d'acides et de la pyridine, ou comme solvant pour l'extraction d'aromatiques et pour l'élimination de  $H_2S/CO_2$ .

2-Méthyle-2-Butènenitrile



2-Méthyle-3-Butènenitrile



A essayer pour l'amélioration des polymères, et pour la production de nouveaux acides, esters, amines et autres dérivés. Peut aussi s'utiliser comme solvant.

2-Pentènenitrile



3-Pentènenitrile



Ces composés peuvent être **avantageusement** utilisés comme solvants et comme intermédiaires pour polymères, produits agrochimiques et autres dérivés.

Acrylonitrile Polymérisé

Disponible sous forme d'homopolymère et de copolymère méthyle acrylate pouvant être utilisés dans la fabrication de polymères solubles dans l'eau, d'amines et d'esters.

Acides Dodécanedioïques



Matière première attrayante pour les polyesters, les uréthanes, les durcisseurs de poudre de peinture, les lubrifiants synthétiques, les additifs de carburants, les plastifiants et les parfums.

1, 5, 9-Cyclododécatriène



Ce cyclooléfine est un intermédiaire particulièrement économique et intéressant pour la fabrication de polymères, des inhibiteurs de flamme et de nombreux autres dérivés. Les composés cycloaliphatic dérivés Cyclododécane et Cyclododécaneol sont aussi disponibles.

Amine-BHMT



Composé aminé, à bas coût, pour les additifs d'asphalte, la séparation des minerais par flottaison, les inhibiteurs de corrosion, les durcisseurs de résines époxy.

**Nouveaux intermédiaires:**

Styrène Sulfonate de Sodium



Ce monomère de vinyle réactif a de multiples possibilités. Son **groupe sulphonate fortement anionique** peut améliorer la performance des polymères. Ses domaines d'utilisation potentielle comprennent la **modification des propriétés de polymères solubles dans l'eau**, la fixation des colorants, les agents de floculation, les résines échangeuses d'ions, le latex, la galvanoplastie et les résines de renforcement contre l'humidité.

Triphénylboron



Cet acide de Lewis, monofonctionnel, peut trouver de nombreuses applications notamment comme additif d'essence de moteur, produit pour l'agriculture, inhibiteur de flamme, en biochimie et polymérisation d'oléfines.

Triisopropylborate



Cet ester de l'acide borique est un liquide qui peut être utilisé comme lubrifiant, catalyseur de polymérisation, en biologie et comme additif de polymères.

Du Pont propose une vaste gamme d'intermédiaires. Certains vous offrent des avantages de coût/performance par rapport aux produits chimiques que vous utilisez actuellement.

Nous sommes prêts à répondre à vos besoins pour des évaluations, des projets-pilotes et une production à long terme.

Demandez notre catalogue à:

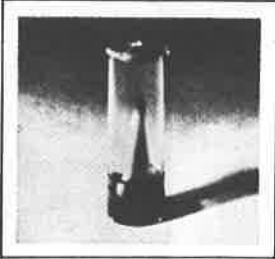
Du Pont de Nemours International S.A.,  
Petrochemicals Dept.,  
Case Postale, CH-1211 Genève 24.



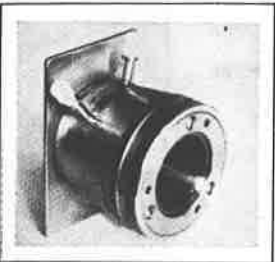


# SPECTROPHOTOMÉTRIE ET ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

## ACCESSOIRES DE SPECTROPHOTOMÉTRIE



Spectrophotométrie IR :  
poudre de KBr en bâtonnets,  
permet facilement  
et rapidement l'obtention  
des pastilles-échantillons  
à dépouiller.



Cuves UV et IR  
Cuves semi-permanentes  
et démontables  
Cuves à épaisseur variable  
Cuves à gaz.



Réflexion totale atténuée  
Ensemble à 25 réflexions,  
cristaux en KRS - 5,  
AgCl, Ge.



Polariseur IR :  
1 à 20  $\mu$ , 95 %, 70 % T.  
20 à 1000  $\mu$ , 93 %, 80 % T.  
50 à 1000  $\mu$ , 93 %, 80 % T.



Fenêtres UV et IR en NaCl,  
AgBr, BaF<sub>2</sub>, LiF, silice, verre,  
CsBr, Csl, KRS - 5, CaF<sub>2</sub>.  
Coffret de polissage pour  
fenêtres en NaCl, KCl, KBr.

## SOURCES LUMINEUSES



- Sources Xe et Hg de  
75 W à 2500 W
- Sources pulsées ou  
continues
- Sources D<sub>2</sub>, halo-  
gène et IR.

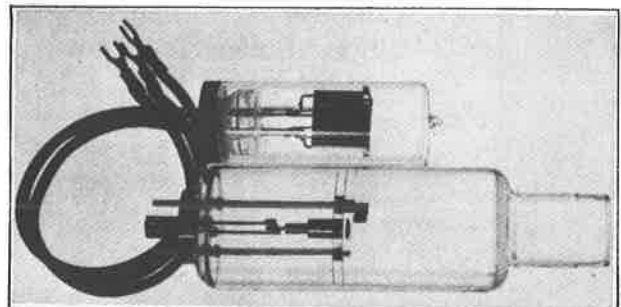


*Alimentation d'une source 150 W Xe*

## AUTRES FABRICATIONS



*Photomètres  
à lecture digitale*



*Lampes à cathode creuse, lampes D<sub>2</sub>*

Composants optiques pour  
l'UV, le visible et l'IR.

Filters interférentiels.

Catalogue sur demande

# ORIEL

7 RUE TITON, 75011 PARIS  
TÉL. 371 00 60 +  
TÉLEX 211 558 F ORIEL

<p>Analyse spectrale 10 Automatisation 2 Biochimie, biologie 1, 3, 13, 15, 17 Biotechnologies 13 Catalyse 4, 6 Céramiques 7 bis Charbons 5 Chimie analytique, analyse 2 Chimie de coordination 6</p>	<p>Chimie minérale 8 Chimie organique 1, 3, 11, 17 Chimie physique 1 Chromatographie 2 Enseignement 7, 14 Environnement 4 Expositions 12 Formation continue, encadré dans le texte</p>	<p>Industrie 4, 5, 6, 9, 11, 12, 13, 18 Organométalliques 1 Nomenclature 16 Phosphore 8 Plasmas 9 Polymères 12, 16 Prix 15 Publications 16, 17, 18 Revêtements 11</p>
--	--	---

\* Cette rubrique rassemble des informations qui appellent, éventuellement, une participation ou une demande du lecteur : appels d'offres, colloques, congrès, formation continue, prix, salons, etc. Consulter également la rubrique F.F.C.

## 1. Séminaires du Département de chimie moléculaire et biotechnologies de l'E.N.S.C.P.

Les réunions ont lieu à 16 heures, amphithéâtre B, E.N.S.C.P., 11, rue P.-et-M. Curie, 75005 Paris.

● **Jeudi 10 janvier 1985**, Dr A. Barraud (C.E.A., Saclay) :

*Complexes à transfert de charge conducteurs en film de Langmuir, Bladgett.*

● **Jeudi 24 janvier 1985**, Dr Cl. Wakselman (C.E.R.C.O.A., Thiais) :

*Des Fréons aux composés sélectivement fluorés.*

● **Jeudi 7 février 1985**, Dr M. L. Capmau (C.E.R.C.O.A., Thiais) :

*Mécanisme d'action des pristinamycines.*

● **Jeudi 21 février 1985**, Dr J. Y. Saillard (Université de Rennes) :

*Activation de la liaison C-H par les complexes organométalliques.*

● **Jeudi 7 mars 1985**, Professeur J. L. Imbach (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier) :

*Olégonucléotides - 2', 5' du xylose : médiateurs des interférons ?*

● **Jeudi 21 mars 1985**, Dr G. Chassaing (Université P.-et-M. Curie, Paris) :

*Différenciation des récepteurs de la substance P et des autres tachykinines : corrélations structure, activité.*

## 2. Les Journées d'informations Perkin-Elmer

Les technologies informatiques évoluent très rapidement et de nouveaux logiciels apparaissent constamment sur le marché.

Perkin-Elmer présentera le LIMS/2000, système de gestion des informations de laboratoire et le C/LAS, système d'automatisation des laboratoires de chromatographie, aux dates et dans les villes suivantes :

● **Mardi 15 janvier 1985** : Toulouse, Novotel Purpan.

● **Jeudi 17 janvier 1985** : Lyon, Novotel Lyon-Nord.

● **Mardi 22 janvier 1985** : Nancy, Mercure Nancy.

● **Jeudi 24 janvier 1985** : Paris, Perkin-Elmer S.A., Division Instruments, 1, rue Franklin, 78390 Bois d'Arcy.

Informations ou inscriptions : Perkin-Elmer S.A., Division Instruments, 1, rue Franklin, 78390 Bois d'Arcy. Tél. : (3) 460.61.62.

## 3. Séminaires de l'École Normale Supérieure.

Les réunions ont lieu dans la salle de conférences (rez-de-chaussée) du Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, Paris (5<sup>e</sup>), à 17 heures.

● **Mardi 15 janvier 1985**, Dr D. S. Grierson (Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, Gif-sur-Yvette) : *Synthèse d'alkaloïdes à partir des synthons équivalents de dihydropyridines.*

● **Mardi 22 janvier 1985**, Dr L. Duhamel (Faculté des Sciences et Techniques de Rouen) : *Organolithiens vinyliques fonctionnels.*

## 4. Les pots catalytiques : sont-ils indispensables ? L'industrie française est-elle prête ?

Les ISF (Ingénieurs et Scientifiques de France) et l'AFITE (Association Française des Ingénieurs et Techniciens de l'Environnement) organisent, le **24 janvier 1985**, à Paris, une Journée d'études consacrée aux problèmes posés par l'éventuelle obligation d'utiliser les pots catalytiques sur nos automobiles, dans un proche avenir. Ce sujet, qui fait l'objet, à Bruxelles, de discussions à caractère technique, a connu récemment un regain d'intérêt du fait de la décision unilatérale envisagée par les autorités ouest-allemandes. Sans entrer dans ce débat, les organisateurs souhaitent présenter, face au public concerné, l'ensemble des éléments scientifiques, techniques et économiques permettant à chacun de disposer d'un dossier complet sur ce sujet.

Renseignements et inscription : ISF/AFITE (Journée « Pots catalytiques »), 19, rue Blanche, 75009 Paris. Tél. : (1) 873.83.56.

## 5. GRECO charbon

Le GRECO charbon et le GLVC organisent, avec l'appui du PIRSEM et de l'EPR de Lorraine, une Journée et demie le **18 mars après-midi**, et le **19 mars 1985**, à l'Université de Metz, consacrée à *la pyrolyse des charbons et à la valorisation des produits résultants.* »



Des communications orales ou (et) des communications par affiches peuvent être proposés avant le 1<sup>er</sup> février 1985. S'adresser, ainsi que pour les inscriptions, à : Mme D. Cagniant, Faculté des Sciences, Ile du Saulcy, 57000 Metz. Tél. : (8) 730.58.40. ou à : M. H. Charcosset, Institut de Recherches sur la Catalyse, 2, avenue A. Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex. Tél. : (7) 893.34.71.

## 6. Colloque franco-vénézuélien de catalyse

Ce Colloque se tiendra, du 23 au 26 avril 1985, à l'Institut Français du Pétrole de Rueil-Malmaison sur les thèmes suivants :

- Traitements catalytiques des produits lourds.
- Catalyse par complexes de coordination.

Les langues officielles sont le français et l'espagnol. Une visite de la plateforme de valorisation des huiles lourdes (Asvahl-Solaize) est prévue le vendredi 26 avril 1985.

**Communications :** résumés des communications (1 à 2 pages en français) à soumettre pour le 10 janvier 1985, décision d'acceptation sous forme d'exposés ou d'affiches 31 janvier 1985; textes définitifs pour le 15 mars 1985.

**Renseignements :** Pr. M. Guisnet, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex ou Dr G. Martino, Institut Français du Pétrole, B.P. 311, 92506 Rueil-Malmaison.

## 7. L'innovation et la recherche dans l'éducation en chimie

Les « Deuxièmes Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie » auront lieu les 24, 25 et 26 avril 1985, à Biviers, aux environs de Grenoble. Ces Journées seront consacrées à des communications (orales ou par affiches) présentées par les participants, et à des échanges à propos des innovations, des expériences ou des recherches qu'ils ont réalisées sur l'enseignement de la chimie. La journée du 25 avril aura pour thème « Examen critique des différentes approches pédagogiques de la liaison chimique, du modèle de Lewis à la méthode des fragments ». Elle sera préparée par un envoi de documents et comportera :

- des ateliers sur les possibilités et les limites de chacun des principaux modèles de la liaison chimique utilisables dans l'enseignement;
- une conférence sur la méthode des fragments;
- un débat.

Au cours des Journées, un compte rendu sur le déroulement des Olympiades Nationales de la Chimie 1984-1985 sera présenté et discuté.

Le nombre de participants sera limité à 80. Les inscriptions seront reçues jusqu'au 15 février 1985 par P. Arnaud, UER chimie, B.P. 68, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex.

• Droits d'inscription : 200 F (à l'ordre de la Société Française de Chimie); voir p. 115.

## 7 bis. Journées d'étude sur la cinétique hétérogène

Ces Journées, organisées par le Laboratoire associé au CNRS n° 320 « Céramiques nouvelles » (Pr M. Billy), auront lieu les 25 et 26 avril 1985, à l'UER des Sciences de l'Université de Limoges. Elles sont placées sous le patronage de la Société Française de Chimie et du Ministère de la Recherche et de la Technologie.

La Journée du 25 avril, plus particulièrement consacrée à l'activation des solides en réaction, permettra d'établir un bilan des recherches financées sur ce thème par le Département de Chimie du Ministère de la Recherche et de la Technologie (Commission Science de base chimique, Chimie 1981).

Pour tous renseignements, s'adresser à J. Desmaison, Laboratoire de céramiques nouvelles, UER des Sciences, 123, av. Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex. Tél. : (55) 79.46.22.

## 8. Changement de date : 5<sup>e</sup> Colloque sur la chimie du phosphore

Par suite de chevauchement de dates avec un congrès franco-polonais relatif à la chimie comparée du phosphore, du silicium et du soufre qui doit se tenir du 26 mai au 2 juin 1985 en Pologne, le 5<sup>e</sup> Colloque national sur la Chimie du phosphore aura lieu, du 21 mai au 24 mai 1985 et non pas du 28 mai au 31 mai comme initialement annoncé (*L'actualité chimique*, juin-juillet 1984, p. 61).

Le lieu du colloque est inchangé : village de vacances d'Yrivals la Tour de Carol (66).

Pour tout renseignement s'adresser à : J.-P. Majoral, UA 454, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, Tél. : (61) 55.68.00.

## 9. 7<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie des plasmas

Ce Symposium (ISPC 7), qui sera accompagné d'une exposition de matériels, se tiendra, du 1<sup>er</sup> au 5 juillet 1985, à l'Université de Technologie de Eindhoven (Pays-Bas).

Pour tous renseignements : C. J. Timmermans, Eindhoven University of Technology, Department of Physics, Den Dolech 2, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven (Pays-Bas).

## 10. 7<sup>e</sup> Réunion internationale de spectroscopie de RMN

Organisée par The Royal Society of Chemistry, elle se déroulera, de 8 au 12 juillet 1985, à l'Université de Cambridge. Les résumés des communications orales ou par affiches (250 mots maximum) doivent parvenir, avant le 31 janvier 1985, au Dr D. Shaw, IGE Medical Systems, 260, Bath Road, Slough, Berks SL1 4ER (Angleterre).

Pour tous renseignements : Dr John F. Gibson, Secretary (Scientific), The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London W1V 0BN.

## 11. 11<sup>e</sup> Conférence internationale « Science et technologie des revêtements organiques »

Cette conférence aura lieu à Athènes (Grèce) du 8 au 12 juillet 1985. Une quinzaine de conférences et des communications y seront présentées. La date limite pour la réception des résumés des communications est le 1<sup>er</sup> avril 1985 (1 page maximum) : Prof. Angelos V. Patsis, Director, Materials Research Laboratory, State University of New York, New Paltz, New York, 12561 USA.

## 12. Interplas 85

Interplas, exposition professionnelle des plastiques et caoutchoucs, se tiendra du 16 au 20 septembre 1985, à Birmingham (Angleterre).

Renseignements auprès de Edit Expo International, 12, rue Léon Cogniet, 75017 Paris. Tél. : (1) 622.61.30.

## 13. Biotechnica 85

Sous ce titre, un congrès international et une exposition spécialisée de biotechnologie se dérouleront simultanément, du 8 au 10 octobre 1985, à Hanovre (RFA).

Renseignements : R. Haake, Compagnie commerciale continentale, 16, rue Vézelay, 75008 Paris. Tél. : (1) 563.68.81.

#### 14. « Enseigner la chimie en langue française »

Organisé sur ce thème par le Réseau interuniversitaire francophone ReCoDiC, un Colloque international se tiendra, en novembre 1985, à Poitiers. Les sujets abordés seront :

- L'enseignement en Université et écoles d'ingénieurs.
- L'enseignement, avant l'Université et la formation des maîtres.
- L'enseignement en coopération.

Pour recevoir les prochaines informations, écrire au Secrétariat ReCoDiC, Laboratoire chimie XIII, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex France.

#### 15. Prix Roussel 1986

En raison de l'importance toujours croissante des stéroïdes en thérapeutique, le Groupe Roussel Uclaf a créé, en 1968, un Prix international destiné à soutenir les recherches dans ce domaine.

Ce prix est attribué tous les deux ans à un chimiste, un biochimiste ou un physiologis-

te, dont le travail aura été retenu par un jury international composé de personnalités éminentes. Nous avons rappelé dans *L'actualité chimique* (n° juin-juillet, page 76) l'ensemble des Prix Roussel précédemment décernés.

Le prochain Prix Roussel, d'un montant de 20 000 \$, sera décerné en avril 1986. Il est destiné à récompenser un ou plusieurs chercheurs ayant effectué des travaux déterminants dans le domaine des stéroïdes et des squalénoïdes apparentés, publiés avant le 30 septembre 1985.

La composition du Jury pour l'année 1986 est la suivante :

Président : Sir Derek Barton.

Membres : Professeurs E. J. Corey, A. Crastes de Paulet, V. H. T. James, Yu. A. Ovchinnikov, G. Quinkert et C. J. Sih.

Les candidats au Prix Roussel peuvent être de toute nationalité et travailler dans tout type de laboratoire.

Les candidatures devront être présentées sur les formulaires appropriés par une personnalité de haut niveau scientifique, soutenue par deux autres parrains, et adressées au Président ou au Secrétariat du Jury avant le 1<sup>er</sup> octobre 1985.

Les formulaires et tout renseignement complémentaire seront fournis, sur demande, par le Secrétariat du Prix Roussel, Institut Scientifique Roussel, Tour Roussel Nobel, 3, avenue du Général de Gaulle, 92080 Paris La Défense Cedex 3.

#### 16. Le Comité National de la Chimie communicative : Nomenclature des copolymères (IUPAC)

Un nouveau document préparé par la Commission de Nomenclature en Chimie Macromoléculaire de l'IUPAC présente des recommandations pour nommer les copolymères de types différents en adoptant un système fondé sur leur origine. Ceci concerne les principales variétés de copolymères rencontrés dans l'industrie et en recherche. Ces recommandations sont en accord et utilisent les principes du précédent document de l'IUPAC « Basic Definitions of Terms Relating to Polymers ».

Les copolymères sont classés en catégories dites, copolymères sans spécification particulière, statistiques, alternés, périodiques, à blocs ou greffés, selon la séquence caractéristique des unités monomères à l'intérieur du polymère; un signe connectif ou un préfixe est inclus dans le nom pour préciser cet aspect de la structure. Les noms des monomères peuvent être sous une forme triviale, semi-systématique ou systématique. Une attention spéciale a été portée aux noms des unités terminales et des unités connectant les segments pour les inclure dans le nom global. Il est aussi possible d'exprimer les masses molaires ou les degrés de polymérisation des segments, de même que les fractions massiques ou molaires des monomères, au moyen d'un court additif au nom.

Ce document contient deux versions possibles du système, proches l'une de l'autre, différant dans le détail mais ayant chacune leurs avantages si l'on se place dans telle ou telle situation particulière.

Tous ceux qui souhaitent prendre connaissance de ce document provisoire en vue de le commenter sont priés de s'adresser à M. le Professeur Sigwalt, Université Pierre et Marie Curie, Tour 44, 4, place Jussieu, 75005 Paris.

Les commentaires et critiques, qui seront pris en compte pour la rédaction définitive, doivent être adressés à : Dr W. M. Bikales, Polymer Program, National Science Foundation, Washington DC 20050, États-Unis, avant février 1985.

#### 17. Les dérivés iodés

Un nouvel ensemble de notices sur les dérivés iodés « Matthey » est maintenant disponible auprès de Johnson Matthey Chimie.

Cette gamme de produits comprend

### STAGE D'INITIATION A LA PHARMACOLOGIE ET A LA TOXICOLOGIE MOLÉCULAIRES

La formation permanente de l'Université Paris-Sud XI organise, de janvier à juin 1985 au Centre d'Orsay, un stage d'initiation à la pharmacologie et à la toxicologie moléculaires (Responsable scientifique A. Picot).

Cette formation s'adresse à des ingénieurs, chercheurs et techniciens des industries chimiques et pharmaceutiques, des centres de la recherche publique etc. Une formation en chimie ou en biochimie est souhaitable.

#### Principaux thèmes abordés dans la première partie du programme.

- Pharmacologie et recherche thérapeutique.
- Destinée des médicaments et des toxiques dans l'organisme.
- Pharmacocinétique et toxicocinétique.
- Les cibles des composés exogènes (médicaments, toxiques...).
- Relations structure chimique et activité.
- Exemple de méthodologies (radio-immunologie...).
- Le suivi du médicament de la chimie à la demande d'AMM.

La seconde partie du programme est établie en collaboration avec les participants;

#### Principaux thèmes traités depuis 1980

- Neuropharmacologie.
- Cancérogénèse chimique.
- Toxicologie moléculaire.

Pour tous renseignements s'adresser au Département de Formation Permanente du Centre d'Orsay, Bât. 336, 91405 Orsay Cedex. Tél. : (6) 941.66.12.



actuellement quinze composés iodés dont les domaines d'application sont très divers : antibactériques, fongicides, additifs pour l'alimentation animale, catalyseurs, produits pharmaceutiques vétérinaires, traitement de l'eau, et industrie de la photographie et de la reprographie.

Des exemplaires de ces notices sont disponibles sur simple demande à Johnson Matthey Chimie, 80, rue Ardoin, 93401 Saint-Ouen Cedex. Tél. : (1) 264.11.90.

### 18. « L'élimination des déchets industriels en Région Rhône-Alpes »

Résultat des travaux du Groupe de réflexion de l'Institut International de Gestion et de Génie de l'Environnement qui rassemble, depuis mars 1983, les représentants de tous

les acteurs techniques et économiques, concernés par les problèmes du déchet, de la région, ce document a été présenté aux collectivités régionales et départementales à la fin du mois de juillet.

Il peut maintenant être obtenu au secrétariat de l'IIGGE, à votre service pour vous envoyer un bon de commande correspondant (IIGGE, 2, boulevard de la Roche du Roi, 73100 Aix-les-Bains. Tél. : (79) 88.20.00).

## 50 ans de radioactivité artificielle

La réunion du 14 mars 1984, à Orléans, pour commémorer le cinquantenaire de la découverte de la radioactivité artificielle (*L'actualité chimique*, n° de novembre 1984, p. 9) a été organisée par M. J.-L. Debrun, animateur du Groupe « Instrumentation et méthodes nucléaires d'analyse » du GAMS, avec le concours du CNRS, du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, de l'Association pour le Développement de l'Innovation Scientifique et Technologique (ADIST) et de la SFC.

## Robotique de laboratoire — La réponse à vos problèmes d'automatisation

Vous disposez d'une instrumentation analytique de qualité.

Vous utilisez un traitement de données très performant.

**Mais qu'en est-il de la préparation de vos échantillons ?**

*Envisagez dès aujourd'hui de passer à la prochaine étape :*

### LA ROBOTIQUE DE LABORATOIRE



Le système Robotique ZYMATE effectue les différentes étapes de préparation d'échantillons. Entre autre, il pèse, dilue, centrifuge, pipette, filtre, concentre et conditionne les échantillons, puis les place directement dans votre instrument analytique.

L'utilisateur peut, à tout instant, modifier lui-même le programme de travail du Robot et de ses différents modules, pour une nouvelle préparation.

Le **Système d'Automatisation ZYMATE** pour la préparation d'échantillons permet :

- d'augmenter la productivité et l'efficacité du laboratoire,
- d'améliorer les résultats,
- de mieux rentabiliser l'instrumentation analytique.

Grâce à sa grande flexibilité, le Système ZYMATE s'adapte à plusieurs méthodes, et évolue en fonction des nouveaux besoins du laboratoire.

*Pour recevoir votre documentation sur le Système d'Automatisation de Laboratoire ZYMATE pour la préparation d'échantillons, écrivez ou téléphonez à :*

**Zymark**

**TOUR ESSOR 93**  
14, rue Scandicci  
93508 PANTIN CEDEX  
Tél. : (1) 843.61.31  
Télex : 231 229  
MÉTRO : HOCHÉ

## Embauche au CNRS

Bien que les informations qui suivent n'aient aucun caractère officiel, la Direction du CNRS a l'intention d'afficher des postes dans les laboratoires ou sur les thèmes dont la liste est donnée ci-dessous.

Par ailleurs, au niveau du département, la Direction scientifique affiche un poste au niveau maître de recherche (DR2 dans le nouveau statut) pour un candidat extérieur au CNRS ayant au moins 3 ans d'expérience industrielle. La direction envisage de systématiser ce type d'affichage dans le cas où la mobilité des chercheurs CNRS vers l'industrie serait suffisante. Ce mode d'encouragement à la mobilité exprime l'intérêt que porte le CNRS à des chercheurs de qualité ayant eu une réelle expérience de l'industrie.

### Section 12 : Chimie de coordination et catalyse

- Laboratoire des matériaux zéolithiques pour la catalyse, UA 1007, Strasbourg (Directeur : M. Wey).
- Institut de Recherches sur la Catalyse, UP 5401, Lyon (Directeur : M. Maurel).
- Laboratoire Maurice Letort, UP 6351, Nancy (Directeur : M. Mutaftschiev).
- Laboratoire des acides minéraux, UA 79, Montpellier (Directeur : M. Potier).
- Étude sur les « clusters nus » : Équipe de M. Belin.

### Section 13 : Electrochimie, cinétique et photochimie

- Electrodes modifiées.
- Electrochimie et photochimie des systè-

mes microstructurés.

- Dynamique réactionnelle des états excités.
- Cinétique de transfert entre phases (soutenu par le PIRSEM).

### Section 14 : Chimie et physico-chimie des matériaux inorganiques

- Effet des contraintes et des champs extérieurs sur l'évolution des alliages.
- Elaboration CVD basse température de matériaux pour l'électronique, la photovoltaïque ou l'électrotechnique (soutenu par le PIRMAT et le PIRSEM).
- Diffraction neutronique.
- Radiochimie. Laboratoire de M. Guillaumont (soutenu par l'IN2P3).

### Section 15 : Chimie et physico-chimie moléculaire organique

- Hétérochimie.
- Modélisation de réactions enzymatiques, applications, bioconversions.
- Structure et dynamique moléculaire en RMN.
- Processus réactionnels aux interfaces.
- Précurseurs siliciés pour matériaux minéraux. Laboratoire de M. Pereyre, Équipe de M. Dunoguès UA 35, Bordeaux (soutenu par le PIRMAT).

### Section 16 : Chimie et physico-chimie d'intérêt biologique et thérapeutique

- Laboratoire des structures, transformations et synthèses des substances naturelles, Reims.

Laboratoire de M. Levy, Équipe de M. Massiot.

- Synthèse d'oligodésoxynucléotides modifiées, Centre de Biophysique Moléculaire, Orléans.

Équipe de M. Thuong (en collaboration avec M. Hélène) (soutenu par le PIRMED et les Sciences de la vie).

- Cristallographie des macromolécules biologiques, Institut de Chimie des Substances Naturelles, (équipe de Mme Pascard) en relation avec l'opération de cristallographie à Lure.

- Hormones peptidiques des invertébrés (programme chimie-biologie) (poste affiché par les Sciences de la vie).

Laboratoire de M. Ourisson. Équipe de M. Luu Bang.

### Section 17 : Physico-chimie moléculaire et macromoléculaire

- Chimie des polymères à l'état condensé (soutenu par le PIRMAT).
- Caractérisation et rôle des interfaces polymères/solides.
- Spectroscopie résolue dans le temps : processus réactionnels et dynamique moléculaire.
- Interface chimie quantique et physique moléculaire.
- Polymères pour l'électronique, CEMOTA, Grenoble (Directeur : M. Sillion) (soutenu par le PIRMAT).

Tous les postes proposés sont du type CR 2 nouveau statut (AR ancien statut). Au total, il s'agit de 26 postes (1 poste par thème ou laboratoire).

## Bourses de doctorat pour ingénieurs (BDI)

Le CNRS va maintenir des bourses de doctorat pour des ingénieurs. Le Département Chimie a distribué, en 1984, essentiellement des bourses co-financées avec l'industrie (36) ou les Régions (9).

En 1985, les laboratoires de chimie du CNRS devront mener la même politique de financement des thèses vis-à-vis de ces partenaires, sur des *sujets formateurs* et pour des *ingénieurs de bonne qualité*.

Le tableau suivant donne les montants mensuels des bourses de l'Industrie ou de la Région.

	Par mois (brut)
Co-financement industrie	8 000 F
Co-financement Région	6 584 F
Sans co-financement	6 584 F

En cas de co-financement, les laboratoires affichés (liste ci-jointe) recevront très rapidement l'accord de la Direction scientifique, si le niveau du candidat proposé est bon et si le sujet proposé est bien dans l'esprit défini plus haut.

Ces décisions d'attributions des BDI 1985 doivent être prises le plus tôt possible, avant le 1<sup>er</sup> mai 1985.

### Promotion Directeur de recherche 2<sup>e</sup> catégorie

Le passage Chargé de recherche → Directeur 2<sup>e</sup> catégorie (dans l'actuel statut : passage CD—MR) fera aussi l'objet d'un concours où les candidats devront sans doute faire un exposé oral devant une commission d'audition : La date officielle de dépôt des dossiers (probablement le 15 janvier) sera très stricte.

## Affichage BDI 1985

### Section 12

- Laboratoire de chimie de coordination (Toulouse, LP 8241, M. Poilblanc).
- Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides (Dijon, UA 23, M. Barret).
- Laboratoire des acides minéraux (Montpellier, UA 79, M. Potier).
- Laboratoire de catalyse en chimie organique (Poitiers, UA 350, M. Guisnet).
- Chimie inorganique moléculaire et de catalyse (Strasbourg, UA 424, M. Osborn).
- Structure et propriétés superficielles des métaux (Paris, UA 425, M. Oudar).
- Laboratoire de chimie minérale moléculaire (Nice, UA 426, M. Riess).

### Section 13

- Physique des liquides et électrochimie (Paris, LP 4, M. Froment).
- Laboratoire d'électrochimie interfaciale (Meudon, LP 1411, M. Costa).
- Institut de topologie et de dynamique des systèmes (Paris, UA 34, M. Dubois).
- Physico-chimie des rayonnements (Orsay, UA 75, M. Faure).
- Électrochimie des dérivés métallo-minéraux et métallo-organiques (Strasbourg, UA 405, M. Gross).
- Laboratoire de photochimie générale (Mulhouse, UA 431, M. Fouassier).
- Électrochimie moléculaire (Paris, UA 438, M. Savéant).

### Section 14

- Centre d'études de Chimie Métallurgique (Vitry, LP 2801, M. Martin).
- Laboratoire de chimie du solide minéral (Nancy, UA 158, M. Gleitzer).
- Chimie du solide et inorganique moléculaire (Rennes, UA 254, M. Grandjean).
- Céramiques nouvelles (Limoges, UA 320, M. Billy).
- Physico-chimie des éléments transuraniens (Paris, UA 448, Mme Pages).

### Section 15

- Institut de Chimie des Substances Naturelles (Gif-sur-Yvette, LP 2301, M. Barton).
- Intermédiaires à courte durée de vie en synthèse organique (Marseille, UA 109, M. Surzur).
- Chimie organique et macromoléculaire (Villeneuve d'Ascq, UA 351, M. Lablache Combier).
- Chimie bio-organique et organique physique (Paris, UA 456, Mme Casadevall).
- Groupe d'études et de recherches appliquées pluridisciplinaires (Perpignan, UA 461, M. Coste).
- Chimie organique multifonctionnelle (Orsay, UA 462, M. David).
- Synthèse de composés d'intérêt biologique (Paris, UA 476, M. D'Angelo).

### Section 16

- Centre d'études et de recherches de chimie organique appliquée (Thiais, LP 2621, M. Le Goffic).
- Centre de biophysique moléculaire (Orléans, LP 4301, M. Nicolau).
- Synthèse et réactivité des produits naturels (Poitiers, UA 489, M. Jacquesy).
- Laboratoire de modèles informatiques appliqués à la synthèse (Strasbourg, UA 490, M. Kaufmann).
- Laboratoire de chimie physique macromoléculaire (Nancy, UA 494, Néel).
- Synthèse et étude des conformations et interactions de modèles biologiques et pharmaceutiques (Paris, UA 498, M. Roques).

### Section 17

- Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (Grenoble, LP 5301, Mme Rinaudo).
- Laboratoire des matériaux organiques (Lyon, LP 5430, M. Guyot).
- Centre de Recherches sur les Macromolécules (Strasbourg, LP 6401, M. Wippler).
- Spectrochimie moléculaire (Paris, UA 508, M. Perchard).
- Interactions moléculaires (Nancy, UA 510, M. Rivail).



## Le triple spectrographe Raman

Un spectrographe totalement modulaire adapté aux détections de très faibles signaux de photons en temps réel.

Il permet des analyses moléculaires et structurales par spectroscopie Raman sur des échantillons macroscopiques et microscopiques en des temps très courts (quelques secondes). Son informatique gère totalement les manipulations.

Ce spectrographe devrait principalement être utilisé dans les laboratoires industriels, publics ou privés, dans les domaines aussi variés que la micro-électronique, les polymères, les matériaux composites, la géologie, les pollutions, etc.



16/18 Rue du Canal  
91163 LONGJUMEAU CEDEX  
Tél. (6) 909.34.93  
Télex : 692 882 F

## LE CENTRE DE RECHERCHE ANALYSES ET APPLICATIONS D'UN GRAND GROUPE AGROCHIMIQUE DU NORD

Souhaite étoffer ses structures en y intégrant des Jeunes Ingénieurs Chimistes, Biochimistes, Biologistes.

(Écoles de Chimie, INSA, UTC, HEI ou AGRO, ENSIA, ENSAIA, ENSBANA et équivalent...).

Après quelques années dans ces fonctions, ces Ingénieurs pourraient trouver dans la production (Différents sites industriels) ou dans les relations internationales technico-commerciales (Présence dans de nombreux pays), des situations en relation avec leur goût et leur compétence.

*Si ces perspectives sont susceptibles de vous intéresser, vous pouvez répondre à notre offre, en envoyant lettre et curriculum vitae détaillé à :*

**M.F.P., 7, boulevard Foch  
51100 REIMS**



- Société Française de Chimie
- GAMS
- Société de Chimie Industrielle

Société Française de Chimie

## Division Chimie physique

### Journées de chimie physique de 1985

Les Journées de chimie physique de 1985, organisées en coopération par les Divisions Chimie physique et Chimie organique, porteront sur des thèmes de chimie physique organique, et notamment sur les études de structures moléculaires et multimoléculaires. Elles auront lieu, du 20 au 22 mai 1985, à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

Comité d'organisation : J. Bourdon (Vincennes) Secrétaire général,

J. Corset (Thiais), J. J. Delpuech (Nancy) Président, M. Legrand (Romainville), Mme A. Marquet (Université P. et M. Curie, Paris), A. Rassat (Grenoble).

Renseignements, demande de première circulaire : M. Jean Bourdon, Centre de recherches Kodak-Pathé, B.P. n° 60, 94302 Vincennes Cedex. Tél. (1) 347.75.47.

La Division de l'Enseignement annonce la tenue des

## Deuxièmes Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie

Les « Deuxièmes Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie, auront lieu les 24, 25 et 26 avril 1985, à Biviers, aux environs de Grenoble.

Les journées des 24 et 25 avril seront consacrées à des communications (orales ou par affiches) présentées par les participants, et à des échanges à propos des innovations, des expériences ou des recherches qu'ils ont réalisées sur l'enseignement de la chimie.

La journée du 25 avril aura pour thème « Examen critique des différentes approches pédagogiques de la liaison chimique, du modèle de Lewis à la méthode des fragments ». Elle sera préparée par un envoi de documents et comportera :

- des ateliers sur les possibilités et les limites de chacun des principaux modèles de la liaison chimique utilisable dans l'enseignement;
- une conférence sur la méthode des fragments;
- un débat.

Au cours des Journées un compte rendu sur le déroulement des Olympiades Nationales de la Chimie 1984-1985 sera présenté et discuté.

Le nombre de participants sera limité à 80. Les inscriptions seront reçues jusqu'au 15 février 1985 (utiliser la fiche au verso de cette annonce).

- Droits d'inscription : 200 F.



# Divisions de chimie de coordination et de chimie physique

## Atelier « Photochimie et photophysique des composés organométalliques et de coordination en phase gazeuse homogène ou organisée »

La 6<sup>e</sup> réunion de l'Atelier de photochimie et de photophysique des composés organométalliques et de coordination en phase gazeuse, homogène ou organisée, s'effectuera sous l'égide de la Société Française de Chimie (Divisions de chimie de coordination et de chimie physique) en liaison avec le club EDF et le CEA.

Les professeurs D. Whitten (Rochester, USA); V. Balzani (Bologne, Italie); A. Tramer (Orsay, France) ont accepté de venir faire des exposés sur leurs recherches récentes.

Le but de ce nouvel atelier est de réunir dans une ambiance appropriée les chercheurs intéressés par cette discipline afin d'échanger leurs idées et de discuter des sujets d'actualité d'une manière souple et informelle.

Le thème de cet atelier, comme l'indique son titre, sera la photochimie des composés organométalliques ou des complexes de

coordination en phase gazeuse, en solution ou en milieu organisé situés à des interfaces, et les applications : la catalyse et au stockage de l'énergie lumineuse.

Le Comité d'organisation est constitué de M. Botter, Giannotti et Sauvage. Cette réunion aura lieu, les 20, 21 et 22 mars 1985 dans le grand amphithéâtre de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de la ville de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris (5<sup>e</sup>).

Les frais d'inscription sont de 75 F pour les membres de la SFC. Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser à M. C. Giannotti, I.C.S.N. CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette. Téléphone : (6) 907.78.28, poste 431 ou 507.

## Section Auvergne

Au cours du deuxième trimestre 1984, les conférences suivantes ont été prononcées dans le cadre de la Section :

● M. Stoclet (Strasbourg) :

*Calmoduline et régulation du calcium.*

● Mme Bernard-Dagan (Bordeaux) :

*Biosynthèse des terpènes.*

● Mlle Cossy (Reims) :

*Synthèse de l'inandéninone-1,2 et de l'oxocinotine.*

● M. Wilhelm (Vienne, Autriche) :

*Supercritical fluid extraction.*

● M. Thomalla (Lyon) :

*Électrosynthèses organiques dans les systèmes hétérogènes : micelles, microémulsions, émulsions biphasées.*

● M. Marchand (Nantes) :

*Chimie douce et état solide : obtention d'une nouvelle variété de dioxyde de titane et de titanates fibreux par un processus d'hydrolyse-thermolyse.*

● M. de Kimpe (Gand) :

*The use of  $\alpha$ -haloimines in the synthesis of small-ring compounds.*

● M. Pfeffer (Philadelphie) :

*Applications of solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy to carbohydrates.*

## Deuxièmes Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie

### Fiche d'inscription

Nom : ..... Prénom : .....

Fonction : .....

Établissement : .....

Adresse : .....

..... Téléphone : .....

● participera aux Journées  ● présentera une communication : orale   
(joindre un résumé de 25 à 30 lignes) par affiche

Fiche à retourner accompagnée des droits d'inscription (chèque de 200 F à l'ordre de la Société Française de Chimie), à P. Arnaud, UER Chimie, BP 68, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex.

Clôture des inscriptions : 15 février 1985.

## Réunion du Groupe régional GAMS-Sud-Ouest

Cette réunion aura lieu à Toulouse, le **22 janvier 1985**, à l'École Nationale Supérieure de Chimie, avec la collaboration de la Section régionale de la Société Française de Chimie. Elle aura pour thème : « *Analyse dans le domaine agro-alimentaire et des corps gras* ». Une conférence d'ordre général est prévue le matin, ainsi que trois exposés spécialisés de MM. P. V. Huong (Faculté des Sciences de Bordeaux), A. Prevot (Institut des Corps Gras, Pessac), et de la Société Rémy-Martin (Cognac).

L'après-midi sera consacré aux communications.

Les personnes intéressées par cette réunion et désirant présenter une communication sont invitées à prendre contact avec le Responsable du Groupe régional GAMS-Sud-Ouest : M. le Professeur Lebugle, Laboratoire de physico-chimie des solides, 38, rue des 36-Ponts, 31400 Toulouse. Tél. (61) 53.35.33, poste 58.

## Réunion du Groupe régional GAMS-Est

### Commission « Spectrométrie de masse »

Cette réunion se tiendra, le **31 janvier 1985**, à 9 heures à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 7, rue Albert-Lebrun, à Nancy, avec la participation de conférenciers de Metz, Nancy et Strasbourg. Les conférenciers pourront répondre à vos questions au cours de cette réunion d'information organisée sur le thème : « *Les méthodes de spectrométrie de masse peuvent-elles vous aider à résoudre vos problèmes d'analyse en chimie organique ou minérale ?* ».

Le programme détaillé sera envoyé sur demande.

Pour tous renseignements, s'adresser à Jean-Marie Ziegler, Laboratoire de spectrométrie de masse, Faculté de Pharmacie, 7, rue Albert-Lebrun, B.P. 403, 54001 Nancy Cedex. Tél. (8) 332.29.23 (poste 300) ou Gérard Teller, Institut de Chimie, Laboratoire de spectrométrie de masse, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cedex. Tél. (88) 60.58.47.

## Réunion de la Commission « Spectrométrie atomique »

La Commission se réunira le **Jeudi 10 janvier 1985**, à l'ESCPI, 10, rue Vauquelin, Paris (5<sup>e</sup>), sur le thème : *Seuils de détection comparés*.

• possibilités analytiques de la spectrométrie de plasma (Société Jobin-Yvon).

Une présentation de matériel ou de techniques analytiques complètera cette réunion :

• fluorescence X avec réflexion totale multiple; nouvelles limites de détection (Société Seifert).

Pour tous renseignements et inscription, contacter M. Christian Lahanier, Laboratoire de recherche des Musées de France, Palais du Louvre, 75041 Paris I.

## Réunion de la Commission « Spectrométrie de masse »

Cette réunion d'une journée se tiendra le **jeudi 7 mars 1985**, au Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, et aura pour thème : *Applications de la spectrométrie de masse en géologie*.

réunion sont invitées à bien vouloir en adresser le titre, accompagné si possible d'un résumé, à Mme Andréani, Laboratoire SEAPC, C.E.N.G., B.P. 85 X, 38041 Grenoble Cedex. Tél. (76) 97.41.11, poste 34-93.

Les personnes désirant présenter une communication à cette

## Mesucora 85

A l'occasion de la 9<sup>e</sup> Exposition internationale Mesucora-Physique 85, qui se tiendra à Paris, Porte de Versailles, du **2 au 6 décembre 1985**, le GAMS organisera deux sessions sur le thème : *L'automatisation au service de la chimie analytique. Avantages et limites :*

1. Applications à la spectrométrie d'absorption atomique.
2. Applications à la chromatographie.

Renseignements complémentaires : GAMS, 88, Boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Tél. (1) 563.93.04.

## 5<sup>e</sup> Symposium international sur la prévention des pertes et la promotion de la sécurité dans les industries de transformation

15-19 septembre 1986, Cannes

Le 5<sup>e</sup> Symposium international sur la prévention des pertes et la promotion de la sécurité dans les industries de transformation est organisé par la Société de Chimie Industrielle en coopération avec le Groupe de travail « Prévention des pertes » de la Fédération Européenne du Génie Chimique. Il se tiendra à Cannes, du 15 au 19 septembre 1986.

Cette manifestation, la 337<sup>e</sup> de la Fédération Européenne du Génie Chimique, fait suite aux symposiums de Newcastle (1971), Delft (1974), Heidelberg (1977), Bâle (1980) et Harrogate (1983).

### Appel aux communications

Les personnes désirant présenter une communication doivent faire parvenir à la Société de Chimie Industrielle un résumé de 250 mots environ (en anglais), avant le 15 mai 1985.

Langues du congrès : français et anglais, avec traduction simultanée. Les communications seront présentées en anglais. Le Comité scientifique a retenu les thèmes suivants :

- histoires de cas et ensemble de faits,
- facteur humain, l'effet du comportement humain en ce qui concerne la sécurité,
- enseignement, formation (principalement dans le cas des perturbations dans les unités/circonstances critiques),
- procédures,
- réactions anormales,
- aération de sécurité,
- phénomènes et protection contre les explosions,
- dégagement de gaz toxiques ou inflammables et dispersion,
- propriétés des matériaux, méthodes d'essais,
- transport et manipulation des produits dangereux sur mer et sur terre,
- sécurité dans la conception, le fonctionnement, la maintenance et l'inspection,
- identification des dangers et analyse des risques.

Une exposition de matériel est également prévue.

### Renseignements :

Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 555.69.46.

## Association pour la Connaissance des Progrès Technologiques

(ancien Centre de Perfectionnement Technique : organisme de formation continue de la Société de Chimie Industrielle)

**Stage d'étude de la corrosion** (avec la participation du Cefracor) : Notions de base sur les phénomènes de corrosion et de protection des métaux et alliages, 14-18 janvier 1985; Méthodes de protection contre la corrosion, traitements de surfaces, revêtements métalliques et céramiques, 4-8 mars 1985; Protection des structures métalliques par revêtements organiques, 15-19 avril 1985. Pour ingénieurs et cadres (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

**Stage d'étude : L'industrie devant les problèmes de collage dans les assemblages métalliques et composites** (pour ingénieurs, cadres et assimilés), 28-29 janvier 1985, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

**Stage d'étude : Les petits ordinateurs, leurs applications, leur mise en place par l'utilisateur pour lui-même et par lui-même** (pour ingénieurs, cadres et assimilés), 30 janvier-1<sup>er</sup> février 1985, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris et École Centrale des Techniciens de l'Électronique).

**Stage d'étude : Les plans d'expériences, outils d'optimisation de l'expérimentation industrielle** (pour ingénieurs, cadres et assimilés), 11-12 mars 1985, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

**Stage d'étude : Les risques professionnels et leur prévention; les comités d'hygiène, de sécurité et des conditions de travail; innovations de la loi du 23 décembre 1982 : l'accident, son**

**analyse, les responsabilités, amélioration des conditions de travail,** 12-14 mars 1985, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

**Stage de formation permanente (agents techniques) : Formation générale en chimie élémentaire : Lois générales de la chimie,** 18-22 mars 1985; **Chimie minérale,** 22-26 avril 1985; **Initiation à la chimie organique et aux techniques expérimentales de laboratoire,** 20-24 mai 1985 (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

**Stage d'étude : Valorisation et traitement des déchets industriels, déchets industriels banals ou toxiques** (pour ingénieurs, cadres et assimilés), 16-18 avril 1985, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

**Stage d'étude : La lutte contre la pollution des eaux, aspects techniques et réglementaires** (pour ingénieurs, cadres et assimilés), 28-30 mai 1985, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

**Stage d'étude (avec la collaboration du Ministère de l'Environnement, sous-direction de la pollution de l'air, du Laboratoire central de la Préfecture de Police de Paris et du Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris) : Pollution atmosphérique, les différents polluants, leurs origines, leurs mesures, leurs effets** (pour cadres et assimilés), 3-5 juin 1985, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Stage d'étude : Les matériaux plastiques, les plastiques composites, structure générale et relations entre structure et propriétés, essais spécifiques, choix des matériaux en fonction d'une application déterminée, la mise en œuvre (pour ingénieurs, cadres et techniciens supérieurs), 10-14 juin 1985, Paris (Maison des Ingénieurs, 6, rue Vital, 75016 Paris).

Renseignements : C.P.T., 9, avenue Alexandre-Maistrasse, 92500 Reuil-Malmaison. Tél. : (1) 749.79.13.

## Sommaire de la revue *Analisis*

*L'analyse élémentaire dans le domaine des traces et des ultra-traces. I. Quelques problèmes posés à l'analyste*, par A. Lamotte, G. Revel. L'objectif de cette mise au point est d'exposer les problèmes, à la fois sur le plan expérimental et sur celui de l'exploitation des résultats, et les possibilités de l'analyse par activation.

*Analyse de traces de médicaments par chromatographie en phase liquide. Principes, paramètres*, par F. Guyon.

Après avoir étudié les caractéristiques d'une colonne chromatographique sur la sensibilité, on définit les conditions opératoires optimales en distinguant le cas d'échantillons de faible volume de celui de volume beaucoup plus important.

*Conditions optimales d'analyse du Furosémide dans le plasma par chromatographie en phase liquide*, par S. Guermouche, M. H. Guermouche, M. Mansouri, D. Boukhari, J. Sassard.

La méthode proposée est suffisamment sensible et spécifique pour atteindre une concentration de 10 ng/ml et permettre une étude pharmacocinétique du Furosémide (diurétique pour insuffisances rénales).

*The simultaneous determination of titanium and vanadium in bone tissue*, par G. J. Willems, R. A. Palmans, J. Colard, P. Ducheyne. Les traces de titane et de vanadium ont été déterminées par activation neutronique ensuite, après minéralisation par voie humide, par polarographie impulsométrique.

*Les boues d'alun : une méthode d'échantillonnage des cours d'eau pour l'étude des radionucléides*, par J. Turcotte, P. Doddridge, P. Beaulieu, J.-C. Roy, J.-E. Côté.

Outre le protocole d'échantillonnage qui est décrit, quelques méthodes de calcul qui permettent de traiter les données sont présentées.

● Recueil des communications (en anglais) orales et par affiches :

### 3<sup>e</sup> Congrès international Informatique et génie chimique,

19-21 avril 1983, Paris,  
Prix des recueils (deux vol.) : 600 F, t.t.c.

● Recueils des communications :

### 13<sup>e</sup> Conférence internationale des Arts Chimiques

Colloque 1 : Les aciers spéciaux dans le transport et le stockage des produits chimiques et pétroliers,  
Colloque 2 : Nouvelles techniques de fractionnement des mélanges. Le développement des procédés en 1983.

Colloque 3 : Problèmes actuels dans les techniques de fermentation,  
Prix des recueils (1, 2 et 3) : 200 F t.t.c. chacun.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,  
28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris  
Tél. : (1) 555.69.46.

+ frais de port (par avion pour les pays non européens).

*Interaction of some catecholamines with inorganic species. Fluorimetric study and analytical applications*, par C. Genestar, J. J. Gil, F. Grasés. On décrit deux méthodes pour le dosage de traces de vanadium (V) et de thallium (III) basées sur les réactions avec la dopamine et l'adrénaline respectivement.

*Simple procedure for flame atomic-absorption spectrophotometric determination of phosphorus and silicon by use of a bifurcate capillary and a calcium lamp*, par F. Grasés, J.-G. March.

On décrit l'usage d'un capillaire bifurqué placé en avant du nébuliseur employé pour la détermination du phosphore et du silicium avec une lampe « calcium ».

## Société de Chimie Industrielle

(reconnue d'utilité publique par décret du 23 juin 1918)

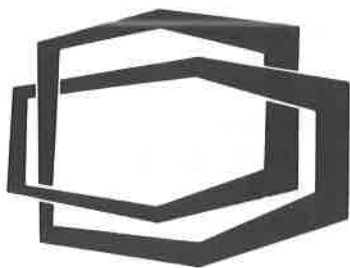
### Renouvellement des cotisations

Pour l'année 1985, les montants de la cotisation des personnes physiques et des abonnements à *L'actualité chimique* et à *Analisis* ont été fixés comme suit :

● Cotisation simple .....	230 F
● Abonnement à <i>L'actualité chimique</i> (pour les membres de la S.C.I.), T.V.A. 4 % incluse .....	350 F
● Abonnement à <i>Analisis</i> (pour les membres de la S.C.I.), T.V.A. 4 % incluse .....	832 F

Ces abonnements doivent être souscrits auprès de la S.C.I. pour bénéficier du tarif indiqué.





**ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE  
DE MARSEILLE**  
Stage de Perfectionnement  
pour Technicien Supérieur et Ingénieur Chimiste  
**PROGRAMME 1985**

- |  |                            |
|--|----------------------------|
| ○ Application des métaux de transition en synthèse organique et en catalyse homogène           | <b>Dates : 11-15 mars</b>  |
| ○ L'informatique appliquée à la chimie :   |                            |
| Cycle A : Initiation programmation Basic   | <b>Dates : 15-19 avril</b> |
| Cycle B : Programmation des méthodes numériques  | <b>Dates : 13-15 mai</b>   |
| Cycle C : Traitement statistique de données numériques appliquées à la chimie                  | <b>Dates : 5- 7 juin</b>   |
| ○ Applications de la chromatographie aux analyses industrielles                                | <b>Dates : 29-31 mai</b>   |
| ○ Utilisation des micro-organismes et enzymes en chimie organique Applications industrielles   | <b>Dates : 22-24 mai</b>   |
| ○ Synthèse organique électro-assistée. Approche théorique, possibilités d'applications         | <b>Dates : 23-25 oct.</b>  |
| ○ Transfert de matière :<br>Bilan énergétique et optimisation des opérations de génie chimique | <b>Dates : 4- 6 déc.</b>   |
| ○ Les fluides non-newtoniens :   |                            |
| Cycle A : Rhéologie appliquée  | <b>Dates : 24-26 avril</b> |
| Cycle B : Transfert thermique  | <b>Dates : 20-22 nov.</b>  |

**Service Formation Continue**

**Centre de St-Jérôme - Rue Henri-Poincaré  
13397 MARSEILLE Cédex 13  
Tél. (91) 98.39.01**

**ENTREPRISE CHIMIQUE**  
en expansion, Ville Universitaire proche PARIS  
Développe son unité de Chimie Fine et recherche son futur

## **DIRECTEUR**

- Il devra avoir 30 ans minimum - Diplômé ENSI - INSA - AM ou équivalent,  
Il devra bénéficier de 5 années minimum d'expérience :
- en génie et ingénierie chimique,
  - en production CHIMIE FINE aux normes GMP (diplôme FDA apprécié),
  - avoir pratiqué une fonction d'animation ou d'encadrement.

Il assurera la gestion de l'usine dans tous ses aspects.  
La connaissance de l'anglais est fortement souhaitée.

Envoyer CV détaillé, photo (retournée) et prétentions  
sous référence 31011 sur enveloppe à JEAN REGNIER Publicité  
39, rue de l'Arcade 75008 PARIS, qui transmettra.

## PROFESSEUR EN ÉLECTROCHIMIE

Département de chimie-biologie

Le Département de chimie-biologie de l'Université du Québec à Trois-Rivières demande un professeur de chimie physique, spécialiste reconnu dans le domaine de l'électrochimie.

**FONCTIONS:** En plus de participer à l'enseignement au niveau des 1er et 2e cycles, le candidat devra mettre sur pied un programme rigoureux de recherche en électrochimie. Il devra aussi initier des collaborations avec les professeurs du département et avec d'autres chercheurs dans les centres de recherche et industries de la région.

**EXIGENCES:** Être titulaire d'un doctorat (Ph.D. ou l'équivalent) et posséder une expérience reconnue de recherche en électrochimie.

**TRAITEMENT:** Selon les normes de la convention collective.

**DATE D'ENTRÉE EN FONCTION:** Nous espérons combler le poste pour l'année universitaire 1985-86.

Faire parvenir les offres de service avec curriculum vitae, une liste des publications les plus pertinentes ainsi qu'un exposé détaillé du programme de recherche prévu avec les noms et adresses de trois personnes susceptibles de fournir des recommandations au plus tard le 28 février 1985 à:

Dr Pierre-F. Blanchet, directeur  
Département de chimie-biologie  
Université du Québec à Trois-Rivières  
C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7



Université du Québec à Trois-Rivières

### Offre d'emploi

Dans le cadre du développement de son département Infra-Rouge à transformée de Fourier, BRUKER propose un deuxième poste d'ingénieur d'applications pour les laboratoires de démonstration IRFT de Wissembourg (Bas-Rhin) et de Wissous (91320) (près d'Orly). Les fonctions de ce poste consistent:

- à prospecter le marché de la spectroscopie Infra-Rouge;
- à organiser des démonstrations sur les appareils IRFT;
- à prendre en charge l'assistance « clients » après l'installation de l'appareil;
- à susciter des collaborations avec des chercheurs universitaires ou privés.

Le candidat sera docteur en 3<sup>e</sup> cycle ou docteur ingénieur avec une bonne expérience de la spectroscopie IR (si possible IRFT). La connaissance de la langue anglaise est indispensable (langue allemande très utile). Le candidat devra être disponible rapidement et accepter des déplacements en France et, éventuellement, en Afrique du Nord.

Les candidatures doivent être adressées à:

M. G. Hermann, Sadis BRUKER SPECTROSPIN, 34, rue de l'Industrie, BP. N. 67160 Wissembourg. Tél.: (88) 94.98.77.

• J. H. 27 ans, lib. ob. mil., maîtrise de biochimie, doctorat de troisième cycle en chimie organique (sujet de thèse: Acylation des  $\beta$ -énaminoesters cycliques: Synthèse de composés bicycliques et de  $\beta$ -énaminoindanones). Cherche emploi stable d'ingénieur ou équivalent. Étudierai toute proposition. Écrire à M. Brunerie Pascal, 86, avenue Gallieni, bât. Lorraine, 93800 Épinay-sur-Seine.

• A céder: Collection Journal de Chimie Physique, 1951 à 1978 (complète sauf un numéro de 1975 et 5 de 1977) et collection du Bull. Soc. Chim. de France, 1936 à 1969 (complète sauf un numéro de 1944). Quelques années reliées toile. S'adresser à: A. Bernanose, 219, rue Jeanne-d'Arc, 54000 Nancy. Tél.: (8) 340.01.34.

• A céder: RMN A-60 D, 1968, s'adresser à M. Lefort, GR 12, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais. Tél.: 687.33.55.

• J. F. 21 ans, avec BTS agricole, option Industrie agro-alimentaire + Bac. technique F 7, option biochimie, recherche poste en laboratoire d'analyses. Tél.: (1) 797.12.75.

• Achèterai collection complète Chemical Abstracts avec Index. Faire offre de prix aux Laboratoires Fournier, 50, rue de Dijon-Daix, 21121 Fontaine-lès-Dijon.

### Table des annonceurs

S.G.E. ....	4
PERKIN-ELMER .....	6
I.U.T. CHIMIE POITIERS .....	96
CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE .....	100-101
MERCK .....	102
JOBIN-YVON .....	102-114

HELVETICA CHIMICA ACTA .....	102
A.R.L. ....	105
DU PONT DE NEMOURS .....	107
ORIEL .....	108
ZYMARK .....	112
GROUPE AGROCHIMIQUE DU NORD .....	114

# Jouan: les étuves toutes catégories de 55 à 720 litres

Pour tous  
les produits  
dont le vôtre.



Les étuves  
Jouan sont :

- Compétitives
- Performantes (sécurité classe II)
- nombreuses options
  - Version numérique
  - Minuterie
  - Programmation
  - Eclairage
  - Ventilation forcée
  - Extraction d'air
  - Intérieur inox



# Jouan

SIEGE: C.P. 3203 - 44805 SAINT HERBLAIN CEDEX Tél.: (40) 949010 - Télex: 711 062  
PARIS: 60 rue de Wattignies 75012 - Tél.: (1) 342.40.50

Nom \_\_\_\_\_  
Société \_\_\_\_\_  
Adresse \_\_\_\_\_  
Tél. \_\_\_\_\_

Désire recevoir un documentation sur:  
 Étuves universelles     Incubateurs  
 La visite d'un technico-commercial AC

ERAS création Paris