

# l'actualité chimique

EB  
Juillet  
Août  
1994

N°4

ISSN 01519093

- Cinquantenaire de l'IFP
- Électronique moléculaire

DUNOD



# S O M M A I R E

## ÉDITORIAL

- L. Cataldo 3

## ENSEIGNEMENT

- Les nouveaux programmes de chimie du secondaire. Enseigner la chimie autrement, par J.-M. Lefour, M. Meheut 5
- La chimie à l'École Polytechnique, par G. Bram, Nguyễn Trong Anh 11
- Notions élémentaires de cristallographie. Dérivation de quelques structures type à partir de l'empilement hexagonal compact, par J. Gaudé 16
- Documentation pédagogique n°4 : Styrene 19
- En bref 22

## INDUSTRIE

- **Le cinquantenaire de l'Institut Français du Pétrole**
- La chimie à l'Institut Français du Pétrole, Interview de P. Jacquard 23
- 50 ans d'activités pétrolières 24
- IFP, 1000<sup>e</sup> référence de procédés industriels 26
- Automatisation des laboratoires, par A. Naudi 28
- Chronique chimiophile : L'état du Rhin, par G.O. 31
- En bref 33

## RECHERCHE

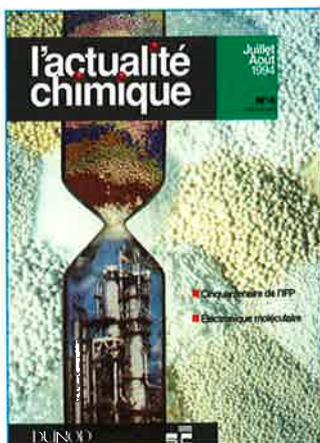
- Quelques développements récents en électronique moléculaire, par J.-P. Launay 37
- Lipides pharmacologiquement actifs et nutrition, par M. Lagarde 41
- Spéciation et environnement ou l'histoire de l'œuf et de la poule, par O. Donard 47
- En bref 50

## HISTOIRE DE LA CHIMIE

- Le langage chimique à la recherche de l'élément chimique
- Éclairages historiques sur l'élément, par B. Bensaude-Vincent 51
- L'élément chimique dans les écrits et dans les esprits contemporains, par J. Thibault, P. Figuière, J.-J. Legendre, A. Pacault, A. Tiberghien 56
- L'élément chimique aujourd'hui, par A. Pacault 58
- Il y a cent ans 63

## SFC INFO

- Activités I
- Manifestations VII



Cinquantième de l'IFP, millième cession de licence : du catalyseur à la mise en œuvre de nouveaux procédés chimiques, ce montage photographique symbolise l'activité d'un organisme de recherche et développement particulièrement efficace (photos IFP).



## L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,  
Tél. (33-1) 43 25 20 78,  
Fax 43 25 87 63,

éditée par Dunod.

### Rédaction

**Rédacteur en Chef**  
Raymond Hamelin

**Rédacteur en chef adjoint**  
Thérèse Chaudron

**Rédacteur**  
Miren Hérou

**Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page**  
Evelyne Girard

**Coordinatrice relations extérieures**  
Gérard Perreau

**Comité de rédaction**  
G. Balavoine (CNRS, Toulouse)  
G. Bram (GHDSO, Orsay)  
J. Buendia (Roussel Uclaf)  
P. Caro (Cité des Sciences)  
A. Chauvel (IFP)  
D. Decroocq (IFP)  
J.-P. Foulon (Lycée Henri IV)  
G. Gaillard (GFGP)  
J.-P. Guetté (CNAM)  
R. Hamelin (SFC)  
J.M. Lefour (Polytechnique)  
P. Leprince (IFP)  
J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem)  
G. Montel (INP, Toulouse)  
R. Ouliac (Rhône-Poulenc)  
G. Ourisson (ULP, Strasbourg)  
A. Picot (Prévention des risques chimiques, Gif-sur-Yvette)

**Publication analysée par**  
*Chemical abstracts*  
indexée dans la base de données  
PASCAL.

### Édition

**DUNOD Editeur**  
15, rue Gossin  
F. 92543 Montrouge Cedex  
Tél. : (33-1) 40 92 65 00  
Fax : (33-1) 40 92 65 97

**Coordination éditoriale et fabrication**  
I. Margerin et J.-F. Timmel

**Maquette**  
Andréas Streiff

**Imprimerie**  
AGP - 28240 La Loupe

**ISSN 0151 9093**  
Commission paritaire en cours

**Publicité**  
Mercuria Press  
38, rue du Château des Rentiers  
75013 Paris  
Tél. : (33-1) 44 24 25 99

**Abonnements**  
Dunod-Abonnements  
15, rue Gossin  
F. 92543 Montrouge Cedex  
Tél. : (33-1) 40 92 65 00  
Fax : (33-1) 40 92 65 97

**Prix de vente au numéro : 200 FF**

La revue *Actualité Chimique* est une publication de Gauthier-Villars, société anonyme, constituée pour 99 ans au capital de 3 089 600F. Siège social, 17 rue Rémy-Dumoncel, 75014 Paris. P.D.G.: J. Lissarague. Actionnaire: Bordas S.A. (99,8 % des parts). **Direction de la publication:** J. Lissarague.

### Tarifs

**L'Actualité Chimique**  
(7 numéros par an)  
1994

#### Particuliers/Institutions

France	950 FF
Export	1100 FF

#### Etudiants\*

France	360 FF
Export	500 FF

\* Sur présentation de la carte d'étudiant

#### Membres de la SFC

Tarif préférentiel

© DUNOD, 1994

Tous droits réservés  
Dépôt légal : juin 1994

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droit, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

### Index des annonceurs

SFC 94	4
Dunod	III <sup>e</sup> cov.
Gauthier-Villars	II <sup>e</sup> cov.
Pollutec	IV <sup>e</sup> cov.

L'événement phare de la Société Française de Chimie sera, cette année, le Congrès SFC 94 commémorant le Bicentenaire d'Antoine-Laurent de Lavoisier. Cette manifestation se déroulera à Villeurbanne, du 26 au 30 septembre 1994, sur le Campus de l'université Claude Bernard-Lyon I (La Doua).

A cette occasion, la SFC donne leur chance à ses jeunes sociétaires en les chargeant de la logistique sur place ainsi que de l'organisation de l'accueil du Congrès.

Nous profitons de l'occasion qui nous est donnée pour remercier avec force et conviction Monsieur le professeur A. Tranquard, créateur des clubs de jeunes et instigateur de la nouvelle forme donnée au congrès de la SFC.

Nous tenons également à remercier Monsieur le Professeur J.- B. Donnet, ancien président de la SFC, ainsi que son successeur, Monsieur le Professeur M. Julia, pour la confiance qu'ils nous ont accordée depuis la création des clubs de jeunes.

Cet événement se décompose en deux temps forts : d'une part, le colloque scientifique des huit divisions de la SFC et, d'autre part, les conférences grand public et les trois journées «Jeunes». Ces Journées, point d'orgue de SFC 94,

seront consacrées, la première, à l'emploi des jeunes, et les deux autres au Forum Eurochimie.

Conscients de l'ampleur du travail, nous accueillerons avec plaisir deux mille jeunes venus de toute la France et plus de mille cinq cents congressistes avec, comme seul souci, la réussite de cette manifestation.

Les premiers succès attendus se concrétisent dès à présent par une adhésion massive aux clubs des jeunes, ceci est le reflet d'un rapprochement certain entre les universités et les écoles. L'osmose parfaite entre le Forum Eurochimie et les clubs de jeunes en est à l'origine.

L. Cataldo

*Pour la Coordination nationale des clubs des jeunes  
Président du club de Lyon*

**"Nous, jeunes sociétaires,  
souhaitons être une force  
vivante au sein de la SFC."**

# CHIMISTES.

**cet évènement vous concerne !**

Programme des manifestations regroupées dans "SFC 94" :

► Un colloque scientifique comprenant notamment :

- huit sessions scientifiques thématiques : catalyse, chimie analytique, chimie de coordination, chimie organique, chimie physique, chimie du solide, enseignement de la chimie et matériaux polymères et élastomères.

- huit conférences plénières :

Ph. Desmarescaux (Rhône-Poulenc), F. Diederich (ETH, Zurich), O. Kahn (Université Paris-Sud, Orsay), R. Marcus, Prix Nobel 1992 (California Institute of Technology), J. Riess (Université de Nice), Sir John Thomas (Royal Institution, Londres), B.M. Trost (Stanford University) G. Wilke (Max Planck Institut, Mülheim).

► Deux remises de diplômes de docteurs "honoris causa" de l'Université Claude Bernard-Lyon I, Sir John Thomas et B.M. Trost.

► Des journées traitant des problèmes spécifiques des jeunes :

- Table ronde sur "L'avenir de la chimie en France, en Europe, dans le monde"

- Table ronde sur "Chimie et emploi des jeunes"

- 3 tables rondes simultanées : - les programmes scientifiques européens  
- Propriété industrielle et intellectuelle - publications - brevets. La dimension européenne.

- Les sociétés savantes européennes et les jeunes.

- Le forum des Ecoles d'Ingénieurs : EUROCHIMIE

- Une rencontre internationale de jeunes membres des Sociétés chimiques européennes.

► Des colloques "grand public" avec quatre thèmes spécialisés :

- Histoire de la chimie

- Chimie et santé

- Chimie et société

- Chimie et environnement (les entretiens de l'Archimium)

► Trois expositions :

- "Il y a 200 ans, Lavoisier..."

- Une présentation de concepts et de réalisations à caractère innovant

- Une présentation de la maquette du projet Archimium de St-Fons

Le programme détaillé et les bulletins d'inscription à ces différentes manifestations sont disponibles à

Société Française de Chimie, "SFC 94"

250, rue Saint Jacques 75005 Paris,

Tél : (1) 43 25 20 78, télécopie : (1) 43 25 87 63

# Les nouveaux programmes de chimie du secondaire

## Enseigner la chimie autrement

Jean Michel Lefour\* professeur, Martine Meheut\*\* maître de conférences

En 1990, le ministère de l'Éducation nationale a confié à des groupes techniques disciplinaires (GTD) la tâche de rédaction des programmes d'enseignement. Celle-ci relevait jusqu'à cette date traditionnellement de l'Inspection générale. Un GTD de chimie a été créé à côté d'un GTD de physique, bien que les deux disciplines soient enseignées par le même professeur. Cette création représente une occasion à ne pas manquer pour donner un nouvel essor à l'enseignement de la chimie.

À sa création, le GTD de chimie était constitué de dix professeurs issus de tous les niveaux d'enseignement, du collège à l'enseignement supérieur, d'un représentant de l'industrie chimique et d'une philosophe, historienne de la chimie. Il s'est entouré progressivement d'une dizaine de personnes, professeurs et industriels, pour l'aider dans les nombreuses tâches qu'il a dû assurer. Enfin, sa composition a été modifiée à la rentrée 93 avec une participation accrue du corps de l'inspection et l'entrée de spécialistes de formation des maîtres.

\* Président du GTD Chimie, maître de conférences à l'École Polytechnique, professeur agrégé à l'université d'Orsay. École Polytechnique, Laboratoire des mécanismes réactionnels, DCMR, 91128 Palaiseau.  
Tél. : (1) 69.33.41.77. Fax : (1) 69.33.30.10.

\*\* IUFM de l'académie de Créteil, membre du GTD Chimie, LPDES, université Paris VII, Case 7021, 75251 Paris Cedex 05.  
Tél. et fax : (1) 44.27.43.74.

Le GTD de chimie a entrepris une rénovation complète des programmes de chimie de la classe de quatrième à la classe de terminale. En effet, suite à la suppression des enseignements de physique et de chimie en classes de sixième et de cinquième à la rentrée 91, l'enseignement de la chimie et de la physique débute désormais en classe de quatrième. Il a donc été nécessaire de réaliser un nouveau programme d'initiation à la chimie pour les élèves rentrant en classe de quatrième à la rentrée 93.

D'autre part, dans le cadre de la rénovation pédagogique des lycées commencée en 1992, le ministère de l'Éducation nationale a mis en place de nouvelles filières nécessitant une refonte des programmes.

C'est donc une occasion unique pour le GTD de remettre à plat l'ensemble de la formation en chimie de l'enseignement secondaire et d'assurer un maximum de cohérence pédagogique.

Les projets de programme rédigés par le GTD ont été soumis à une très large concertation notamment auprès des professeurs par le canal des associations professionnelles.

Ils ont reçu l'approbation de l'Union des Physiciens, de l'Association des Professeurs d'Initiation aux Sciences Physiques, de l'Union des Industries Chimiques, du Conseil National des Programmes et enfin du Conseil Supérieur de l'Éducation dans leurs versions définitives. Certains d'entre eux sont entrés en application à la rentrée 1993.

Notre motivation première a été de poursuivre le travail de fond entrepris autour de la préparation au concours des Olympiades de la chimie pour rénover les pratiques pédagogiques de l'enseignement de la chimie. En effet cette année, comme les années précédentes,

près de quatre mille élèves de terminales préparent activement le concours dans les différents centres de préparation. C'est sans aucun doute un succès considérable et inespéré.

Notre objectif est d'intéresser davantage les élèves et leurs professeurs à la chimie et de donner à l'enseignement de la chimie la place qu'il mérite compte tenu de son importance économique et culturelle.

Il s'agit aussi de redresser l'image de la chimie qui, pour de multiples raisons, n'est pas bonne dans l'opinion publique.

### Finalités de l'enseignement de la chimie au collège et au lycée

L'enseignement de la chimie, au collège comme au lycée, doit se donner comme priorité la formation du futur

### Chimistes

Nous sommes tous concernés par les nouveaux programmes de chimie du secondaire, non seulement ceux qui les enseignent mais aussi les professeurs de l'enseignement supérieur ou les industriels qui verront bientôt arriver des jeunes formés tout autrement à la chimie.

Intéresser davantage les élèves et redresser l'image de la chimie ont été les objectifs des groupes techniques disciplinaires qui ont rédigé ces programmes.

Nous attendons les réactions de nos lecteurs sur ces nouvelles pratiques pédagogiques et, éventuellement, des comparaisons avec les programmes des autres pays où la chimie est florissante.

R. Hamelin

## Thèmes de la quatrième à la seconde

### En classe de quatrième :

#### Chimie et alimentation : eaux et boisson

- Un constituant des boissons : l'eau
- L'eau et le dioxyde de carbone, produits chimiques naturels et de synthèse
- Le goût et la couleur des boissons

### En classe de troisième :

#### La compétition des matériaux

- Propriétés et utilisations des matériaux qui nous entourent
- Comportement chimique des matériaux dans notre environnement
- Le choix d'un matériau pour un usage donné

### En classe de seconde générale et technologique :

#### Ressources naturelles, chimie, environnement.

- La chimie dans les champs et les jardins
- Les éléments chimiques du globe et de l'univers.
- Pétroles et gaz naturels : les brûler ou les transformer ?

citoyen avant celle du futur chimiste. En effet, la très grande majorité des élèves scolarisés ne deviendront pas des professionnels de la discipline. Il s'agit d'aider le futur citoyen responsable à comprendre le monde chimique dans lequel il vit et de le former au bon usage des produits chimiques qu'il est amené à utiliser dans sa vie quotidienne. Il s'agit aussi de le faire participer aux choix de société dans lesquels la connaissance et l'activité chimiques se trouvent impliquées. Cette éducation civique débouche naturellement sur l'apprentissage de la sécurité, sur la sauvegarde de la santé et sur le respect de l'environnement.

Ces perspectives reprennent pour une part importante celles qui ont présidé à la mise en place, et au succès, dans le cadre d'une collaboration entre le système éducatif et les industries chimiques, des Olympiades Nationales de la Chimie.

On peut lire dans le recueil des Olympiades (1991) : «*Le consensus s'est fait sur les points suivants : la chimie est expérimentale, et quotidienne, elle*

*anime une industrie dynamique en permanente évolution ; par ses concepts, ses méthodes, ses matériaux, elle est l'indispensable support d'autres sciences et d'autres activités de production : en ce sens, on peut dire qu'elle est «centrale» ; la chimie se veut au service de l'homme, elle a des solutions techniques pour répondre aux questions nouvelles qu'il se pose au sujet de son environnement ; il est nécessaire de développer les échanges de la chimie avec la biologie, l'histoire, l'économie, la réglementation».*

Il s'agit aussi de former les élèves à la démarche scientifique en complémentarité avec les autres disciplines scientifiques et technologiques, tout en affirmant la spécificité de la chimie.

La chimie est une *science théorique* faisant appel à la modélisation et susceptible de déductions logiques, en continuité avec la physique et les mathématiques. Elle fait largement appel à des modèles non mathématiques ; ils n'en sont pas pour autant moins rigoureux. La rigueur d'une discipline expérimentale, comme la chimie, est dans la connaissance des limites des modèles qu'elle emploie pour décrire une réalité souvent complexe.

La chimie est par excellence le domaine du *raisonnement qualitatif* où il s'agit moins de savoir utiliser des concepts mathématiques que de déceler, sous le phénomène complexe, les facteurs prédominants. Elle est aussi le domaine du *raisonnement par analogie* : telle réaction mise au point sur une molécule peut être transposée à d'autres et ouvre tout un champ nouveau d'application.

Traditionnellement associé à celui de la physique, l'enseignement de la chimie doit aussi se développer à l'interface avec les sciences de la vie et de la terre. Un retard important a été pris en France sur ce point par rapport à nos partenaires européens en particulier l'Angleterre et l'Allemagne.

Enfin, il importe de montrer à nos élèves qu'il n'y a pas d'antagonisme entre chimie et nature. Antoine Baumé, maître apothicaire, le notait déjà dans son livre *Chymie Expérimentale et Raisonnée* édité en 1773 : «*La Chymie a pour objet la connaissance, l'analyse et la combinaison des productions de la Nature. Cette science n'a d'autres bornes que celles de la Nature elle-même, c'est à dire qu'elle n'en a point*».

## Une présentation thématique des programmes

Nous avons acquis la conviction qu'on ne pouvait se contenter d'enseigner les concepts et les notions fondamentales de la chimie pour eux-mêmes, mais qu'on se devait de les présenter dans leurs contextes historique, économique et culturel en liaison avec leurs applications pratiques et industrielles.

Le choix a donc été fait d'articuler chaque programme autour d'un thème. Celui-ci définit le contexte dans lequel les connaissances scientifiques, les savoir-faire expérimentaux et théoriques, sont construits.

Les thèmes choisis privilégient la chimie au quotidien et des problèmes de société que la chimie contribue à résoudre. Ils sont présentés en *encadrés* ainsi que les principales têtes de chapitre de chaque programme.

Le thème choisi pour le programme de la classe de **quatrième**, par exemple, concerne *les eaux et les boissons*. Composition des eaux naturelles, normes de potabilité sont abordées au cours de cette première année d'initiation à la chimie (depuis la suppression de la physique et de la chimie en classe de sixième et de cinquième). C'est aussi l'occasion d'un travail sur la signification des mots pur, naturel et chimique. Le langage courant est en effet porteur, d'une part, d'une opposition entre naturel et chimique, d'autre part d'une assimilation entre pur et naturel, et on sait l'importance que revêtent de telles assimilations ou oppositions abusives dans certains discours et publicités.

L'enseignement de la chimie en classe de **troisième** a pour thème l'étude des *propriétés des matériaux*, en relation avec leurs usages. Matériaux métalliques, organiques et céramiques sont répertoriés ; les réactions avec l'oxygène, l'eau, les solutions acides et basiques sont étudiées dans une perspective de compréhension des phénomènes d'altération de ces matériaux. Les retombées sur l'environnement de leur élaboration et les problèmes de recyclage ne sont pas oubliés.

Le programme de la classe de **seconde** traite de la gestion des *ressources naturelles* : recherche des

## Thèmes de la filière scientifique (1<sup>re</sup> et terminale)

### En classe de première scientifique :

#### Tronc commun : Chimie et énergie

- Réactions chimiques et "énergie électrique"
- Réactions chimiques et "énergie thermique"
- Oxydation des composés organiques

#### Option "Sciences expérimentales": Chimie et lumière

- Quelques concepts fondamentaux

#### Au choix :

- Les colorants
- Couleurs et concentrations
- Les complexes colorés
- La photographie

### En classe de terminale scientifique:

#### Tronc commun : Les molécules de l'hygiène, de la beauté et de la santé.

- Etude d'antiseptiques
- Parfums et savons
- Les médicaments : l'exemple de l'aspirine

#### Enseignement de spécialité : Les molécules de l'alimentation\*

\* en projet

ions dans les sols et dans les plantes, composition des engrais azotés, fabrication d'un engrais font l'objet de la première partie du programme, sans négliger les problèmes écologiques associés à leur utilisation ; composition et raffinage des pétroles, propriétés des hydrocarbures sont étudiés dans une partie du programme, en relation avec les utilisations et les possibles produits de remplacement de ces ressources naturelles comme sources d'énergie ou comme bases de synthèses organiques.

Les aspects énergétiques des réactions chimiques sont abordés en classe de **première scientifique**. Les relations entre réactions chimiques et "énergie électrique" sont étudiées dans une première partie à propos des piles, accumulateurs et phénomènes d'électrolyse. Pouvoir calorifique de combustibles et d'aliments, polluants associés à la production d'énergie par combustion sont traités dans une deuxième partie : réactions chimiques et "énergie thermique".

Le thème "chimie et lumière" a été retenu pour l'option de sciences expérimentales en classe de première S. La photographie, les colorants, sont l'occasion d'étudier les interactions entre lumière et matière, en termes de propriétés spectroscopiques et d'effets photochimiques.

*Les molécules de l'hygiène, de la beauté et de la santé*, les boissons naturelles et synthétiques, sont au programme de **terminale scientifique** (tronc commun et enseignement de spécialité) ; inutile d'insister sur la richesse de la "flore" organique que l'on y rencontre : alcools, acides carboxyliques et fonctions dérivées, esters, ...

Cependant, l'enseignement proposé ne veut pas être uniquement un enseignement thématique. En effet, un des problèmes posés par une approche thématique est la structuration des connaissances et leur décontextualisation. Afin de favoriser cette structuration, chaque programme comporte des phases visant la généralisation et la formalisation de concepts abordés de façon très contextualisée dans les parties thématiques.

Ainsi, par exemple, la première partie du programme de seconde, consacrée à la "chimie dans les champs et les jardins" est-elle suivie d'une partie plus théorique, qui reprend les connaissances acquises à propos de quelques éléments (azote en particulier) et les intègre dans le cadre général de la classification périodique des éléments. La troisième partie apparaît alors comme un approfondissement de la chimie de l'élément carbone, dans le contexte de l'utilisation des pétroles et des gaz naturels.

De façon analogue, le programme de première scientifique comporte, en ce qui concerne l'électrochimie, une "entrée en matière" constituée par une analyse des caractéristiques de différentes piles, en relation avec leurs usages ; cette première partie est suivie d'une étude plus systématique de l'oxydoréduction. Les connaissances acquises au cours de cette phase sont ensuite réinvesties dans l'étude de procédés utilisant l'électrolyse et dans une analyse des différents types de piles non plus en termes d'usages mais en fonction des réactions chimiques mises en jeu.

Enfin, en classe de terminale scientifique, l'introduction de la cinétique autour de l'eau oxygénée et des réactions

acido-basiques autour de l'acide benzoïque et de l'acide acétylsalicylique est suivie d'une phase de généralisation des phénomènes.

## Un enseignement expérimental

Nous souhaitons privilégier l'enseignement expérimental : ainsi chaque fois que cela a été possible, nous avons choisi de présenter les expériences avant l'introduction des modèles et des concepts. Chaque thème est illustré par des activités expérimentales sous forme d'expériences de cours et/ou de travaux pratiques. Ces activités doivent tenir une place centrale dans la formation et les compétences associées doivent être évaluées par le professeur (une épreuve expérimentale est envisagée pour le baccalauréat en 1997).

Dès la classe de quatrième, sont mises en œuvre par les élèves des techniques de séparation : décantation, filtration, distillation, chromatographie, avec des matériels encore peu sophistiqués ; ces techniques peuvent également être mises en œuvre par l'enseignant, avec un matériel plus élaboré. Elles sont reprises dans les classes ultérieures.

Des tests de reconnaissance d'espèces chimiques sont pratiqués par les élèves : reconnaissance d'espèces moléculaires et ioniques dès le collège ; tests de groupes fonctionnels organiques à partir du lycée.

Mesures de masse, de volume et de pH sont abordées au collège, mesures calorimétriques en classes de première scientifique. Mesures de concentration par spectrophotométrie, dosages par pHmétrie ou utilisant des indicateurs colorés sont pratiqués dans les classes de première (option) et de terminale scientifique.

L'approche thématique favorise la "mise en perspective" des techniques utilisées dans le cadre scolaire par rapport à celles mises en œuvre dans les structures industrielles de production, de contrôle de qualité et de recherche.

De même, des activités de documentation sont proposées pour développer les aspects pratiques ou historiques liés au thème. Elles ont pour objet de favoriser l'apprentissage de la langue et l'usage du vocabulaire scientifique dans le cadre de l'enseignement de la chimie.

Les propositions faites dans le programme pour les activités expérimentales

## Thèmes de la filière littéraire (1<sup>re</sup> et terminale)

### En classe de première littéraire

#### Chimie et santé

- Chimie des aliments : l'exemple du lait
- Les médicaments : l'exemple de l'aspirine

#### Approche chimique des problèmes de l'environnement

- Les pollutions de l'air : origines, solutions
- Les pollutions et traitements des eaux

### En classe de terminale littéraire

#### Au choix

- L'art de la photographie\*
- L'art de la vinification\*
- Chimie des vêtements\*
- L'art de la parfumerie : des fleurs aux produits de synthèse\*

\*en projet

tales et documentaires sont volontairement plus nombreuses qu'on en peut réaliser dans le temps imparti. Le professeur est laissé libre de faire ses propres choix en fonction de sa démarche pédagogique.

## Sans oublier les concepts et les modèles

Les notions de corps pur, ou d'espèce chimique, et de réaction chimique sans lesquelles il paraît difficile de "parler chimie" et en particulier de se poser des problèmes de chimie, font l'objet d'une attention particulière.

Par exemple, un objectif du programme de quatrième est de faire comprendre aux élèves que les eaux naturelles «pures» (au sens commun du terme) sont des mélanges et que l'eau pure (au sens du chimiste) ne peut être obtenue à partir de ces eaux naturelles que par des procédés de purification.

En classe de seconde, l'étude de la classification périodique doit conduire l'élève à utiliser le vocabulaire chimique à bon escient en évitant les confusions courantes dans les médias entre élément, atomes, corps simple et ions.

Les aspects de mémorisation des connaissances, non négligeables en chimie, n'ont pas été oubliés. Nous avons proposé que le professeur fasse

réaliser par les élèves des «cartes d'identité» sur les corps purs et des «fiches d'identification» sur les matériaux rencontrés. Ce type de démarche pédagogique est entrepris dès la classe de quatrième. Les cartes d'identité des corps purs et les fiches d'identification des matériaux sont enrichies et développées dans les classes ultérieures. Elles contiennent des propriétés physico-chimiques des composés ainsi que des informations sur les consignes de sécurité à respecter lors de leur manipulation et sur leur toxicité éventuelle vis-à-vis de l'homme comme de l'environnement.

La notion de réaction chimique est abordée dès la classe de quatrième dans une perspective de différenciation des transformations de la matière en transformations physiques et chimiques. Le champ des réactions chimiques s'enrichit, en classes de troisième et seconde, avec l'étude des réactions d'oxydation des métaux et des composés organiques, d'addition sur les alcènes, de craquage et de reformage. Il se complète ensuite dans la filière scientifique, par les réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse en chimie inorganique et organique en classe de première et par les réactions acido-basiques, d'estérification, de saponification en classe de terminale.

Les aspects quantitatifs des réactions chimiques sont progressivement développés : conservation de la masse et des atomes en classe de quatrième et troisième, lecture d'une équation-bilan en quantités de matière (moles) à partir de la classe de seconde.

Thermodynamique et cinétique sont l'objet de premières approches respectivement en classe de première et de terminales scientifiques.

Les modèles sont introduits au fur et à mesure des besoins en évitant une sophistication inutile à un niveau de classe donné et, dans la mesure du possible, pour interpréter des phénomènes présentés sur le plan expérimental préalablement.

Ainsi, en classe de quatrième, la structure de l'atome n'est pas abordée. Le modèle présenté est celui d'une sphère dure. Il suffit pour une interprétation qualitative et quantitative de la conservation de la matière dans les phénomènes physiques et chimiques. Ce n'est qu'en classe de troisième à propos des réactions des matériaux métalliques avec

les solutions aqueuses acides ou basiques dans lesquelles apparaissent des ions qu'est présentée la structure de l'atome (noyau et électrons). La structure du noyau (protons + neutrons) et celle du cortège électronique apparaissent, en classe de seconde, pour expliquer, et prévoir, quelques aspects de la classification des éléments.

Les schémas de Lewis des atomes et des molécules sont introduits en classe de seconde et réinvestis en classe de terminale scientifique pour justifier la géométrie de quelques molécules simples dans le cadre du modèle VSEPR et pour interpréter la réactivité nucléophile et électrophile de quelques espèces.

## Les conditions de réussite de la réforme

La mise en place d'une telle réforme nécessite un effort important au niveau de la formation des maîtres. Aussi le GTD a réalisé, pour chaque niveau de classe, des documents d'accompagnement dans lesquels sont présentés des exemples de progression, des activités expérimentales et documentaires, des exemples de contrôle, une bibliographie ainsi qu'une liste de matériel. Ces documents n'ont pas pour vocation de se substituer aux manuels scolaires, ni être des livres du maître officiels. Ils ont simplement pour objet d'aider les professeurs dans la phase de mise en place des nouveaux programmes en explicitant les choix faits et de leur permettre de se les approprier.

Un effort important a été accompli à la fois au niveau national pour la formation des formateurs et au niveau académique pour celle des professeurs par l'intermédiaire des MAFPEN.

Cependant la mise en place de ces nouveaux programmes soulève quelques questions, questions d'autant plus vives que ces programmes n'ont pas fait l'objet d'expérimentations.

Un premier ensemble de questions concerne les moyens rendus nécessaires par la volonté de donner à l'expérimentation et à l'apprentissage des techniques la place qui leur revient dans l'enseignement d'une discipline expérimentale : groupes d'effectif raisonnable (en particulier au collège et au lycée pour l'option de première S et l'enseignement de

spécialité de terminale S) et dotation minimale en matériel sont les conditions premières de la réussite de cette rénovation de programme.

Un deuxième groupe de questions concerne l'évolution des pratiques d'enseignement. Différents caractères de l'approche choisie constituent des ruptures par rapport aux traditions de l'enseignement scientifique français :

- structuration du programme par des thèmes et des questions et non seulement par des concepts,
- approche inductive plutôt que déductive,
- utilisation des modèles pour interpréter des phénomènes préalablement présentés,
- importance donnée à la pratique expérimentale des élèves que ce soit en termes d'acquisition de savoir-faire ou de démarches de résolution de problèmes.

Formulation de problèmes, en particulier de problèmes expérimentaux, développement d'activités de documentation, gestion d'approches interdisciplinaires sont des tâches encore peu familières aux enseignants de physique-chimie.

Les outils d'évaluation de ces activités sont encore peu développés. Des acquis existent, en ce qui concerne l'approche thématique, qui a fait l'objet de travaux dans le cadre de l'enseignement en classes de première et de terminale non scientifiques (ministère de l'Éducation nationale, 1987). L'évaluation des activités expérimentales pour le baccalauréat 1997 est à l'ordre du jour des travaux des commissions ministérielles.

## Conclusion

Il est clair que l'effort demandé à nos professeurs est très important car ces nouveaux programmes réclament un changement d'état d'esprit. L'enthousiasme des uns ne doit cependant pas occulter les inquiétudes des autres. Mais nous souhaitons convaincre ces derniers que les enjeux sont considérables dans un pays qui ne reconnaît pas la culture scientifique comme une véritable culture. La réussite de ce projet nécessite l'adhésion de la communauté des chimistes. C'est ensemble que nous donnerons une nouvelle image de notre discipline.

## Annexe : Extrait du programme de quatrième

### Un constituant des boissons, l'eau

#### L'eau dans l'alimentation

##### • Contenus

Rôle de l'eau dans les organismes vivants ; importance de l'eau dans l'alimentation.

Essais de séparation de l'eau contenue dans différentes boissons.

##### • Expériences de cours et travaux pratiques

Centrifuger, décanter, filtrer, distiller quelques boissons naturelles ou synthétiques.

##### • Commentaires

La présentation du rôle de l'eau dans les organismes vivants pourra s'appuyer sur les connaissances de biologie acquises par les élèves en classe de sixième et de cinquième.

Les essais de séparation de l'eau à partir de différentes boissons conduiront à la question suivante : peut-on s'assurer que le liquide incolore obtenu est de l'eau pure ? Sera ainsi posé le problème des critères de distinction entre corps pur et mélange d'une part, entre différents corps purs d'autre part ; ce problème est étudié dans la partie suivante. Le problème de qualifier un mélange d'homogène ou d'hétérogène en liaison avec les expériences de filtration et de décantation sera soulevé. On pourra aussi approfondir ce concept en montrant son caractère relatif : ce qui apparaît homogène à l'œil nu devient hétérogène à la loupe ou au microscope.

#### Un corps pur : l'eau

##### • Contenus

Changements d'état de l'eau.

Modélisation : première approche du concept de molécule ; structure moléculaire de l'eau.

Propriétés physiques de l'eau.

Test de reconnaissance de l'eau.

##### • Expériences de cours et travaux pratiques

Comparer les propriétés de l'eau et d'un autre liquide pur incolore (cyclohexane ou éthanol par exemple) :

- . masse d'échantillons de même volume,
- . propriétés solvantes,
- . températures de changement d'état.

Reconnaissance de l'eau par le sulfate de cuivre anhydre

##### • Commentaires

L'étude des propriétés de l'eau sera effectuée par comparaison avec celles d'autres liquides incolores (corps purs et mélanges). Cette étude conduira à la notion de corps pur. Les exigences concernant la masse volumique resteront limitées : on comparera la masse d'échantillons de même volume de différents liquides ; cette notion sera développée dans le cadre de l'enseignement de physique, en classe de troisième.

L'étude des changements d'état de corps purs moléculaires permettra d'introduire de premières notions sur la structure de la matière ; les molécules seront caractérisées par leur forme, leurs dimensions, leur masse ; des modèles compacts ne faisant pas apparaître les atomes constituants comme des entités différenciées seront utilisés dans un premier temps.

L'utilisation de films et de simulations informatiques est recommandée pour faciliter l'appropriation de ces modèles.

##### • Compétences exigibles ou en cours d'apprentissage

Faire la distinction entre un mélange homogène et un mélange hétérogène.

Décrire des techniques de séparation : centrifugation, décantation, filtration, distillation.

Réaliser une décantation, une filtration.

##### • Compétences exigibles ou en cours d'apprentissage

Savoir que lors d'un changement d'état de l'eau, la masse reste constante, les molécules sont conservées.

Connaître quelques propriétés physiques de l'eau : masse d'un litre, propriétés solvantes, températures de changement d'état

Mesurer une masse.

Mesurer un volume.

Utiliser un thermomètre.

Exprimer le résultat des mesures effectuées en utilisant les unités du Système International ou leurs sous-multiples d'usage courant.

Décrire et réaliser un test de reconnaissance de l'eau.

Etablir une « carte d'identité » de l'eau.



# La chimie à l'École polytechnique

Georges Bram\* professeur, Nguyễn Trong Anh\*\* professeur

**D**epuis sa création en 1794, l'École Polytechnique est considérée comme le type même de la grande école généraliste et il paraît intéressant d'examiner la place qu'elle accorde à la chimie.

## La chimie au concours d'entrée

Son rôle a toujours été modeste. Au début, la sélection était faite exclusivement par les mathématiques, la première épreuve de physique apparaissant seulement en 1846. Trois ans plus tard, la chimie entra au concours par la petite porte : *Les candidats feront par écrit une composition sur un sujet de physique et de chimie*<sup>1</sup>. Le programme des connaissances exigées tenait en une ligne : *Propriétés des corps simples non métalliques ; leur préparation*<sup>1</sup>. Il s'agissait essentiellement d'étudier leurs composés avec H, O, S et N. Pendant un siècle, le programme restera centré sur les métalloïdes, enrichi d'un peu de chimie générale. La chimie organique ne sera introduite qu'après 1950, pas toujours de manière cohérente d'ailleurs. Ainsi, les

composés carbonylés (et leur réduction par  $\text{LiAlH}_4$ ), les alcènes (et leur hydratation) sont au programme M' actuel, mais les alcools en sont exclus.

La nature des épreuves confortait les taupins dans l'idée que la chimie demande de la mémoire mais peu d'intelligence. Les instructions de 1949 précisaient : *L'épreuve écrite de physique ne comportera que des problèmes. L'épreuve écrite de chimie ne comportera que des questions de cours*. Cette restriction a été levée par la suite mais, jusque vers 1980, trop souvent les problèmes faisaient appel à des calculs de routine (grandeurs thermodynamiques standard, oxydo-réduction, pH, équations différentielles élémentaires de la cinétique...). Depuis une quinzaine d'années, les problèmes posés sont nettement plus chimiques, mais les incohérences du programme signalées plus haut ne facilitent pas leur composition.

L'X est l'une des rares Grandes Écoles à imposer un écrit, un oral et des TP de chimie<sup>2</sup>. Cependant, si l'on fait le total des coefficients de toutes les épreuves, on trouve, dans le *tableau I*, le pourcentage des coefficients par disciplines. L'étude de la chimie, peu «payante», est donc sacrifiée par nombre

de taupins débordés. Environ 20 % des élèves ne sont pas du niveau, certains ne connaissent pas les formules de Lewis et se révèlent incapables de retrouver la formule brute de l'hydrocarbure représenté par un hexagone. A leur arrivée à l'École, 42 % des élèves abandonneraient la chimie, si on leur en donnait la possibilité<sup>3</sup>. Ce pourcentage tombe à 34 % à la fin de la première année mais, d'après les élèves délégués, environ 30 % resteraient irréductibles. A peine 10 % arrivent avec une idée non négative de la chimie, la plupart du temps grâce à d'excellents professeurs qui leur ont montré que la chimie peut être intéressante<sup>4</sup>.

## L'enseignement de la chimie à l'X (1794-1987)

### Sa qualité

Elle reflète assez fidèlement le niveau moyen de la chimie française. La période la plus brillante a suivi la fondation de l'École. Les premiers professeurs furent Guyton de Morveau, Fourcroy et Berthollet. Gay-Lussac et Thenard leur succédèrent au début du XIXe siècle. Apparaissent ensuite d'autres noms connus : Regnault, Dumas, Frémy... Cahours, Grimaux<sup>5</sup> et Darzens sont les figures dominantes de la période 1850-1950 qui a connu quelques professeurs assez médiocres. Le déclin est net après 1936 (retraite de Darzens et de Charpy) et atteint les profondeurs vers 1950<sup>6</sup>. Le redressement s'est amorcé avec Jacqué qui présente la chimie de nouveau de manière logique, alors qu'avec son prédécesseur, la classification périodique arrivait après les monographies.

Tableau I - Pourcentage du total des coefficients par disciplines (le chiffre entre parenthèses inclut les TP).

Discipline	Voie M'	Voie P'
Mathématiques	43,5 %	30,5 %
Physique	15,5 (19,5)	22 (26)
Français	10,5	10,5
Langue vivante	10,5	10,5
Chimie	8 (12)	10,5 (14,5)
Autres disciplines	8	12

\* Institut de Chimie Moléculaire (ICMO) et Groupe d'Histoire et de Didactique des Sciences d'Orsay (GHDSO), bât. 307, université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex. Tél. : (1) 69.41.72.66. Fax : (1) 69.85.54.93.

\*\* Membre du conseil d'enseignement de l'École Polytechnique, Laboratoire des mécanismes réactionnels (DCMR), 91128 Palaiseau Cedex. Tél. : (1) 69.33.41.77. Fax : (1) 69.33.30.10.

De son laboratoire, animé par Guiochon, comme plus tard de celui de Fétizon sortent des recherches de qualité. Avec Grison<sup>7</sup> et Fétizon, la chimie physique devient prépondérante, et les Petites Classes<sup>8</sup> comme les contrôles donnent lieu à des exercices de réflexion et non plus de mémoire. Il est regrettable que les réformes de 1970 et de 1976 soient venues alors réduire la chimie à la portion congrue et entraver son enseignement pendant près de 20 ans (*vide infra*).

### **Le poids de la chimie dans l'enseignement scientifique**

Exception faite d'une période récente (1968-1987), on ne peut dire que la chimie ait été vraiment maltraitée à l'X, du moins en ce qui concerne le volume horaire. Les fondateurs prévoyaient pour son enseignement deux journées entières par décennie. La leçon durait de 8 h à 9 h, le reste du temps, les élèves faisaient par petits groupes des TP, qui pouvaient au besoin déborder sur le lendemain «*qui se trouve en tout ou en partie jour de repos*»[1]. Très vite, malheureusement, des problèmes budgétaires ont conduit à remplacer les travaux au laboratoire par des cours magistraux ! Le nombre total des séances de TP tomba à 36 au début du XIXe siècle et à une vingtaine de séances de 2 h cinquante ans après. Celui des leçons décroît lentement jusque vers le milieu des années 1960. De 72 leçons en 1806, il descend à 60 en 1854 puis demeure à peu près constant pendant un siècle [2]. Une nouvelle réduction d'une vingtaine de leçons eut lieu dans les années 50. Il faut noter cependant qu'en 1957, avec une quarantaine de leçons réparties sur deux ans, la chimie était encore presque à égalité avec la mécanique et la physique. Trente ans plus tard, avec seulement 13 leçons, elle ne représentait plus que la moitié (le tiers) de la mécanique (de la physique). En effet, à partir de 1968, l'accroissement du nombre de Petites Classes<sup>9</sup>, le développement de certaines disciplines existantes (mathématiques appliquées, langues, humanités et sciences sociales, économie) et l'introduction de nouvelles (informatique, biologie moléculaire) l'ont été essentiellement aux dépens de la chimie. La réforme de 1987 (*vide infra*) réduit à 10 le nombre de leçons

obligatoires pour tous les élèves, mais permet en revanche aux volontaires d'avoir jusqu'à 45 ou 80 leçons.

Jusqu'en 1968, le poids de la chimie (environ 13 %) dans le classement de sortie est faible sans être négligeable [2]. Pourquoi la chimie est-elle donc si souvent considérée par les élèves comme une discipline mineure, même quand son poids était égal à celui de la physique ? Une raison possible est que le programme enseigné est intrinsèquement moins attrayant. La chimie moderne, née avec Priestley et Lavoisier, accuse un retard de deux siècles par rapport à la physique moderne qu'on pourrait dater de Galilée. La distinction entre atomes et molécules, les concepts de valence et de liaison n'ont été vraiment clarifiés que vers 1850-1870. La classification périodique et la chimie structurale organique<sup>10</sup> ont marqué la seconde moitié du XIXe siècle. Les acides et bases de Brønsted et de Lewis, la nature de la liaison covalente et la chimie quantique en général, les mécanismes de réaction, l'analyse conformationnelle, la microanalyse, les chromatographies, les spectroscopies appliquées à la détermination de structures, la chimie de coordination, la biochimie, la chimie radicalaire, la chimie nucléaire, la photochimie... sont des conquêtes du XXe siècle.

Pendant que la science chimique se construisait, l'enseignement portait plutôt sur les «arts chimiques» et comprenait pour l'essentiel des monographies<sup>11</sup>. Ces dernières sont certes de mieux en mieux structurées, mais pendant longtemps la chimie n'apparaissait pas encore comme une science constituée, à l'instar de la physique. Hassenfratz avait beau être, d'après Arago, aussi mauvais physicien que professeur, le contenu de son cours, qui faisait une large place à la gravitation, à la chaleur, à l'acoustique, à l'optique, à l'électricité et au magnétisme était plus attrayant que celui de Fourcroy («*de l'oxygène, de l'azote, du carbone, du soufre...*») ou celui de Guyton de Morveau, qui faisait défiler 44 genres de substances siliceuses et 22 genres de substances alumineuses.... Malgré quelques accidents de parcours[3], le programme de physique semble se moderniser assez régulièrement, avec l'introduction de la thermodynamique,

des équations de Maxwell, de la mécanique quantique, de la relativité... L'évolution de la chimie paraît plus lente, due à la querelle entre atomistes et équivalentistes autant qu'au choix constant pendant 150 ans d'un enseignement encyclopédique (toute la chimie, sauf les métalloïdes) et de caractère volontiers appliqué<sup>11</sup>. A côté des professeurs résolument modernes comme Grimaux [4], qui le premier introduisit la classification périodique (1882) et la notation atomique (H<sub>2</sub>O au lieu de HO), ou Darzens qui dès 1919 présentait en détail l'atome de Bohr[5], il en est d'autres nettement plus conservateurs. Des deux professeurs, équivalentistes, exerçant en 1900, l'un accompagnait la classification de Mendeleev de celle de Thenard et continuait à exposer la théorie des types ; l'autre plaçait la thermodynamique chimique tout à fait à la fin du cours, complètement déconnectée de la chimie préparative.

L'absence des Petites Classes de 1942 à 1955 indique que la chimie, tout en gardant un nombre de leçons respectable, commençait déjà à être légèrement mais officiellement marginalisée. Les modalités de contrôle des connaissances n'arrangeaient pas les choses. Des six matières scientifiques enseignées dans les années 50, l'analyse, la géométrie, la mécanique et la physique donnaient lieu à 3 exercices écrits (durée 1 h 30 à 2 h), 3 compositions notées (durée: 3 h 30) ainsi qu'à un oral également noté. En mathématiques appliquées, il y avait 2 exercices écrits, 2 compositions mais pas d'oral, tandis qu'en chimie, il n'y avait qu'un oral portant sur des questions de cours. Il était presque inévitable qu'aux yeux des élèves, ces deux disciplines apparaissent comme moins sérieuses que les 4 autres ; particulièrement la chimie, où il suffisait d'apprendre par cœur pour s'en tirer honorablement.

### **Les réformes entre 1968 et 1987**

Les expériences pédagogiques se sont multipliées à l'X depuis 1968 et, presque chaque année, des aménagements sont apportés à l'emploi du temps ou au contenu de tel ou tel enseignement. Une première réforme (1970) a introduit d'une part la parité entre Petites Classes et leçons magistrales, d'autre part les enseignements optionnels. La première

année est consacrée au tronc commun avec 15 leçons de chimie contre 20 en mécanique et économie et 30 en mathématiques et physique. En deuxième année, après un tronc commun de mathématiques appliquées (25 leçons de probabilités et d'analyse numérique), les élèves choisissent entre sept «voies» de 18 leçons chacune : trois de mathématiques (analyse fonctionnelle, géométrie différentielle et équations aux dérivées partielles), une de physique, une de mécanique, une de chimie et une d'économie. Cette réforme a avorté au bout de quelques années, du fait de la part du lion que s'est taillé l'économie dans les choix des élèves en deuxième année. Le déménagement à Palaiseau (1976) s'est accompagné d'une nouvelle réforme qui a ramené les enseignements optionnels à un semestre, introduit l'informatique et réduit encore la part de la chimie dans le tronc commun : un seul module contre 3 de mathématiques pures, 2 de mathématiques appliquées, 3 de physique, 2 de mécanique, 2 d'économie... Quelques années plus tard, les «enseignements de synthèse (ES)» ont été créés pour essayer de remédier aux inconvénients des cours morcelés du tronc commun. Il s'agissait d'apprendre aux élèves à combiner les connaissances acquises dans des cours à première vue très éloignés les uns des autres. Ainsi, l'ES intitulé «théorie des groupes et spectroscopie» montre comment la théorie des groupes et la mécanique quantique permettent de comprendre les spectres de vibration qui fournissent aux chimistes de précieux renseignements structuraux. Ces ES étaient très appréciés des élèves et des enseignants, d'une part par leur forme peu scolaire, d'autre part par leur esprit qui les apparentait à des cours de 3e cycle.

## L'enseignement de la chimie depuis 1987

La réforme de 1987 avait deux principaux objectifs :

- rééquilibrer les différentes disciplines,
- promouvoir les enseignements optionnels, plus motivants pour les élèves, tout en y maintenant une certaine pluridisciplinarité.

En gros, chaque année comprend un

tronc commun au premier semestre et des enseignements optionnels au semestre suivant. Ces derniers sont de deux types : (1) les «majeures» pluridisciplinaires, dans lesquelles un enseignement principal est accompagné de 2 «mineures» dont l'une au moins doit appartenir à une autre discipline ; (2) les «options», initiations à la recherche, se terminant par une microthèse. En principe, les départements sont libres d'organiser les majeures comme ils l'entendent. En pratique, c'est le système du tronc commun (cours écrit + amphi + PC) qui est repris.

Le régime actuel est le suivant. En première année, les élèves suivent entre septembre et mars un enseignement de tronc commun, comportant pour les matières scientifiques un cours d'analyse (14 leçons, 18 PC), un d'informatique (1 leçon, 10 PC ; 10 travaux dirigés et un projet), un de mécanique quantique et de physique statistique (22 leçons, 22 PC), un de mécanique des milieux continus (18 leçons, 21 PC), un de probabilités (10 leçons, 12 PC) et un de chimie organique théorique (10 leçons, 12 PC). A partir du mois d'avril, ils choisissent entre 5 majeures de poids équivalents (même volume horaire, mêmes coefficients) : algèbre et informatique, chimie, mathématiques, physique et mécanique. La majeure de chimie comprend 12 leçons (14 PC) de chimie organique, 9 de biologie moléculaire et 6 de spectroscopie, essentiellement de la RMN avec quelques notions de masse et d'IR. A côté de ces cours obligatoires, les élèves suivent un enseignement d'approfondissement, choisi dans une liste régulièrement actualisée. En 1994, six approfondissements sont proposés : art et élégance en synthèse organique ; synthèse et chiralité : défis pour le XXIe siècle ; principes et concepts fondamentaux de la réactivité organique ; chimie organique industrielle ; chimie bio-organique ; biologie et modèles mathématiques. Les approfondissements font une large part au travail personnel (exposé, étude d'articles, recherche bibliographique...).

En deuxième année, le tronc commun scientifique comprend un cours de calcul variationnel (11 leçons, 11 PC), un d'analyse numérique (11 leçons, 11 PC), un d'économie (14 leçons, 14 PC) et un de biologie moléculaire (10 leçons, 12

PC). Huit majeures sont proposées : informatique fondamentale et applications ; sciences de l'ingénieur et calcul scientifique ; mathématiques ; physique ; chimie ; biologie ; économie ; statistique et contrôle des systèmes. La majeure de chimie comprend 18 leçons portant sur la chimie organométallique et la catalyse homogène, une mineure de physique des solides (8 leçons), une mineure de chimie bio-inorganique (8 leçons) et une initiation à la modélisation moléculaire. A partir de l'année prochaine, l'enseignement sera diversifié. Après quelques leçons d'introduction, les élèves choisiront entre un cours de chimie organométallique et un cours de chimie des matériaux. L'option, qui occupe les 3 derniers mois, est choisie indépendamment de la majeure. Le travail de recherche s'effectue dans un laboratoire n'appartenant pas nécessairement à l'école.

Les élèves intéressés par la chimie peuvent<sup>12</sup> effectuer 3 cycles (5 fois 4 h) de travaux expérimentaux, à l'occasion du tronc commun et des majeures. Un thème unique, généralement une synthèse (arôme, parfum, insecticide écologique, synthèse utilisant des complexes de transition ou la catalyse, etc.) est abordé par cycle et un rapport écrit demandé. Ces travaux peuvent dans certains cas être faits dans les laboratoires de recherche. Ceux qui choisissent ensuite une formation par ou pour la recherche peuvent suivre le DEA de chimie organique, cohabilité par Polytechnique et l'université de Paris-Sud. Des bourses de thèse sont attribuées par l'École sur dossier. Ces dernières années, le nombre de demandeurs, toutes disciplines confondues, dépasse le nombre des allocations.

Le nombre total des leçons (tronc commun + 2 majeures) peut paraître faible. Il ne faut pas oublier cependant que les élèves disposent de photocopies pour chaque cours, qu'ils ont une bonne capacité de travail et que chaque leçon est accompagnée d'au moins 2 h de petite classe avec des maîtres de conférences de très haut niveau. L'un des auteurs se souvient d'avoir vu des élèves, ayant pour tout bagage 6 leçons de chimie organique, arriver au contrôle en ayant lu le March ! Ces élèves ont tous choisi un corps d'ingénieurs généralement sans grand rapport avec la chimie, mais cela est une autre histoire.

## L'avenir

Plusieurs raisons incitent à l'optimisme, la première étant la volonté constante manifestée par la direction de l'École depuis une quinzaine d'années de redonner à la chimie toute sa place. La réforme des majeures est une indication, la montée en puissance du recrutement P' en est une autre. En 1975, 9 polytechniciens sur 10 venaient de la filière M', ils ne sont plus que 3 sur 4 en 1994. L'X recrutera à égalité entre les filières MP et PC.

Il a été dit quelquefois qu'un recrutement paritaire risque d'abaisser le niveau car «les P' sont moins brillants» : la proportion de 3/2 reçus au concours P' est plus faible et, à la sortie, les M' trident les premières places. Cette assertion est biaisée, l'effet étant pris pour la cause. Pour le classement, les P' sont largement défavorisés par les nombreux cours de maths et aussi par d'autres cours - physique, mécanique, économie - fortement mathématisés. En ce qui concerne le rapport entre 3/2 et 5/2 reçus, notons que dans les années qui ont suivi la création de la filière P' (1974), ce rapport était de 2 en P', de 1,5 en M'. La tendance ne s'est inversée que dans les années 80. Il est vraisemblable que le plus grand nombre de places offertes en M', couplé avec les avantages au classement à l'intérieur de l'école, ont détourné de la filière P' de brillants élèves intéressés par les sciences physiques. Un recrutement paritaire MP-PC (qui entraînera un enseignement différencié à l'école) devrait permettre à

ces élèves de choisir en fonction de leur goût sans crainte pour le classement.

La réforme de 1987 a été très positive. Avant, les X suivant le DEA d'Orsay se classaient après la 10<sup>e</sup> place. Depuis, ils se placent régulièrement dans les premiers. Ils connaissent certes toujours moins de chimie qu'un étudiant de maîtrise, mais, avec deux majeures, ont acquis une base leur permettant de lutter déjà à armes presque égales.

Tout n'est pas rose pour autant. Les majeures de chimie, après avoir été un franc succès, attirant en 1993 plus de 25% des élèves de 1<sup>re</sup> année, ont vu leurs effectifs chuter de manière sensible. Des problèmes existent aussi, en amont (la désaffectation pour la chimie commence au lycée) et en aval. L'industrie chimique représentant environ 10 % du chiffre d'affaires de l'industrie française, il paraît souhaitable que 10 % des élèves de chaque promotion s'orientent vers la chimie à la sortie. Cet objectif est encore loin d'être atteint, particulièrement en ce qui concerne la formation par la recherche. Quand ils ont le choix, la plupart des élèves préfèrent la sécurité des grands corps. Beaucoup pensent en outre que les employeurs ne sont pas vraiment intéressés par une compétence en chimie, mais plutôt par leurs aptitudes mathématiques, d'où le fort attrait du génie chimique, qui relève plus de la mécanique que de la chimie.

### Remerciements

Nous remercions MM. P. Petiau, G. Pontier (concours d'admission), Mme F.

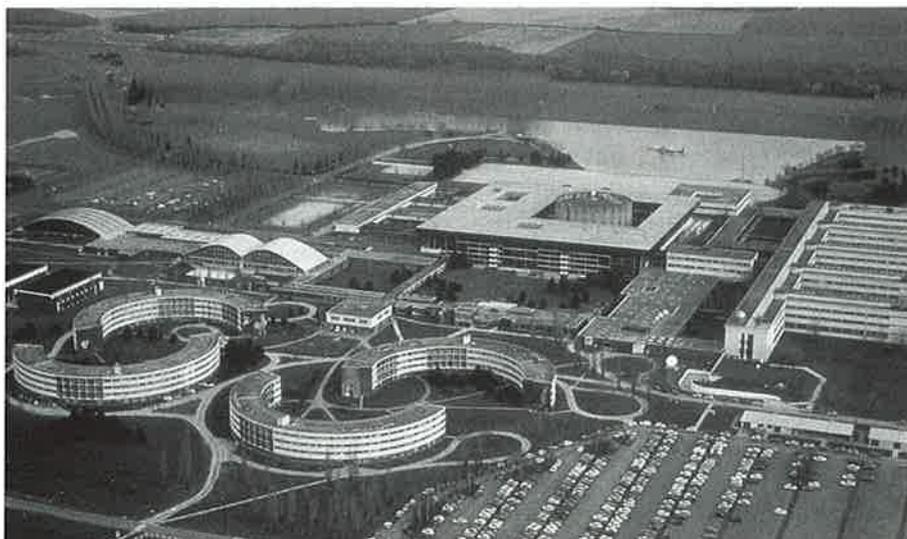
Masson, Mlle C. Billoux et toute l'équipe des archives de la Bibliothèque centrale de l'X pour leur aide précieuse. *Last but not least*, M. E. Grison nous a généreusement communiqué son dossier sur l'enseignement de la chimie à l'X (1794-1950), dossier contenant des études de Mmes et MM. D. Bayart, M. Blondel-Megrelis, M. Charpentier-Morizé, J. et P. Fournier, E. Grison, C. Kounelis, P. Laszlo, L. Nekoal-Chikhaoui, F. Pavé, E. Roth et H. Tron, auxquelles nous devons beaucoup. Sans ces travaux, pour la plupart inédits, la partie historique de cet article aurait nécessité bien plus de recherches.

### Références

- [1] Tron H., *L'enseignement de la chimie à l'École Polytechnique (1794-1880)*, Thèse pour le diplôme d'archiviste paléographe, p. 44.
- [2] Grison E., *L'enseignement de la chimie vu de la Direction des Études (1870-1950)*, texte inédit.
- [3] «...après avoir été introduite entre 1920 et 1925 par Jean Becquerel en physique, puis par Paul Painlevé en mécanique, (la relativité) disparaît des programmes de l'enseignement intérieur de l'école pour ne réapparaître qu'en 1936-1937 dans les cours de Léauté et Leprince-Ringuet» (A. Picon, *La formation polytechnicienne 1794-1994*, sous la direction de B. Belhoste, A. Dahan Dalmedico, A. Picon, Dunod, 1994, p. 172).
- [4] Kounelis C., Heurs et malheurs de la chimie. Les réformes des années 1880, *La formation polytechnicienne*, p. 245.
- [5] Charpentier-Morizé M., Nekoal-Chikhaoui L., Un enseignement en crise : la chimie dans la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, *La formation polytechnicienne*, p. 369.

### Notes

- 1 Ministère de la Guerre, Instruction pour l'admission à l'École polytechnique, 1849.
- 2 Chaque candidat doit passer un examen de TP tiré au sort entre la physique (2/3) et la chimie (1/3).
- 3 Sondage effectué auprès des élèves de la promotion X 91 (75 % M' et 25 % P'). Des résultats analogues ont été obtenus avec la



L'École polytechnique à Palaiseau (photo École Polytechnique, Jean-Luc Daniel).



Cérémonie officielle de passation du drapeau, tenue le 10 mars 1994 dans le cadre de la célébration du bicentenaire de l'École Polytechnique (photo École Polytechnique, Jean-Luc Daniel).

promotion X 90. A titre de comparaison, les pourcentages sont de 5 (5) pour la mécanique quantique; de 6 (10) pour la physique statistique, de 25 (20) pour la mécanique des solides, de 19 (23) pour l'analyse, de 32 (38) pour les maths appliquées, de 50 (47) pour l'informatique. Le premier chiffre correspond au choix qui serait fait à l'arrivée et le second à celui de la fin de la première année.

- 4 Saluons au passage le dévouement de ce groupe informel de professeurs de chimie, venant de tous les coins de France, qui se réunit régulièrement pour échanger leurs expériences, leurs documentations afin d'améliorer leur enseignement.
- 5 Mis à la retraite d'office pour avoir signé une pétition en faveur de Dreyfus.
- 6 La situation n'était pas bien meilleure à l'Université. Vers 1965, un professeur de chimie physique parlait de «l'OM du butadiène qui contient ses 4 électrons  $\pi$ ». Un livre de chimie minérale des années 50 classait les métaux d'après les propriétés physiques de leurs sels et mettait Na et K dans deux sous-groupes différents. En chimie organique, des professeurs ignoraient sereinement les mécanismes de réactions. Le premier livre sur le sujet parut en 1957, écrit par deux industriels, J. Mathieu et A. Allais. Enfin, Woodward a failli ne pas prendre Viehe comme postdoc, ce dernier ayant passé un an en France...
- 7 Sommaire du cours professé devant les X 66 : OA (énergies discrètes, approximation mono-électronique, structures spatiales) ; OM, Aufbau, Pauli, séparation  $\sigma$ - $\pi$ , diatomiques,

Hückel ; mésomérie ; complexes de Werner ; forces de van der Waals ; thermodynamique chimique ; spectroscopies rotationnelles, vibrationnelles et électroniques ; résonance magnétique ; fonctions de partition déduites des données spectrales ; applications à la chimie de la thermodynamique statistique ; cinétique ; mécanismes réactionnels ; stéréochimie.

- 8 A l'X, les PC désignent les séances de travaux dirigés (durée actuelle : 2 h), animées par des maîtres de conférences, généralement des DR au CNRS ou des professeurs d'université.
- 9 Introduites pour la première fois en 1942 en petit nombre (3 à 6 séances de 1 h 30 pour une trentaine de leçons magistrales) et uniquement dans 4 disciplines (analyse, géométrie, physique et mécanique), les PC étaient initialement des répétitions de cours. J. Mandel - dont le cours de mécanique fut pendant des années le seul à contenir des exercices gradués avec solution - semble être le premier à saisir dès 1950 l'intérêt d'une plus grande proportion de PC. La parité entre PC et leçons n'a cependant été adoptée pour l'ensemble des disciplines scientifiques qu'en 1970 ; la chimie et les maths appliquées ayant obtenu entre temps (1955) des PC. Actuellement, le nombre de PC dépasse légèrement celui des leçons. L'accroissement des PC, très positif du point de vue pédagogique, a l'inconvénient d'alourdir l'emploi du temps en augmentant pratiquement de moitié le nombre d'heures d'enseignement programmé, bien qu'on ait sévèrement rogné sur les leçons.
- 10 dont Sir Frederick Gowland Hopkins, prix

Nobel de médecine 1929, dira que c'est «one of the highest achievements of the human mind». Pour Richard P. Feynman, prix Nobel de physique 1965, la chimie organique est «one of the most fantastic pieces of detective work that has ever been done». Ces éloges ne sont pas immérités, si l'on considère que les organiciens du siècle dernier, avec l'analyse centésimale comme unique outil, étaient arrivés à construire une théorie puissante, permettant entre autres de déterminer la structure spatiale des molécules.

- 11 L'examen des sommaires montre que pendant plus de 150 ans, la chimie physique représentait à peine 10 % des cours. Au siècle dernier, la chimie industrielle (métallurgie, poudres et explosifs, corps gras, colorants, mortiers et ciments, céramiques et verres, sans oublier la fabrication du vin, de la bière et même l'industrie des os) tenait une place au moins aussi importante. E.Roth (La chimie à l'X de Thénard Gay-Lussac à Frémy Cahours, inédit), parlant du contenu des cours, souligne que «le caractère appliqué est dominant». P. Fournier (L'enseignement de la chimie à l'École polytechnique au début du XXe siècle (professorats de Lemoine et de Colson), inédit) fait la même remarque.

- 12 Les travaux expérimentaux sont obligatoires mais, à cause de l'engorgement de l'emploi du temps, les élèves doivent choisir entre plusieurs disciplines.

# Notions élémentaires de cristallographie

## Dérivation de quelques structures type à partir de l'empilement hexagonal compact

Jean Gaudé\* maître de conférences

Ce deuxième article [1] se veut une approche didactique nouvelle concernant la description illustrée, toujours délicate, des structures simples étudiées en cours de cristallographie. Il suppose connues quelques notions de base comme la définition d'une maille élémentaire, sa géométrie, etc. On décrit habituellement les structures simples à partir des empilements. Ceux-ci, en effet, offrent des sites de géométrie tétraédrique et octaédrique, principalement [1], dont l'occupation par une autre espèce atomique va générer un nouveau type de réseau et une « formule moléculaire » particulière.

Nous avons choisi de décrire le cas de l'empilement hexagonal compact en faisant preuve, parfois, d'originalité pouvant demander au lecteur un petit temps d'adaptation.

Pour bien comprendre cette description, il faut savoir :

- qu'un empilement hexagonal compact est bâti à partir de 6 atomes et qu'il offre 6 sites octaédriques et 12 sites tétraédriques,
- que plusieurs possibilités existent quant à la façon de créer un nouveau réseau à partir d'un même nombre d'atomes, comme dans le cas de la molécule générique  $AB_2$  (cf. plus loin),
- que ce sont en général les anions (ou non-métaux) qui forment les empilements, car plus gros,
- que les structures créées sont décrites à l'aide d'une maille basée sur le cation (ou le métal).

Soit, par exemple, un remplissage de la moitié des sites tétraédriques de notre empilement compact, le nouveau composé qui apparaît ainsi correspond à une formule  $AB$  car le rapport atomes étrangers (B)/atomes empilement (A) est égal à 1. Du fait de la localisation relative de ses atomes, il formera, une espèce structurale particulière.

Nous nous proposons d'illustrer, au vrai sens du terme, la conception d'un type précis de maille élémentaire, en l'occurrence celle relative aux structures  $AB$  ( $ZnS$  et  $NiAs$ ) et  $AB_2$  ( $TiO_2$  et  $CdI_2$ ).

\* Université Rennes I, Laboratoire de chimie du solide et inorganique moléculaire, campus de Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 99.28.69.73. Fax : (1) 99.63.57.04.

Pour ce faire l'observateur sera placé au plus près de l'objet qui le sollicite grâce à une image plus dynamique et donc plus réaliste que celle qui est de tradition.

Du fait de la complexité de certains prismes tant dans la forme que dans le contenu, nous avons pris le parti de dépouiller le croquis le plus possible : l'image gagne en clarté, l'important se trouve mis en valeur. C'est ainsi que tous les atomes de l'empilement d'origine, qui ne doivent pas apparaître dans la structure que l'on veut créer, sont supprimés des figures.

Nous commencerons par l'exemple  $AB$  cité plus haut.

### Demi-remplissage des sites tétraédriques

Lorsque l'on analyse la disposition des sites de ce type dans l'empilement, formé ici par des ions  $S^{2-}$ , on constate qu'ils se groupent en 2 ensembles de 6 unités d'orientation inverse comme le met en évidence la partie 1 de la figure 1.

Par souci de clarté, seuls quelques uns ont été représentés sur le croquis, les autres se déduiront par la même esthétique et la même orientation pour un ensemble donné. Quelques exemples de sites occupés sont schématisés par les liaisons entre atomes d'espèce différente ; quelques autres, parmi ceux qui resteront libres, apparaissent sous la forme de tétraèdres.

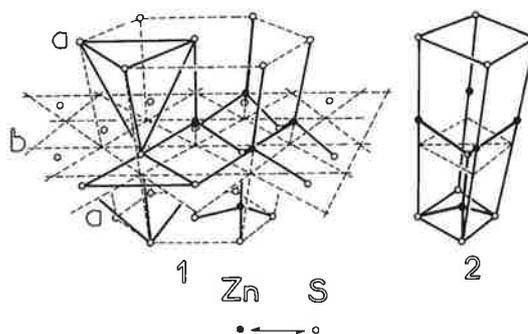


Figure 1 - 1 : L'empilement hexagonal compact d'atomes de soufre et quelques sites tétraédriques d'orientation opposée qu'il offre (voir texte). Une moitié d'entre eux (ceux d'allure identique), occupée par des atomes de zinc, génère la structure type würtzite  $ZnS$ .

2 : Aspect de cette structure avec les environnements de chaque espèce atomique (l'une est dans un tétraèdre de l'autre). Les places de  $Zn$  et  $S$  peuvent être échangées.

Leur orientation inverse peut être traduite ainsi : dans un plan quelconque référence de l'empilement originel, si 3 atomes voisins forment un tétraèdre avec 1 atome du plan supérieur, ce tétraèdre sera rempli, si c'est avec 1 atome du plan inférieur, le tétraèdre restera vide.

La partie 2 de la figure 1 représente le nouveau réseau obtenu après le remplissage (par des ions  $Zn^{2+}$ ) : il s'agit de la structure würtzite ( $ZnS$ ) qui conserve une allure hexagonale ; elle contient 2 motifs («molécules») par maille et chacun des atomes y est entouré tétraédriquement par l'autre espèce.

### Occupation des sites octaédriques

Ces sites sont facilement perceptibles sur la figure 2 où ils apparaissent sous la forme de plans opaques, inclinés, symétriques par rapport au plan **b**, traversés chacun par un axe perpendiculaire (l'ensemble schématise ainsi les 6 sommets d'un octaèdre).

La localisation précise de l'atome occupant un tel site est dans le plan au pied de l'axe, et donc intégralement dans le prisme d'origine.

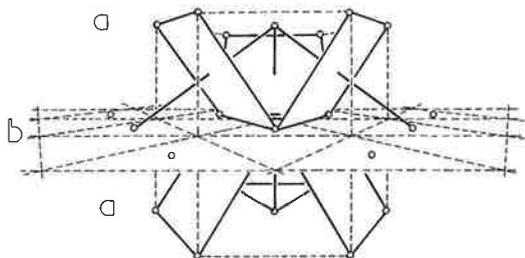


Figure 2 - Une autre façon de regarder le même empilement. Représentation des 6 sites octaédriques. Noter la nécessité de trouver un atome externe au prisme pour réaliser la coordinence 6.

### Obtention de la structure type rutile ( $TiO_2$ )

A partir d'un empilement d'oxygène (qui impose la formule initiale  $Ti_3O_6$ , on retrouve ainsi 6 O) et sachant que ce sont les sites octaédriques qui vont être occupés, on constate que la moitié de ceux-ci servira. La répartition se fait (en regardant le prisme de haut en bas) dans 2 sites sur 3 entre les plans **a** et **b**, et dans 1 sur 3 entre les plans **b** et **a** de telle manière qu'il n'y ait jamais 2 atomes de Ti immédiatement l'un au-dessous de l'autre.

Un empilement ne suffit pas pour créer un réseau rutile comme le montre la figure 3 (il faut trouver 8 sommets au nouveau prisme, décrit sur la base des atomes métalliques, comme déjà indiqué).

Pour bien comprendre la figure, nous avons précisé sur la projection de gauche, les sites occupés et la position de l'observateur.

Sur le dessin, les sites utiles, seuls représentés, apparaissent sous la forme simplifiée de plans pointillés et l'agencement des atomes (en noir pour O) y est très visible. C'est ainsi que la maille quadratique que l'on observe et qui est reproduite sur la

figure 4 montre, sur cette dernière figure plus précisément, que les atomes d'oxygène ne sont pas d'origine dans le plan triangulaire des atomes de titane (la structure doit se déformer pour que cela se réalise effectivement).

$TiO_2$  contient 2 molécules par maille.

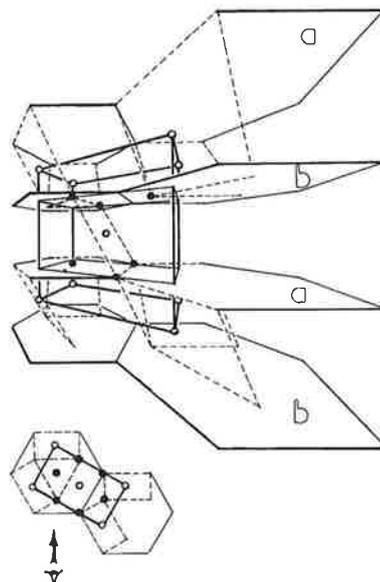


Figure 3 - Dérivation de la structure type rutile ( $TiO_2$ ) par occupation de la moitié des sites octaédriques d'un empilement d'ions  $O^{2-}$  par des ions  $Ti^{4+}$ . La confection de la maille élémentaire rutile, basée sur le métal, oblige à prendre en compte plus d'un empilement. La projection de gauche permet de préciser l'observation.

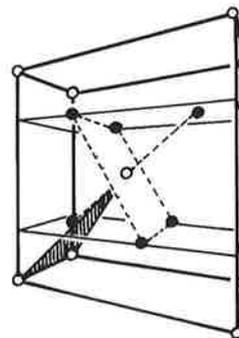


Figure 4 - Aspect de la maille rutile. Les plans contenant les atomes d'oxygène ne sont là que pour mieux situer ces derniers. Cette structure se déforme ensuite pour amener les atomes d'oxygène dans le plan triangulaire des 3 atomes de titane voisins. Environnements (Ti : O) : 6 : 3.

### Obtention des structures types $NiAs$ et $CdI_2$

Les deux réseaux sont très semblables, mis à part le nombre d'atomes qu'ils renferment.

La figure 5 montre comment aborder leur fabrication à partir d'un empilement d'ions  $I^-$  ou d'atomes d'As.

A côté d'une projection qui permet de dominer le montage, la vue générale ouverte a un aspect totalement différent de

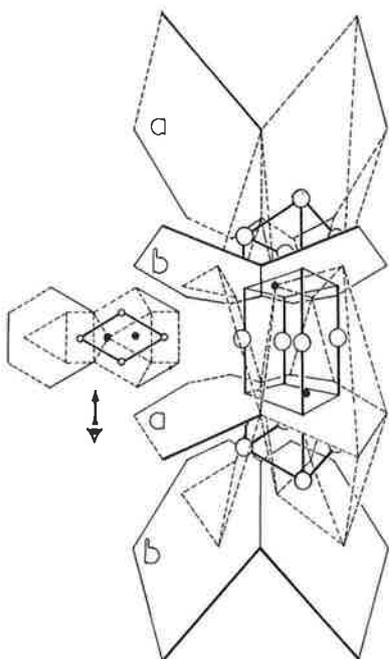


Figure 5 - La fabrication de la structure type  $CdI_2$  est réalisée sur la base d'une nouvelle image par rapport au cas de  $TiO_2$  bien qu'un même nombre de sites soit utilisé : les positions octaédriques (gros cercles) occupées sont entre les plans a et b, les autres (entre b et a) restent libres (vues de haut en bas du prisme). Dans le cas de NiAs tous les sites sont occupés. Comparer la projection de gauche à celle de la fig.3.

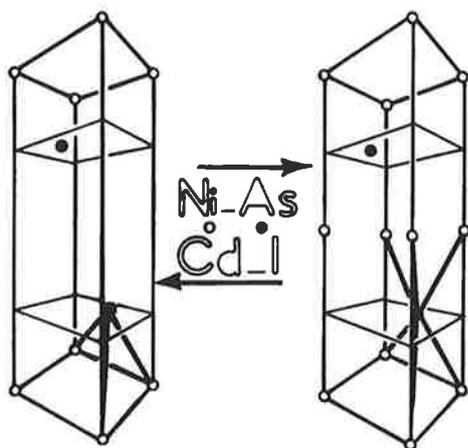


Figure 6 -  $CdI_2$  et NiAs ont une structure hexagonale comparable, mis à part leur nombre d'atomes, ce qui entraîne des coordinences différentes pour I et As (respectivement 3 et 6). Les hauteurs de maille paraissent exagérées du fait de la transcription directe à partir de la figure précédente.

celui de la figure 3 ( $TiO_2$ ) car dans le cas présent ( $CdI_2$ ), l'occupation des sites représentés par de gros cercles se réalise d'une nouvelle manière : les positions voisines entre a et b seront concernées tandis que celles entre b et a resteront vacantes (le prisme étant vu de haut en bas).

Pour NiAs, tous les sites seront occupés (autant de Ni que de As).

Le résultat de ces remplissages (par  $Cd^{2+}$  ou Ni selon le cas) est représenté figure 6. La particularité des deux nouvelles

mailles, qui restent hexagonales, et les environnements de chaque espèce d'atomes y sont clairement apparents.

$CdI_2$  contient 1 motif par maille ; NiAs en contient 2.

## Conclusion

La difficulté de trouver dans la littérature [2] l'illustration exemplaire de la création de nouvelles structures sur la base de ce type d'empilement nous a amenés à proposer cet article.

Les dessins qui y sont présentés ont, à notre avis, l'avantage de faire participer le lecteur à une observation précise et rigoureuse des conditions d'édification de nouvelles mailles cristallographiques et montrent clairement celles-ci dans leur spécificité.

Nous avons choisi le cas de l'empilement hexagonal compact parce qu'il est toujours perçu comme le plus difficile d'accès.

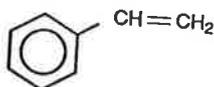
Cet article apporte, peut-être, les informations complémentaires permettant de ramener cette difficulté à une plus juste valeur.

## Références :

- [1] Gaudé J., Notions élémentaires de cristallographie. Un autre regard sur les empilements, *L'Actualité Chimique*, 1989, 6, p. 159-163.
- [2] Ralls K.M., Courtney T.H., Wulff J., *Introduction to material science and engineering*, Wiley Ed., New York, 1976.

# Styrène

Le styrène (ou vinylbenzène), de formule :



est mentionné dès 1884 par Wurtz dans son *Traité de chimie moderne* : "Il existe tout formé dans le styrax, suc épais de l'écorce du *Liquidambar oriental*".

Le styrène n'existant à l'état naturel qu'à l'état de traces, sa production est entièrement synthétique.

Plus de 90 % du styrène est produit par déshydrogénation de l'éthylbenzène, lui-même synthétisé uniquement dans ce but et principalement par alkylation du benzène par l'éthylène.

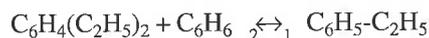
## Alkylation du benzène

### Alkylation du benzène par l'éthylène

La réaction principale, exothermique et rapide, s'écrit :



Il faut lui adjoindre les réactions ultérieures de l'éthylbenzène avec l'éthylène qui conduisent à la formation des différents isomères polyalkylés. Ces polyéthylbenzènes, eux-mêmes mis en présence de benzène dans le même milieu catalytique, sont transformés en composés inférieurs. Exemple :



Cette réaction est lente, équilibrée, légèrement endothermique dans le sens 1. Ces réactions sont effectuées en présence d'un catalyseur qui varie suivant les procédés.

### Procédés d'alkylation du benzène

Les procédés diffèrent par le catalyseur utilisé :

- le procédé le plus ancien et encore le plus utilisé est celui au **chlorure d'aluminium** : il sera détaillé par la suite ;
- les procédés les plus récents utilisent des **zéolithes** et font intervenir les hydrocarbures en phase gazeuse (Mobil Badger).

Pour des raisons de durée de vie des zéolithes, un procédé mettant en œuvre les hydrocarbures à l'état liquide est en cours de mise au point (Unocal).

Tous ces procédés atteignent des consommations de matières premières proches de la stœchiométrie après recyclage des polyéthylbenzènes. Si le rendement en éthylbenzène par passage est de l'ordre de 40 % à 45 % pour le premier procédé, il n'est au mieux que de la moitié pour les autres.

Les avantages des procédés utilisant les zéolithes sont :

- une moins grande sensibilité aux impuretés polaires,
- un milieu réactionnel non corrosif,
- l'absence des rejets liés à l'utilisation d' $\text{AlCl}_3$ .

Le procédé décrit ci-après est celui utilisant le chlorure d'aluminium. Le milieu réactionnel est très corrosif à cause de la présence d' $\text{AlCl}_3$ . Les matériaux utilisés dans cette section sont :

- soit des alliages riches en nickel : Hastelloy B (pour les réacteurs et les échangeurs),
- soit à base de carbone aggloméré par des résines adéquates (pour les échangeurs),
- soit protégés par des revêtements antiacides : émail, briques antiacides (pour les réservoirs et les réacteurs).

### Mode d'obtention

Le benzène frais et le benzène recyclé sont déshydratés habituellement par distillation azeotropique.

Pour permettre la récupération de l'enthalpie de réaction, les conditions de fonctionnement en température et pression de ce réacteur sont actuellement voisines de 180 °C et 0,9 MPa (soit 9 bar). Avant cette récupération thermique, l'alkylation se faisait à la pression atmosphérique et à des températures correspondant à l'ébullition du mélange (voisines de 100 °C).

Dans les deux cas, les effluents du réacteur, c'est-à-dire les alkylats, contiennent de l'ordre de 45 % d'éthylbenzène (en masse). Ils sont détendus, puis refroidis et décantés.

Les vapeurs détendues sont refroidies, lavées au benzène sec, puis à l'eau pour retenir les dernières traces d'acide chlorhydrique ; les gaz restants sont évacués après avoir éventuellement subi des traitements complémentaires (récupération des traces de benzène) en fonction de leur destination.

La phase liquide dense décantée est un complexe organométallique qui possède des propriétés catalytiques. Elle est souvent recyclée vers l'alkylateur.

La phase liquide surnageante est traitée dans une section de lavage pour en éliminer les matières minérales susceptibles de

Cette fiche pédagogique a été rédigée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Elle reprend de larges extraits de l'article de J.-L. Sengel (Société Elf Atochem) publié par *Les Techniques de l'Ingénieur* (juin 93, J 6315), 21, rue Cassette, 75006 Paris. Tél. : (1) 42.22.35.50. Fax : (1) 45.49.35.22. *L'Actualité Chimique* remercie *Les Techniques de l'Ingénieur* pour leur aimable autorisation.

se déposer ultérieurement. Ces matières sont des produits dérivés du chlorure d'aluminium. Le traitement consiste, le plus souvent, en :

- un lavage à l'eau (une solution d' $\text{AlCl}_3$  est alors extraite),
- un lavage à la soude,
- un lavage final à l'eau,

Certains procédés font précéder le premier étage de lavage à l'eau d'une étape de neutralisation à l'ammoniac anhydre.

Une fois lavés, les hydrocarbures sont distillés pour séparer :

- le benzène humide, qui est recyclé,
- l'éthylbenzène,
- les polyéthylbenzènes, qui sont recyclés,
- des hydrocarbures lourds, fluides, avec très peu d'éléments minéraux, qui sont utilisables comme combustibles ou comme solvants ou diluants.

Les conditions opératoires (pression et température) de la distillation sont choisies en fonction :

- du besoin ou non de récupérer l'enthalpie de condensation des vapeurs en tête de colonne et de la température à laquelle cette récupération thermique doit avoir lieu ;
- du niveau thermique du fluide disponible pour le chauffage des colonnes ; de la vapeur d'eau ou des fluides caloporteurs peuvent être utilisés.

### Traitement des effluents

#### Liquides

Les quantités d'effluents produites sont minimales.

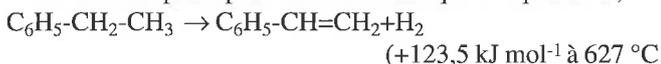
Les eaux chargées de chlorure d'aluminium peuvent être concentrées et utilisées éventuellement pour leurs propriétés floculantes. Les eaux sodées sont utilisées pour achever le lavage.

#### Effluents gazeux.

Ils sont traités pour limiter les émissions d'hydrocarbures, notamment de benzène dans l'atmosphère.

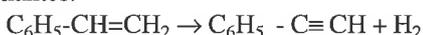
## Déshydrogénation de l'éthylbenzène

La réaction principale est endothermique et équilibrée )



Elle est accompagnée des réactions parasites de formation de benzène et de toluène.

La déshydrogénation se poursuit avec la formation de phénylacétylène, en général présent à l'état de traces non gênantes.



Les formations de styrène et de phénylacétylène sont favorisées par élévation des températures et abaissement des pressions.

La déshydrogénation peut se combiner avec des réarrangements de molécules pour former des composés polycycliques (pyrène).

Pour obtenir des rendements corrects, il est indispensable d'opérer sur un catalyseur et, pour empêcher la désactivation de ce dernier, l'éthylbenzène (EB) est dilué par de la vapeur d'eau dans un rapport massique eau/EB de 1,2 à 2,2 suivant les

procédés. Le dépôt de carbone est ainsi évité car le carbone en formation est évacué sous forme de gaz carbonique.

### Procédés de déshydrogénation de l'éthylbenzène

La grande majorité des procédés opèrent avec des catalyseurs à base d'oxydes de fer et contenant de l'ordre de 10 % d'hydroxyde de potassium, disposés sur plusieurs lits fonctionnant de manière adiabatique.

Les effluents d'un lit sont réchauffés avant leur introduction sur le lit catalytique suivant pour compenser le refroidissement dû à l'endothermicité de la réaction de déshydrogénation.

Les paramètres qui font évoluer le procédé sont l'amélioration des catalyseurs et surtout l'abaissement de la pression de fonctionnement des réacteurs.

Les procédés utilisent des réacteurs adiabatiques avec réchauffage intermédiaire des effluents d'un réacteur par échangeur tubulaire à cause des températures élevées. Les matériaux utilisés sont des aciers austénitiques (Cr : 18 % - Ni : 8 %) améliorés ou des Incoloy 800 H.

L'éthylbenzène frais, mélangé à l'éthylbenzène recyclé, est vaporisé puis chauffé (en évitant sa décomposition) jusque vers 500 °C dans le four.

De la vapeur d'eau, dite de procédé, préalablement surchauffée, lui est mélangée. Rapport massique vapeur/EB et températures sont réglés de manière à ce que le mélange atteigne la température voulue à l'entrée du premier lit catalytique dans le réacteur de déshydrogénation.

Ces paramètres évoluent avec le vieillissement du catalyseur. Leurs ordres de grandeur dans les procédés récents sont :

- rapport massique vapeur/EB 1,5 à 2,0...
- température de la vapeur au moment du mélange 700 à 750 °C...
- température du mélange à l'entrée du lit catalytique 600 à 650 °C...

Le mélange traverse un premier lit catalytique en se refroidissant à cause de l'endothermicité de la réaction. Il est ensuite réchauffé, souvent dans un échangeur tubulaire intégré dans la virole du réacteur, par de la vapeur surchauffée aux environs de 750 °C, jusqu'à la température d'entrée sur le second lit catalytique. Cette température est du même ordre que celle d'entrée sur le premier lit.

Certaines installations possèdent un troisième lit catalytique également précédé d'un réchauffage.

Les effluents du dernier lit catalytique sont à une température souvent voisine de 580-600 °C. La concentration du styrène rapportée aux seuls produits organiques y est souvent comprise en 60 et 70 % en masse.

Après récupération de la chaleur des effluents, ceux-ci sont condensés et séparés en :

- hydrogène résiduaire extrait par un compresseur ;
- une phase aqueuse, liquide, qui, après traitement comprenant en général un stripage, est vaporisée et recyclée comme vapeur de procédé ;
- une phase organique liquide qui est distillée.

Au cours de la distillation sont séparés :

- le mélange éthylbenzène + benzène + toluène du styrène et des résidus<sup>1</sup>.

- le styrène commercial des résidus<sup>1</sup>
- l'éthylbenzène, qui est recyclé, du mélange benzène + toluène,
- parfois le benzène du toluène.

### Inhibiteurs de polymérisation

Durant ces opérations, il faut limiter la polymérisation du styrène dans les appareils qui en contiennent :

- par utilisation d'inhibiteurs de polymérisation ;
- par réduction des températures de distillation : les pressions des colonnes traversées par des flux importants de styrène sont abaissées au-dessous de la pression atmosphérique.

Deux types d'inhibiteurs de polymérisation sont utilisés :

- le premier est utilisé pour son rôle au cours de la distillation. Jadis, cet inhibiteur était très souvent le soufre ; actuellement, c'est souvent un dérivé nitré ou nitrosé d'un phénol. Il doit garder son efficacité aux températures élevées et il est utilisé à des concentrations relativement importantes. Pour éviter qu'il ne perturbe les procédés de polymérisation ultérieure, le styrène commercial ne doit pas en contenir ;

- le second est en général du tertiobutylcatéchol ou TBC. Il assure, à une concentration de l'ordre de 10 ppm, la stabilité du styrène durant son stockage et son transport. La séparation EB/styrène nécessite de nombreux étages théoriques : environ 80 à 90. Pour éviter que le matériel de séparation utilisé ne contrecarre l'effet de la baisse de pression en tête de colonne, il faut que ce matériel ait une faible perte de charge et, pour limiter les dimensions des équipements, une bonne efficacité. Les plateaux, à calottes, à clapets ou perforés, même sophistiqués, sont actuellement remplacés par des garnissages ordonnés.

### Traitement des effluents

Les eaux de procédé sont recyclées, à l'exception d'une éventuelle purge de déconcentration des chaudières.

## Produit obtenu

Le styrène commercial a une pureté de 99,7% minimum en masse.

Ses impuretés principales sont :

- l'éthylbenzène ..... environ 500 ppm
  - les méthylstyrènes..... environ 400 ppm
  - le cumène et le n-propylbenzène..... environ 400 ppm
- ppm : partie par million soit 10<sup>-6</sup> en masse.

Il contient en outre 10 ppm de TBC.

Néanmoins, il est conseillé de conserver le styrène à une température de l'ordre de 10 à 15 °C.

### Utilisation du styrène.

Le développement du styrène est lié à la découverte et à l'exploitation de son aptitude à polymériser :

- soit avec d'autres dérivés éthyléniques (notamment le butadiène) pour donner des élastomères :
- SBR (Styrene Butadiene Rubber),
- SAN : copolymère styrène/acrylonitrile,

- ABS : copolymère acrylonitrile/butadiène/styrène ;
- soit avec lui-même pour donner des produits dont les propriétés varient avec les additifs utilisés : on obtient ainsi des polymères aussi clairs, transparents et fragiles que le cristal quand le styrène est utilisé partiellement pur (polystyrène cristal), ou bien des polymères résistant aux chocs mais opaques quand le styrène est polymérisé en présence de quelques pour-cent en masse de butadiène.

Par action de gaz (butane, pentane...) absorbés par la matrice de polymère ou insufflés au moment de l'extrusion (azote ...), on obtient des produits expansés ou susceptibles de l'être.

Les réactions de polymérisation mentionnées ci-dessus sont des réactions d'addition de composés oléfiniques sur la double liaison vinylique du styrène. A l'exception de ce type de réaction, la réactivité chimique (noyau aromatique et insaturation vinylique) du styrène n'est pratiquement pas exploitée industriellement.

Par contre, la possibilité de sulfoner le polymère lui a largement ouvert le domaine des résines échangeuses d'ions.

### Prix de vente

Le prix du styrène est très variable. En France, son prix moyen en 1993 était de 3 000 F/t.

### Production mondiale

La répartition, par applications, de la consommation mondiale de styrène est la suivante :

- polystyrène (qualités choc, cristal ou expansible) 66 %
- copolymères ABS et SAN (acrylonitrile/  
butadiène/styrene et styrène/acrylonitrile).....12 %
- SBR (Styrene Butadiene Rubber).....7 %
- SBL (Styrene Butadiene Latex).....6 %
- polyesters insaturés (UP).....5 %
- divers.....4 %

### Note

<sup>1</sup> Ces résidus, composés d'hydrocarbures à température d'ébullition plus élevée que celle du styrène, de polymères et d'inhibiteurs.

Tableau I - Capacités de production de styrène dans le monde en 1994.

Pays	kt	Principaux producteurs en Europe
Belgique	240	BASF
Espagne	125	Repsol
France	680	Elf Atochem à et Gonfreville
Carling		
Pays-Bas	1330	Dow Shell
Italie	440	Montedipe - Enichem
Allemagne	1230	BASF - ROW - Hüls
Grande-Bretagne	330	BP - Enichem
<b>Total (Europe de l'Ouest)</b>	<b>4375</b>	
Pays d'Europe de l'Est	1230	
Amérique du Nord	6015	
Amérique centrale et du Sud	520	
Moyen-Orient et Golfe arabo-persique	378	
Asie et Océanie	4910	
<b>Total</b>	<b>17.428</b>	

## LE MASTÈRE MILIEUX DISPERSÉS À BORDEAUX

Les chercheurs bordelais se sont montrés très actifs dans le domaine des milieux dispersés depuis le début de la nouvelle école française des colloïdes dans les années 70, reconnue comme l'une des meilleures dans le monde. Ce domaine occupe désormais une place très importante dans l'industrie où de nombreux produits sont formulés puis commercialisés sous la forme de dispersions d'un ou de plusieurs composés chimiques dans un milieu "hôte". Ce sont les émulsions, les microémulsions, les latex, les suspensions de particules minérales finement divisées, les aérosols, mais aussi les solutions micellaires de détergents ou les vésicules lipidiques encore appelés liposomes. Leurs applications se trouvent dans des secteurs industriels très nombreux et variés : les peintures, les encres, la préparation des catalyseurs ou de céramiques, l'extraction et le raffinage du pétrole, les revêtement routiers, les lessives, les produits cosmétologiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, les kits pour tests immunologiques, les substituts du sang...

Les problèmes que pose la formulation de ces mélanges viennent de l'incompatibilité des composés mélangés. Une molécule médicalement active est souvent insoluble dans l'eau ; dissoute dans une huile et celle-ci finement dispersée dans un sérum physiologique aqueux, l'émulsion réalisée peut être injectée dans le sang. Des percées importantes ont été faites par les chercheurs bordelais dans la connaissance et la maîtrise des microémulsions, des émulsions, des suspensions de latex et des liposomes, en collaboration avec de nombreux laboratoires français et étrangers et sociétés ou organismes français ou étrangers : Institut Français du pétrole, Elf Aquitaine, Rhône-Poulenc, Synthélabo, Christian Dior, le Laboratoire central des



Ponts et Chaussées, Witco, Exxon avec qui a été créé le premier programme international de collaboration scientifique entre le département de chimie du CNRS et une société étrangère.

Devant l'intérêt porté par ces mêmes industriels à la formation limitée donnée aux élèves-ingénieurs de l'ENSCP (École Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux) pendant la session spécialisée "milieux dispersés" et aux docteurs formés à Bordeaux dans cette spécialité, il est logique de proposer, au sein de l'ENSCP, la création du mastère "MIDI : formulation et caractérisation des milieux dispersés industriels". Sa mise en place se fera en concertation étroite avec les industriels déjà associés à ces activités de recherche et de formation ou ayant participé aux deux grandes manifestations récentes sur le sujet : le grand Colloque de prospective sur les systèmes moléculaires organisés (Bordeaux, 1991) sur demande du ministère de la Recherche et de l'Espace, et le First World Congress on Emulsion qui s'est tenu à Paris en octobre 1993. Les chercheurs industriels participeront à l'enseignement tant magistral que pratique et ils seront invités à présenter les applications les plus actuelles des milieux colloïdaux.

- P. Méléard, CRPP, avenue A. Schweitzer, 33600 Pessac. Tél. : 56.84.55.66. Fax : 56.84.56.00.

## LE MASTÈRE PROCÉDÉS EXTRACTIFS EN BRETAGNE

Archimex, centre de recherche et de formation en chimie extractive installé sur le Parc d'innova-

tion de Bretagne Sud à Vannes, propose en partenariat avec l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR) un mastère spécialisé en procédés extractifs pour les industries agroalimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques et chimiques.

Cette formation, accréditée par la Conférence des Grandes Écoles, est axée sur l'ensemble des procédés extractifs appliqués aux matières premières d'origine naturelle (produits végétaux, produits marins, produits issus de biotechnologies,...) et coproduits industriels.

L'objectif de cette formation est de former des spécialistes de la chimie extractive capables de maîtriser l'ensemble des procédés de fractionnement, d'extraction et de purification pour le développement de produits nouveaux (ingrédients, colorants, arômes, principes actifs...).

Ce mastère spécialisé est ouvert aux diplômés bac + 5 : ingénieurs chimistes, biochimistes, agroalimentaires ou DEA, DESS ou docteurs en pharmacie, ainsi qu'aux cadres de l'industrie (niveau bac + 4) dans le cadre de la formation continue.

- Archimex (Mlle Messias) : tél : 97.47.06.00, ou ENSCR (M. Dorange) : tél : 99.87.13.02.

## CATALOGUE INVENTAIRE DES APPLICATIONS PÉDAGOGIQUES DE L'ORDINATEUR EN CHIMIE

Le Centre Documentaire Informatique Enseignement Chimie vient de finir l'actualisation du Catalogue inventaire des applications pédagogiques de l'ordinateur en Chimie. Cette 8<sup>e</sup> édition

(1994) regroupe la description de 161 applications.

Le catalogue est distribué sous forme d'une base de données directement consultable (ordinateur PC compatibles) avec un programme de consultation qui permet de faire une recherche soit à partir des mots clefs, soit en utilisant les noms d'auteurs, soit en utilisant les titres des applications.

On peut obtenir uniquement la disquette contre l'envoi au CDIEC d'un carnet de timbres au tarif lettre. Cette disquette n'est pas protégée. La copie, la duplication et la diffusion de cette disquette sont autorisées et encouragées pour faciliter la circulation de l'information.

Le catalogue est également disponible sous une forme "papier" traditionnelle au prix de 120 F HT. La disquette contenant la base de données et le programme de consultation est également fournie avec ce catalogue papier. Toute commande est à adresser au CDIEC.

- Centre Documentaire Informatique Enseignement Chimie, Université de Nice Sophia-Antipolis, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 93.52.99.64. Fax : 93.51.79.25.

## L'ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES DE BORDEAUX I

Cette école créée en 1991, est constituée de quatre formations doctorales et d'un pôle Firtech (pôle de formation des ingénieurs par la recherche technologiques) :

- Chimie physique de la matière et de l'environnement
- Sciences des matériaux.
- Molécules et matériaux organiques.
- Polymères.
- Pôle Firtech : matériaux avancés.

- Renseignements : Christian Vidal, École doctorale des sciences chimiques, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 56.84.89.40. Fax : 56.04.35.13.

# Le cinquantième de l'Institut Français du Pétrole

L'Institut Français du Pétrole célèbre son cinquantième en 1994. A cette occasion, son directeur général, Pierre Jacquard, nous dresse un bilan des activités de recherche et de formation de l'IFP. Un aperçu historique ainsi que la présentation de la 1 000<sup>e</sup> licence complètent ce dossier.

## La chimie à l'Institut Français du Pétrole

Interview de Pierre Jacquard\* *directeur général*

**L'Actualité Chimique :** L'Institut Français du Pétrole (IFP) célèbre cette année son cinquantième. Comment se situe la chimie dans ses activités ?

**Pierre Jacquard :** Créé en 1944, l'IFP poursuit ses activités de recherche et développement, de formation et d'information au service de l'industrie des hydrocarbures - pétrole et gaz - et de l'automobile. Ces travaux, qui prennent très largement en compte les contraintes d'environnement, s'étendent depuis le stade de l'exploration pétrolière jusqu'à celui de l'utilisation des produits issus des traitements, notamment dans des moteurs propres et économes. C'est dire que la chimie est présente comme l'une des disciplines scientifiques majeures au sein de l'Institut aux côtés des sciences de la terre ou de la mécanique. La chimie est fondamentale aussi bien dans la connaissance des processus de maturation et d'évolution des réservoirs que dans la maîtrise des procédés de transformation des coupes pétrolières. L'excellence dans le domaine de la catalyse et de la cinétique chimique, depuis longtemps credo des équipes de l'IFP, est à l'origine des nombreux succès dans le domaine des procédés de raffinage et de pétrochimie. La chimie est tout aussi présente



pour permettre de tirer partie au mieux des moteurs, pour maîtriser les émissions polluantes et pour suivre l'évolution des compositions des espèces polluantes dans la troposphère.

**AC :** Simultanément, l'IFP célèbre sa 1000<sup>e</sup> licence industrielle, il est significatif que ce soit pour un pays du Sud-Est asiatique. Il s'agit d'un procédé catalytique. Le succès commercial vient-il d'un savoir-faire de l'IFP en ingénierie ou d'une recherche performante sur les propriétés d'un catalyseur ?

**P. Jacquard :** Effectivement, la licence du procédé de craquage catalytique de résidu cédée à Idemitsu Kosan pour sa raffinerie d'Hokkaido constitue la 1000<sup>e</sup> licence de procédé industriel dans le domaine du raffinage ou de la pétrochimie. Ce succès est significatif à plus d'un titre. Comme vous l'avez remarqué, il a

été obtenu au Japon, dans une zone où la croissance économique est importante. C'est, au niveau des capacités de production en raffinage et pétrochimie, une des seules zones au monde en croissance nette. Significatif également parce qu'il confirme une reconnaissance internationale. Sur les 1000 références, il faut savoir que 500 ont été obtenues sur les 10 dernières années, 250 sur les 4 années qui viennent de s'écouler, qui n'ont pas toutes connu une conjoncture favorable. Cela montre à l'évidence que le savoir-faire de l'IFP, sa crédibilité scientifique et technologique sont de plus en plus reconnus et appréciés.

Quant au procédé, il est également significatif qu'après un développement conjoint avec Total, une grande société d'ingénierie comme Stone & Webster ait signé, début 1993, un accord pour en améliorer avec nous les caractéristiques et les performances et obtenir rapidement une technologie de craquage de résidu adaptée aux défis d'aujourd'hui et de demain du raffinage mondial.

A côté de la connaissance et de la maîtrise des catalyseurs, une des qualités démontrée encore une fois par l'IFP est son attitude à transférer au plan industriel les avancées technologiques issues de sa recherche.

**AC :** L'IFP a toujours eu un rôle important dans la formation des ingénieurs pétroliers. Quelle est la part de la chimie dans cette formation ?

**P. Jacquard :** Comme vous le savez, l'École Nationale Supérieure du Pétrole

\* Institut Français du Pétrole, 1et 4 avenue du Bois-Préau, BP 311, 92506 Rueil Malmaison Cedex.  
Tél. : (1) 47.52.60.00. Fax (1) 47.52.70.00

et des Moteurs (ENSPM) est le vecteur de l'action de l'IFP dans le domaine de la formation. Aujourd'hui, ce sont près de 300 étudiants chaque année dont 35 % d'étrangers qui fréquentent l'ENSPM, bénéficient d'un enseignement spécialisé proche du secteur industriel qui les concerne, obtiennent un diplôme d'ingénieur ou un label de mastère. De plus, il faut mentionner les formations doctorales en cours dans les laboratoires de l'IFP qui aboutissent chaque année à une trentaine de thèses délivrées. La chimie se retrouve naturellement présente dans les formations relatives au raffinage mais également dans le programme international «Advanced Technology in Petrochemicals, Polymers and Plastics» conduit en association avec l'université Mac Gill à Montréal (Canada). École de spécialisation, les programmes sont bien sûr plutôt consacrés aux applications, aux catalyseurs, aux procédés, au génie chimique

en général, qu'à une branche particulière de la chimie.

**AC :** Pouvez-vous nous indiquer quelle sera la stratégie de développement de l'IFP dans les années à venir ?

**P. Jacquard :** L'industrie des hydrocarbures évolue dans un contexte particulièrement changeant dans la période actuelle. Cela crée une situation nouvelle qui, par-delà les incertitudes et les turbulences sur le prix du brut, paraît porteuse de développements considérables pour l'IFP. Les hydrocarbures - pétrole et gaz - sont et resteront la principale source d'approvisionnement énergétique de la planète, contribuant à satisfaire plus de la moitié de la demande mondiale et européenne.

Notre rôle sera plus que jamais d'apporter des réponses scientifiques et technologiques pour permettre un approvisionnement au meilleur coût tout en minimisant les différentes formes de pollution. La maîtrise de technologies

avancées dans tous les maillons de la chaîne pétrolière confère à l'IFP un rôle essentiel auprès des opérateurs pour garantir ces approvisionnements.

Les orientations que nous devons poursuivre se situent sur deux axes :

- recherche d'une efficacité maximale par l'intégration des chercheurs des différentes disciplines et entre la recherche, le transfert industriel et la formation ;
- association, tant européenne qu'internationale, avec d'autres acteurs de la recherche de base et avec l'industrie.

Enfin, n'oublions pas qu'une des voies de transfert du savoir-faire de l'IFP vers l'industrie est spécifiquement orientée vers les PME-PMI, notamment du secteur parapétrolier, aux premiers rangs des-quelles il convient de placer les filiales de la holding ISIS (Internationale de Services Industriels et Scientifiques) dont quelques fleurons - Eurecat, Procatlyse - ont comme objet de leur activité les catalyseurs, donc la chimie...

## 50 ans d'activités pétrolières

### Juin 1944 - La création

La France se libère, mais pense déjà à reconstruire son industrie. Les comités d'organisation de l'époque, qui ont eu la charge de gérer la pénurie des carburants et de combustibles en temps de guerre, souhaitent doter le pays d'un organisme professionnel capable d'appuyer la future politique pétrolière française. Ce sera le rôle de l'Institut Français du Pétrole des Carburants et Lubrifiants créé, dès le 13 juin 1944. Trois missions lui sont confiées, qui sont toujours les siennes aujourd'hui recherche, formation, documentation.

D'abord installé à Paris, au 86 bis boulevard de la Tour-Maubourg, l'IFP, auquel sont rattachées l'École Nationale Supérieure du Pétrole et l'École Nationale des Moteurs, s'installe à Rueil-Malmaison en 1947.

### 1950-1972 - Les années de la croissance

Dans cette période où ses effectifs vont passer de 315 à 1700 personnes, l'IFP participe, d'une part, aux décou-

vertes pétrolières du Bassin Parisien et du Sahara et à l'expansion vers la mer des techniques pétrolières et, d'autre part, se lance dans une activité de mise au point de procédés de raffinage et de pétrochimie en s'appuyant sur deux disciplines clés: la cinétique chimique et le génie chimique. Les premiers résultats apparaissent dès 1955 en pétrochimie où une unité industrielle fonctionnant selon un procédé IFP de fabrication de cétones démarre à Palencia pour le compte de la Bioquímica Española SA. Une autre «première», en raffinage cette fois : en 1959, une unité de désulfuration catalytique de gazole est construite à Anvers pour le compte de la Régie Belge des Pétroles. La maîtrise industrielle de la catalyse, du génie chimique et de la fabrication des catalyseurs devient alors un des objectifs majeurs des travaux de recherche de l'IFP. Cette politique se concrétise par la création de deux filiales industrielles, Procatlyse et Technip, et aboutit à recenser au début des années 1970 150 unités construites selon des procédés IFP. dans une soixantaine de pays.

### 1973-1985 - Les chocs pétroliers

C'est la période où il faut découvrir et exploiter le nouveau pétrole dans des zones difficiles (mer profonde, huiles lourdes), mais aussi économiser les hydrocarbures, devenus une source d'énergie coûteuse. Il s'ensuit une adaptation des techniques de raffinage qui devra produire moins de combustibles faciles à remplacer par le gaz naturel ou l'électricité nucléaire et plus de carburants dont la substitution s'avère difficile et coûteuse malgré les progrès des biotechnologies.

A cette époque, l'IFP affirme sa présence au niveau international dans l'activité de licence de procédés : à San Quirico (Italie), se construit le premier système de régénération continue du catalyseur de reformage catalytique ; à Oufa (URSS), un nouveau catalyseur d'hydrocraquage, mis au point avec BASF, fournit un gazole à très bas point d'écoulement ; à la raffinerie d'Alma (États-Unis), la catalyse homogène par complexe de coordination pénètre pour la première fois dans le raffinage en



Photo 1 - Première unité de craquage catalytique de résidu fonctionnant selon le procédé R2R pour la société Idemitsu, à Aïchi au Japon (photothèque IFP).

transformant le propylène en essence à haut indice d'octane (procédé Dimer-sol). Plus tard, une nouvelle technique de craquage catalytique des résidus lourds, développée avec Total, est appliquée dans une raffinerie à Aïchi au Japon (*photo 1*).

Les activités de recherche de l'IFP s'étendent à la protection de l'environnement : réduction de la pollution de l'air par les effluents soufrés de raffinerie (épuration des fumées des unités Claus), catalyseurs d'échappement automobiles multifonctionnels (600 000 véhicules de General Motors en seront équipés), étude de la dégradation des hydrocarbures épandus en mer

(naufrages du Boelhen, de l'Amoco Cadiz, et du Tanio).

### **A partir de 1986** **Le retournement du marché**

C'est l'époque, où la baisse des prix du pétrole contraint les pétroliers à maîtriser leurs coûts de production à toutes les étapes de la chaîne pétrolière.

En raffinage et pétrochimie de nouveaux catalyseurs font leur apparition : zéolithes en hydrocraquage, catalyseurs complexes pour la déméthallisation, la désulfuration et la conversion des résidus lourds, mise en œuvre dans les procédés Hyvahl, issus d'un développe-

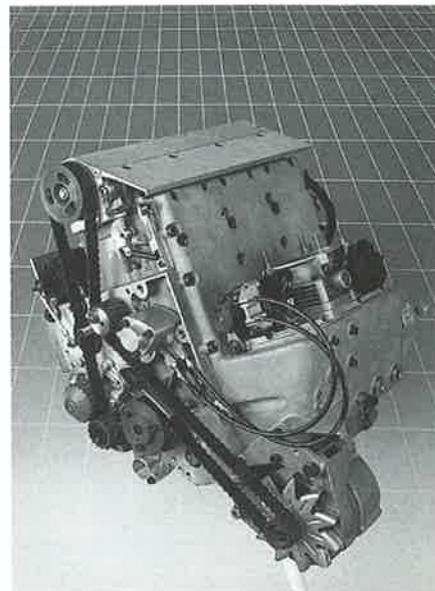


Photo 2 - Moteur 2-temps avec injection assistée à l'air comprimé (IAPAC) (cliché IFP).

ment commun avec Elf et Total. Cette politique très active porte ses fruits. 1989 et 1991 sont des années records pour la vente de procédés : 70 et 73 cessions de licence.

Dans le domaine des moteurs (*photo 2*), les travaux de recherche en combustion, entrepris au sein d'un GIE avec Peugeot et Renault, aboutissent à la conception d'un nouveau moteur deux temps, à basses émissions polluantes (principalement en oxydes d'azote) et à faible consommation de carburants.

### **L'IFP de 1994**

Fort d'une expérience de cinquante années, l'IFP est aujourd'hui, une organisation de recherche (elle y consacre 72 % de ses moyens) qui, par le caractère pluridisciplinaire de son domaine d'activité, est un véritable carrefour des métiers de l'ingénieur, parmi lesquels ceux de la chimie et du génie chimique ont pénétré toutes les branches de son activité : géochimie en exploration pétrolière, additifs améliorant les fluides de forages, injection de tensio-actifs et de polymères dans la récupération assistée du pétrole, fabrication des carburants et lubrifiants, maîtrise des processus de combustion dans les moteurs et les brûleurs.

Cette pénétration de la chimie dans les métiers du pétrole se manifeste parallèlement dans l'activité de l'ENSPM (École Nationale Supérieure des Pétroles et des Moteurs) (*photo 3*)



Photo 3 - Le nouveau bâtiment de l'École Nationale Supérieure des Pétroles et des moteurs (ENSPM) mis en service en 1992 (cliché IFP).

## IFP, 1000<sup>e</sup> référence de procédés industriels

Les statuts de l'IFP placent son activité de recherche et développement dans une perspective d'industrialisation de ses résultats au service de l'industrie pétrolière et parapétrolière. Pour y parvenir, deux méthodes lui sont accessibles :

- Créer des filiales à but industriel et commercial pour l'exploitation de ses brevets. C'est le cas de Coflexip qui est aujourd'hui le numéro un mondial de la conception, de la fabrication et de la pose de flexibles de collectes d'hydrocarbures pour l'exploitation des gisements de pétrole et de gaz.

- Céder des licences d'exploitation de ses brevets et de son savoir-faire technique. Cette méthode, qui s'adapte bien au secteur du raffinage et de la pétrochimie, constitue l'activité de bailleur de licences où l'IFP occupe une place de premier plan, ainsi qu'en atteste la 1000<sup>e</sup> référence qu'il célèbre aujourd'hui.

### **Bailleur de licences au niveau international**

Pour l'IFP, cette activité se situe dans un environnement industriel très concurren-

tiel qui exige une adaptation constante de l'action de ses services à la conjoncture internationale et aux spécificités des divers marchés de consommation des produits pétroliers.

Pour faire connaître les résultats de leurs travaux, les spécialistes de l'IFP participent au congrès, colloques et conférences sur les hydrocarbures et publient leurs travaux dans les meilleurs publications scientifiques et techniques. Ces informations contribuent à faire connaître son portefeuille de procédés au plan international.

Puis s'engagent des actions plus ciblées auprès des clients potentiels. A l'affût des besoins des industriels, les agents et correspondants de l'IFP décèlent leurs intentions et peuvent alors mener une action intensive d'information. Le dialogue qui s'instaure permet de préciser les performances des procédés, de présenter les services et prestations proposés par l'IFP, de faire part de l'expérience acquise et, en retour, de recueillir les informations techniques qui permettront de faire une proposition adaptée au cas particulier de chaque client.

dont les enseignements sont régulièrement adaptés à la conjoncture et aux besoins de l'industrie : parmi les nouveaux cycles de formation internationaux, le dernier (1991) concerne la pétrochimie, les polymères et les plastiques ; il est organisé avec l'université Mc Gill de Montréal (Canada). Il accompagne le cycle classique qui couvre les techniques de raffinage et de pétrochimie qui s'honore d'avoir formé la plupart des cadres dirigeants de l'industrie du raffinage français.

Doté de moyens techniques importants, riche d'une expérience de cinquante ans et de la compétence de ses 1800 chercheurs, ingénieurs, cadres et techniciens, l'IFP aborde son deuxième cinquantenaire avec optimisme et détermination.

Ces échanges aboutissent à la signature de nombreux accords : accords de secret, accords de fourniture de l'ingénierie de base (livre de procédé) ou encore, contrats de transfert de technologie.

Comme bailleur de licences, l'IFP doit faire face à une concurrence active, sur un marché qui subit, aujourd'hui, une profonde crise économique. Pour maintenir ses performances, il dispose d'un portefeuille de procédés, constamment améliorés, qui couvrent la quasi-totalité des besoins du raffinage et, pour une large part, de ceux de la pétrochimie, du traitement de gaz et de la protection de l'environnement. Au 1<sup>er</sup> janvier 1994, sur les 1003 unités licenciées, 512 concernaient le raffinage, 425 la pétrochimie, 62 l'environnement et 4 le traitement du gaz naturel.

Pour maintenir la compétitivité de ces procédés et pour les adapter à la conjoncture, l'IFP dispose d'un corps de chercheurs, de techniciens et d'économistes de haut niveau, qui prennent en compte l'évolution des données du marché ; il en est ainsi des contraintes nouvelles liées à la protection de l'environnement, de la demande accrues en "produits blancs<sup>1</sup>" du raffinage, au détriment des fuels et résidus.

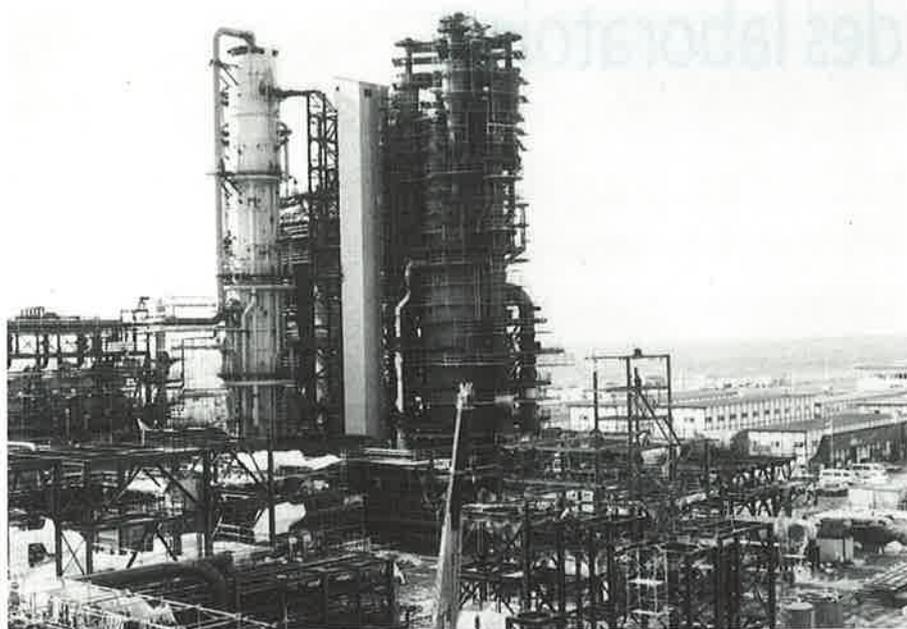


Photo 1 - Vue du chantier de l'unité de craquage catalytique de résidu pour la raffinerie d'Idemitsu Kôsan à Hokkaido (Japon) ; cette unité constitue la 1000e référence de procédés industriels acquise par l'Institut Français du Pétrole (phototèque IFP).

C'est précisément dans ce domaine qu'a été licenciée, à la société Idemitsu Kôsan, le craquage catalytique de résidu (R2R), 1000e unité de l'IFP (photo 1).

### Le craquage catalytique de résidu

Le craquage catalytique fait partie d'une gamme de procédés permettant de convertir les fractions lourdes du pétrole en produits légers, essences principalement. La plupart des installations de craquage catalytique opérant dans le monde convertissent le gazole sous vide, produit issu de la tête de la colonne de fractionnement sous vide du pétrole brut.

Le procédé de craquage catalytique de résidu R2R a été conçu et mis au point par l'IFP et Total, auxquels s'est jointe depuis la société d'ingénierie Stone & Webster. Son originalité tient au fait qu'il permet de traiter les fractions les plus lourdes du pétrole (résidus). Ces fractions sont réputées difficiles à convertir pour deux raisons principales :

- elles ont de fortes teneurs en métaux qui inhibent progressivement l'action du catalyseur,
- elles conduisent à des quantités importantes de molécules carbonées hautement condensées<sup>2</sup> qui augmentent la production du coke déposé sur le catalyseur et qui produisent, au cours de sa régénération, de grosses quantités de chaleur difficiles à éliminer.

Pour résoudre ce problème, de nombreuses innovations technologiques ont été nécessaires, la principale résidant dans l'utilisation d'un double régénérateur (figure 1).

Le R2R produit à partir de 100 kg de charge 105 à 115 litres de produits constitués :

- De fractions légères, riches en oléfines : propylène pour la pétrochimie, oléfines en C<sub>4</sub> pour servir de matières premières à la production de composés oxygénés ou d'alkylats (isoparaffines) à haut indice d'octane.

- Une essence de bonne qualité qui entre en mélange avec d'autres fractions, dans la fabrication des carburants.

- Un gazole, utilisable comme fuel domestique ou comme carburant diesel en mélange avec d'autres fractions de meilleure qualité.

Aujourd'hui, 22 unités neuves de craquage catalytique de résidu utilisant cette technologie ont été globalement licenciées dans le monde, ce qui représente une capacité de traitement de plus de 30 millions de tonnes par an. De plus, treize unités conventionnelles de craquage catalytique ont été remodelées, de façon majeure, en utilisant certains concepts de la technologie de craquage de résidu.

### Notes

- 1 Essence, naphta, kérosène, gazole.
- 2 Mesurées par la teneur en carbone résiduaire ou carbone Conradson.

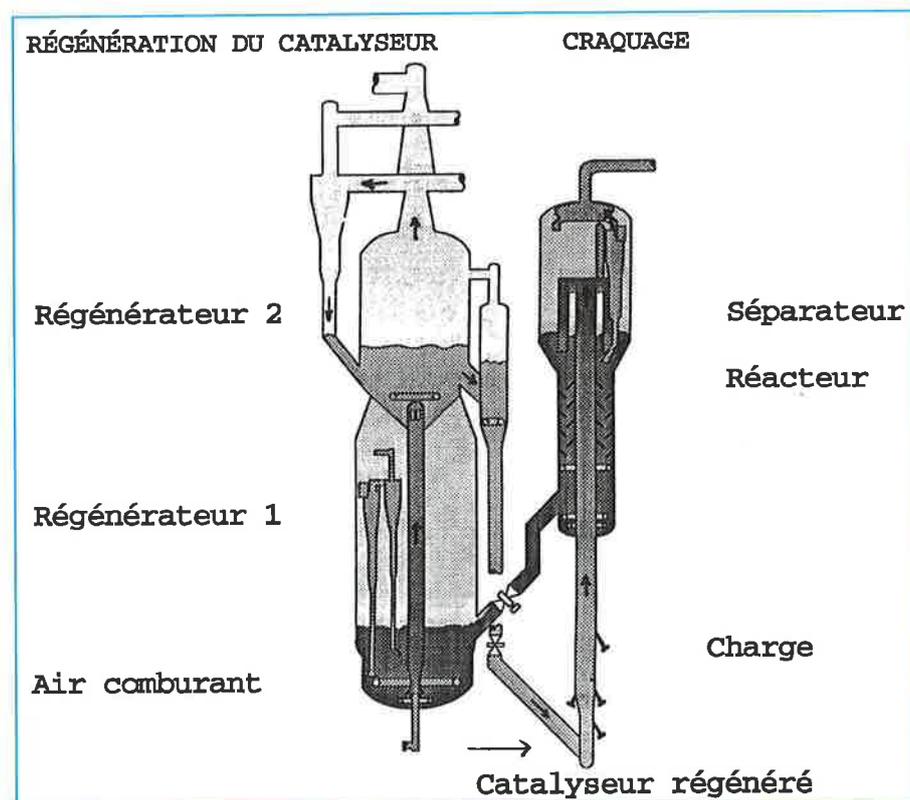


Figure 1 - Schéma simplifié d'une unité de craquage catalytique de résidu. Procédé Institut Français du Pétrole/Stone & Webster Engineering Corporation.

# Automatisation des laboratoires

Alain Naudi\* directeur général

## Besoins

Le besoin permanent d'amélioration des performances, en laboratoire, s'exprime selon des critères différents, en fonction de :

- la nature du laboratoire : contrôle ou recherche,
- du type d'activité auquel il est lié : industrie ou sciences, recherche fondamentale ou appliquée.

Les critères les plus recherchés, quelles que soient la nature et l'activité du laboratoire, sont les suivants :

### La qualité analytique

Elle caractérise, le plus souvent, les performances de l'analyseur : sensibilité, répétabilité, fiabilité, contrôle et traçabilité, réduction des intervalles de confiance analytique.

### Le rendement

- réduction de durées analytiques,
- capacité instrumentale.

### La productivité

- diminution des coûts d'analyse,
- prise en compte de la chaîne complète, du prélèvement à l'exploitation du résultat.

Il n'existe pas, à ce jour, d'études, de littérature ou de publications permettant d'apprécier l'importance de ces critères, tous laboratoires confondus. Par contre, les réalisations ponctuelles, soit par type d'industrie, soit par type d'application,

permettent d'apprécier et de quantifier parfois les améliorations que l'automatisation est susceptible d'apporter. La société Hewlett Packard, en particulier, a procédé à une étude sur l'application de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (schéma 1).

A l'examen de ces diagrammes, il apparaît, de façon évidente, que les gains, autant en qualité qu'en productivité, passent par la substitution des opérations manuelles en opérations automatisées (lorsque cela est possible) au niveau de la préparation des échantillons et de leur manipulation.

## Historique

L'automatisation en laboratoire a débuté, dans les années 1950, avec l'arrivée sur le marché de l'instrumentation physico-chimique et l'évolution des techniques de l'analyse séquentielle vers l'analyse simultanée. La traditionnelle chimie par voie humide cède peu à peu le pas aux techniques telles que les spectro-

graphies d'émission optique, d'absorption atomique, de fluorescence X, dans l'UV-visible, spectrographie de chromatographie, etc.

Les progrès rapides de l'électronique permettent d'améliorer les cellules de détection, de traitement du signal. Les enregistreurs et galvanomètres sont remplacés par des afficheurs numériques et des imprimantes. La spectrographie disparaît pour laisser la place à la spectrométrie, à la fin des années 1950.

Il devient alors possible de fiabiliser la chaîne des mesures et les fabricants commencent à rendre les fonctions instrumentales automatiques. On voit apparaître des appareils entièrement automatisés, surtout dans le secteur médical, à tel point qu'ils sont appelés «automates».

La démocratisation de l'informatique accélère considérablement ce processus et permet de remplacer les techniques électromécaniques par des automatismes plus simples. Ceci génère des gains considérables en fiabilité et en productivité. Les appareils deviennent plus simples

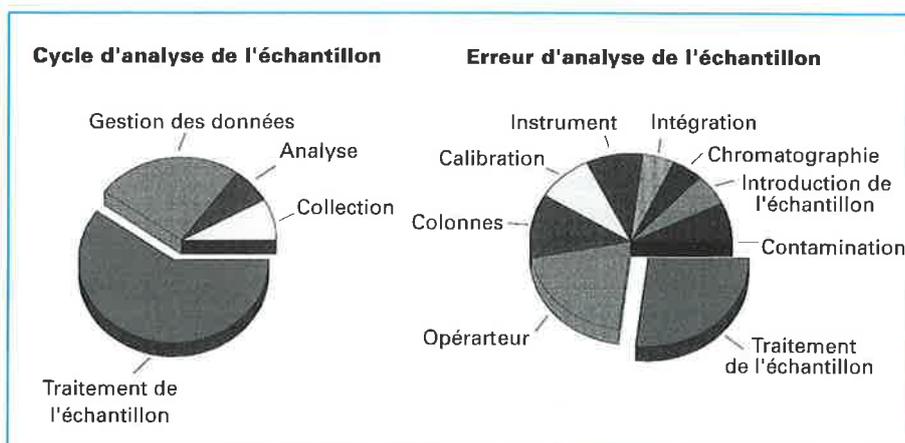


Schéma 1 - Application de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (document Hewlett-Packard). Source : enquête internationale 1988 non publiée.

\* Laboratoires scientifiques et industriels LSI, Espace Descartes, 16, rue Albert Einstein, 77420 Champs-sur-Marne. Tél. : (1) 64.68.00.00. Fax : (1) 64.68.74.11.

d'utilisation et il est alors possible de mieux cerner les critères à améliorer.

Dans les années 1970, les instruments intègrent de plus en plus d'automatismes, il devient donc possible d'étudier les automatisations intégrales du laboratoire. Malheureusement, les technologies n'évoluent pas toutes à la même vitesse. Si l'instrumentation est très en avance, il n'en est pas de même des techniques de préparation, manutention, gestion des processus automatisés.

Les instrumentalistes intègrent dans leurs logiciels de plus en plus d'informatique de conduite et de gestion des résultats. On voit apparaître dans les années 1980, les logiciels de «management de laboratoire». Cette évolution très rapide s'est donc organisée à partir des instruments et l'analyseur devient le «maître» du système automatisé.

Les années 1980 offrent un important potentiel commercial. Les fabricants en profitent pour «bétonner» leurs logiciels, les rendre de plus en plus performants pour renforcer leur position commerciale. Mais ces produits sont trop souvent figés, peu conviviaux, inadaptés à l'interconnectivité. La carence de professionnels de l'automatisation de laboratoire aggrave encore pendant plusieurs années cette évolution.

Les industriels soucieux de contrôler leurs procédés de fabrication à feu continu, en temps réel, réalisent des installations entièrement automatisées faisant appel à leurs ressources propres ou à des sociétés informatiques pour réaliser les logiciels de supervision, de suivi, de conduite et de commande.

A la fin des années 1980, le problème du chimiste n'est plus le choix de l'instrumentation mais la définition du concept et des matériels en matière de préparation des échantillons, manipulation et gestion des automatismes.

## Principes d'automatisation

On distingue, selon la nature de l'activité du laboratoire :

- deux types d'automatisation : automatisation d'un mode opératoire et automatisation du laboratoire complet,
- et deux types de fonctionnement : contrôle de fabrication en ligne et en

continu et contrôle discontinu d'un lot d'échantillons

Selon les cas, on utilise soit des manipulateurs pour assurer les fonctions de transfert des échantillons, chargement et déchargement des analyseurs des appareils de préparation, soit des robots quand le nombre et la complexité des opérations dépassent la capacité des manipulateurs et quand leur gestion devient trop lourde.

## Technologies traditionnelles

Trois types de robots avec leurs variantes ont été intégrés dans les applications de laboratoire : polaires, Scara, portiques.

Les choix portent sur les critères suivants : rayon d'action, volume utile de travail, nombre de degrés de liberté, fonctions possibles, masses transportées, vitesses, programmation, conception mécanique, sécurité, coût.

Les robots polaires ont un volume de travail intégrable dans une sphère, les Scara dans un cylindre vertical, les portiques dans un parallépipède.

Les polaires et Scara tournent autour de leur axe, l'ensemble périrobotique étant distribué dans leur volume de travail.

Selon les encombrements ou le nombre de modules, il est nécessaire de choisir des rayons d'action allant de 1 m à 1,50 m. On aboutit alors à des robots de grande taille, lourds, coûteux, encombrants, très puissants (donc dangereux).

Les portiques occupent un volume très important. Toute la périrobotique est intégrée à l'intérieur de leur volume, les butées et dégagement des axes se rajoutant à l'encombrement du volume de travail. Ils sont donc également encombrants, lourds, coûteux et dangereux.

La maintenance de ces systèmes n'est pas aisée et, pour des raisons de sécurité, leur arrêt est obligé pour pratiquer les interventions.

## Robot de laboratoire

### Automatisation d'un mode opératoire

Traditionnellement le travail en laboratoire s'effectue sur des «paillasse». Les quantités ou masses manipulées n'excè-

dent jamais les centaines de grammes. Ce concept de travail a vu le développement de robots montés sur rail linéaire.

On retrouve un dimensionnement adapté aux besoins, un rapport performances/coût correct et la sécurité d'utilisation grâce aux systèmes d'entraînement utilisés (*schéma 2*).

### Automatisation du laboratoire complet

Ce type de robot peut facilement travailler de part et d'autre du rail et donc doubler son volume de travail. En outre, les rails peuvent être étendus de 1 à 3 m (ou plus si nécessaire). Il trouve sa place dans les ambiances confinées.

Le contrôle du procédé en ligne intègre les opérations de prélèvement des échantillons, éventuellement division, transport, préparation, analyse, transfert des résultats. Il comprend également le contrôle statistique de la qualité (SPC) et la traçabilité du contrôle.

Ces installations se caractérisent par des contrôles fréquents (plusieurs à l'heure) nécessitant un temps de réponse court. L'analyseur est un capteur du système, l'élément principal étant le logiciel de conduite et commande de l'ensemble du procédé de fabrication.

On trouve des installations de ce type en sidérurgie pour le suivi de l'affinage, en métallurgie pour l'élaboration des alliages et la valorisation des déchets, en cimenterie pour la correction de composition de la matière première (cru) et du produit fini (ciment).

### **Exemple d'amélioration fondamentale dans la correction du processus industriel grâce au caractère de répétitivité d'un système de contrôle automatique :**

Après plusieurs mois d'exploitation, des anomalies ont été constatées dans les corrections, les valeurs visées, après correction, n'étant pas systématiquement obtenues. Il a été rapidement observé que le produit contrôlé était statistiquement mieux connu que les matériaux de correction pour lesquels il était annoncé une valeur moyenne pour des lots représentant parfois plusieurs centaines de tonnes. Compte tenu de l'écart entre la visée et le résultat obtenu, il a été procédé au recalcul des compositions des matériaux de correction, ces nouvelles valeurs remplaçant les déter-

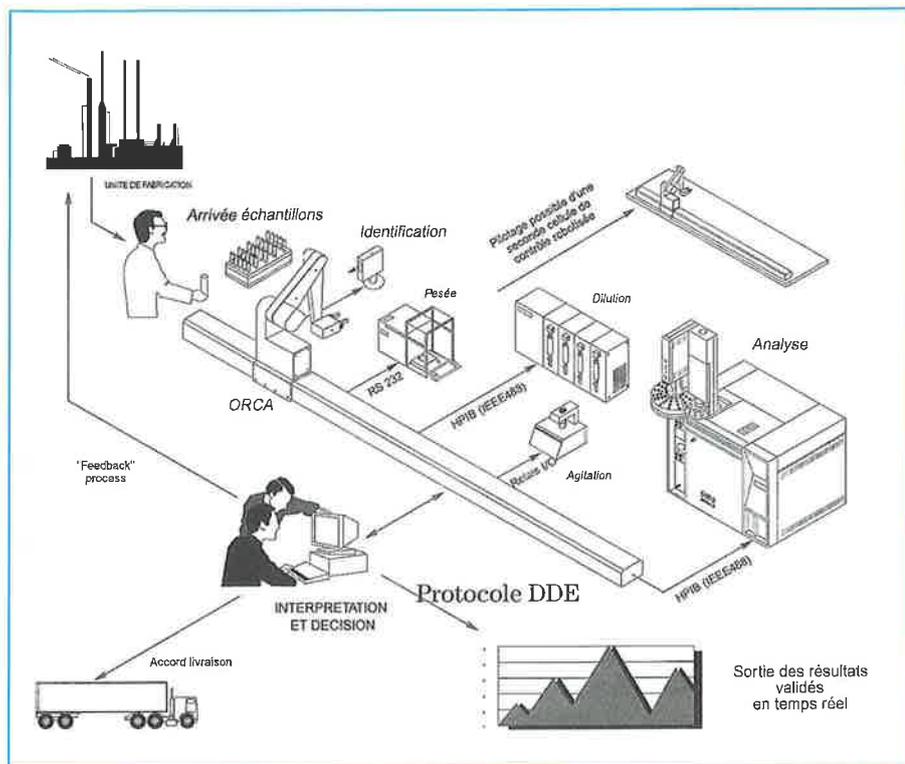


Schéma 2 - Connectivité et ouverture totale du système Orca à l'environnement informatique du laboratoire (document Hewlett-Packard).

minations annoncées. A partir de ce mode de calcul de correction, il est possible de tenir compte des aléas d'homogénéité des lots de matériaux de correction ou de la représentativité douteuse de la teneur annoncée.

### Automatisation d'un mode opératoire analytique

Il s'agit le plus souvent de contrôles de produits finis (lots de fabrication) ou de matières premières avant utilisation. Généralement, il est traité plusieurs dizaines d'échantillons, en continu ou discontinu, le temps de réponse n'est pas un critère important, par contre ces systèmes apportent une garantie de répétabilité, la réduction de l'intervalle de confiance de l'analyse (remplacement du facteur humain), une forte productivité.

Tout type de mode opératoire peut être automatisé, à condition d'être parfaitement au point et d'en connaître tous les pièges. La robotisation de laboratoire est fortement recommandée pour améliorer la sécurité et l'hygiène, particulièrement dans les domaines d'applications suivants : pharmacie, médical (biologie), rayons ionisants, vapeurs ou produits toxiques, manipulations pénibles ou fastidieuses.

### Périrobotique

Le robot, quel que soit son type, est un manipulateur amélioré. Son logiciel le rend facile à utiliser et garantit les performances.

Le robot a besoin, dans son environnement, d'un certain nombre d'outils adaptés à sa géométrie pour le servir, le soulager, le rendre plus rapide ou effectuer des opérations pour lesquelles il n'est pas conçu.

On trouve généralement, dans les manipulations robotisées, des éléments périrobotiques tels que portoirs d'échantillons, portoirs de contenants, systèmes de prélèvement, systèmes de distribution volumétriques avec ou sans dilution, balances, doigts ou pinces spécifiques, agitateurs, vibreurs, bols vibrants, distributeurs de solides, passeurs, modules de lavage-séchage, modules de vissage-dévisage, postes de filtration, capteurs de présence, éjecteurs d'embouts jetables.

Les matériels de préparation doivent être conçus pour une intégration dans les systèmes robotisés. C'est le cas de nos broyeurs oscillants et presses à pastiller.

L'intégration doit tenir compte autant des encombrements, formes et dimensionnement des organes fonctionnels, que des systèmes de commande informa-

tiques, du positionnement des composants pour une maintenance aisée.

Les interventions techniques doivent pouvoir être effectuées sans arrêt total du système.

Chaque sous ensemble fonctionnel doit être indépendant au niveau des commandes et donc permettre un fonctionnement dégradé.

### Évolution des ressources humaines

Le laboratoire employait des chimistes et des aides chimistes ou physiciens. La robotisation exige toujours, au niveau du concept et du contrôle, la compétence du chimiste. Par contre, la productivité qu'elle apporte demande moins d'opérateurs, qui sont très partiellement remplacés par des électroniciens, informaticiens pour en assurer le suivi, les évolutions, la maintenance. On remarque souvent une intégration plus étroite du chimiste dans le contrôle des procédés de fabrication et dans l'assurance qualité

### Évolution des concepts

Les robots évoluent vers plus de performances, des coûts plus bas, des logiciels plus conviviaux.

L'instrumentation analytique doit offrir une facilité de connectivité pour une intégration complète avec les possibilités de dialogue de lancement, de messagerie, de recalibration, de contrôle de qualité.

Les matériels de préparation doivent présenter les mêmes niveaux de facilité d'interfaçage et garantir toutes les qualités exigées : performances, représentativité, effets mémoire, productivité.

Les logiciels évoluent avec le matériel informatique. Outre leurs performances, ils doivent être plus conviviaux, s'intégrer dans les réseaux de communication, allier le caractère multitâche au temps réel, rester des outils du contrôle de la qualité ouverts à la maintenance et au télédiagnostic.

Les chimistes, les électroniciens, les électriciens, les mécaniciens ont encore du pain sur la planche.

# L'état du Rhin

## CHRONIQUE CHIMIOPHILE

On peut être chimiophile et inquiet de ce qu'on lit dans les journaux.

L'Europe a-t-elle mal au Rhin ? L'accident de Sandoz, en novembre 1986, a-t-il été un "Tchernobâle" comme le disaient les journaux ? Est-elle vraie, l'histoire de la petite baleine qui, entrée par erreur dans le Rhin aux Pays-Bas, ne s'est aperçue qu'elle n'était pas vraiment dans de l'eau de mer qu'après le passage de la frontière allemande ?

Pour que vous puissiez briller dans les salons, voici quelques faits. Comme vous le verrez, ils ne permettent pas d'être totalement rassuré, ni d'être sans réserve chimiophile ; mais il est important, pour des chimistes, de les connaître et de constater à quel point il est difficile d'obtenir des données.

Dans le bassin du Rhin vivent environ 40 millions d'Européens, dont 20 millions dépendent de son eau pour leur boisson ; dans ce bassin est concentré près de 20 % de l'industrie chimique mondiale. Son débit annuel en fait le quarantième fleuve du monde.

### Le Rhin est sale

Il y a quelques années, sa teneur en métaux lourds a fait interdire la vente du poisson qui y était pêché ; les restaurants spécialisés dans les recettes de matelote du Rhin n'ont été sauvés que par la pisciculture. Entre 1970 et 1971, le nombre d'espèces de poissons y vivant était passé de 80 à 27 ; parmi les absents, évidemment, le poisson symbole, le saumon. Malgré la décantation que permet le lac de Constance, c'est un des fleuves les plus minéralisés du monde, tant en matières suspendues (environ 50 mg/l) qu'en matières dissoutes (près de 600 mg/l dit l'un en 1982 [1] environ 250 mg/l rapporte l'autre pour le printemps 1988 [2]). Parmi ces solutés dominant évidemment les chlorures de sodium et de potassium, dont la teneur est multipliée par 10 en aval de la décharge des saumures résiduelles des potasses d'Alsace, puis reste constante au voisinage de 200 mg/l ; c'est assez peu pour que l'eau du Rhin soit considérée comme douce, sauf par les éleveurs néerlandais

de glaïeuls, qui ne constituent cependant apparemment pas une force politique dangereuse, puisque, à la frontière néerlandaise, c'est l'équivalent de 22 wagons de NaCl qui passe chaque heure<sup>1</sup>. Les phosphates ne sont pas absents : toujours en 1988, leur teneur n'était que de 20 µg/l au sortir du lac de Constance, mais grimpe à 140 après Bâle, à 280 en amont de Strasbourg, à 700 à l'embouchure du Main, qui reçoit les eaux de Francfort, puis retombe doucement jusqu'à environ 500 µg/l à la frontière D/NL ; plus de 90 % de ces phosphates sont anthropogéniques, et leur teneur va évidemment chuter partiellement avec la mise en œuvre de déphosphatation dans les grandes stations d'épuration des eaux usées urbaines lesquelles, jusqu'il y a quelques années, étaient directement déversées dans le fleuve. Restera l'agriculture (ne dites pas que j'ai dit les agriculteurs sont des pollueurs...), responsable d'un tiers des décharges de P, mais aussi des nitrates. Kempe [1] a même affirmé que le Rhin serait mort d'anaérobiose, dans les années 60-70 où sa teneur en oxygène, mesurée à la frontière germano-néerlandaise, était tombée à environ 40 % de la saturation, s'il n'avait pas été fortement pollué en nitrates, fonctionnant comme donneurs d'oxygène.

Comment la situation a-t-elle évolué ? On peut dire que la réduction de l'utilisation de polluants majeurs, la réduction des décharges par la mise en service de grandes stations d'épuration urbaines, l'introduction de mesures de contrôle ont complètement changé les perspectives [3]. La teneur en cadmium, qui atteignait plus de 3 µg/l en 1976 (toujours à la frontière D/NL), est tombée à environ 0,1 µg/l vers 1988 et reste constante depuis lors. La teneur en plomb (provenant surtout des supercarburants non verts) est passée, dans le même temps, de 30 à 5 µg/l environ. La teneur en oxygène, elle, est remontée de 4 mg/l à la saturation, à 9,5 mg/l. Pour les solvants

chlorés, même amélioration : de 1976 à 1988, pour CCl<sub>4</sub>, de 1,2 µl/l à moins de 0,1 - pour CHCl<sub>3</sub>, de 66 à 0,7. De même pour la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-dioxine (la dioxine), dont les sédiments déposés dans le lac de Ketelmeer en 1940-1950 contiennent environ 5 ng/kg, teneur qui passe à environ 300 ng/kg pour ces archives de l'histoire du Rhin déposées vers 1970, et retombe, pour celles de 1988-1990, aux valeurs d'avant la guerre [4].

Les poissons ne s'y sont pas trompés et sont revenus : les 80 espèces de 1910, tombées à 27 en 1971, sont remontées à 143 en 1988 - mais ceci reflète sans doute surtout les progrès de l'ichtyologie descriptive : le saumon n'est pas encore revenu.

Un indice collectif de l'amélioration de la qualité de l'eau est d'ailleurs fourni, de façon assez spectaculaire, par le spectacle magnifique qu'offrent désormais, tous les hivers, les berges du Rhin et du Grand Canal quand elles abritent des dizaines de milliers d'oiseaux venus du Nord et se nourrissant qui de larves d'insectes, qui de mollusques, qui de poissons : canards colverts, canards siffleurs, fuligules morillons ou garrots à œil d'or, grèbes huppés, cormorans, goélands, oies cendrées, gravelots et tourne-pierre, et aussi hérons bien alsaciens et sédentaires, faisant le pied de grue tous les cinquante mètres sur la berge...

Et depuis 1988 ? Toutes les valeurs numériques citées ci-dessus, et montrant des améliorations spectaculaires, sont de cette date<sup>2</sup>. Est-ce une coïncidence ? C'est en novembre 1988 qu'a eu lieu l'accident de Sandoz, et que nous avons tous vu les photos de milliers d'anguilles mortes.

L'incendie du magasin contenant plus de 1300 tonnes de pesticides, solvants, colorants et intermédiaires, fut combattu avec brio par les pompiers bâlois : quelque 10 000 m<sup>3</sup> d'eau déversés sur le foyer se retrouvèrent dans le Rhin, entraînant «seulement» 10 à 30 tonnes de produits, qui formèrent une vague toxique tuant poissons, moules, vers, copépodes, etc. Peu à peu, le long du cours du fleuve, cette vague se dilua, mais les effets aigus sur la faune furent spectaculaires près de Bâle, et encore visibles à 400 km en aval, dans la Trouée Héroïque, au pied de la Loreley. Il est

trop tôt pour évaluer les effets à long terme de ce grave accident, mais toutes les prévisions pessimistes sur la vitesse de récupération de la faune semblent avoir été déjouées : la reconquête des eaux dévastées par les animaux vivant dans les affluents ou dans les parties du fleuve les mieux préservées<sup>3</sup> a été beaucoup plus rapide que l'on ne craignait.

Cet accident a notamment conduit à généraliser la pratique, chère mais nécessaire, des bassins de rétention destinés à retenir l'eau des pompiers, si ces derniers doivent intervenir. Il a aussi mis en relief les difficultés que nous pouvons avoir à évaluer les conséquences d'un accident, quand le «niveau zéro» de pollution n'est pas connu, et comment pourrait-il l'être alors que les méthodes d'analyse de micropolluants ne sont que récentes<sup>4</sup> ? Il a enfin conduit à toute une série d'études sur l'écosystème du Rhin, et à la définition d'objectifs précis pour le «Programme d'Action Rhin», qui prévoit bien sûr pour l'an 2000, date symbole, le retour du saumon symbole. Sandoz a contribué à mettre sur pied une fondation étudiant, sereinement et sérieusement, les conséquences à plus long terme de l'accident. Quand les rapports terminaux seront disponibles, il faudra essayer de les présenter aux lecteurs de *L'Actualité Chimique*. Mais pour l'instant, au niveau des effets aigus, tout semble bien être rétabli aux normes de 1988, ou en voie d'amélioration.

Mais l'arbre ne doit pas cacher la forêt, et l'accident grave ne doit pas cacher les incidents répétés, les agressions sournoises. Le Rhin est une voie navigable et les trains de péniches qui y

circulent semblent curieusement fuir de toutes parts : Zehnder, toujours lui [4], signale en 1990 trente-trois petits accidents, dont treize par déversement de fuel. Un bateau avait laissé fuir à lui seul 160 m<sup>3</sup> d'essence. Un autre, 1,4 tonne d'acétophénone, un autre 1,3 tonne d'un herbicide nitré, un autre 250 kg de 4-chloro-2-nitroaniline et 3 tonnes de THF, etc., un vrai catalogue, malgré les polices fluviales des pays riverains.

J'hésite à tirer des conclusions qui fassent tilt et vous surprennent. Restons donc au niveau de la banalité : on ne risque rien et on peut gagner gros à répéter que, si nous avons les moyens d'empoisonner la planète - et ses fleuves en particulier, nous avons aussi les moyens de contrôler, de prévenir, de combattre, et qu'il faut donc les utiliser. Et ces moyens sont, certes, liés à la prévention et à la répression policière, à la construction d'usines de traitement des eaux efficaces, à l'éducation des agriculteurs, à l'élimination des sources permanentes de contaminations «filées» de métaux lourds (plomb des carburants, mercure des piles et des dentistes, etc.), mais ils sont aussi très largement rendus possibles par l'analyse chimique et par les substitutions qu'introduit l'industrie chimique. Bien sûr, il faut aussi que tout le monde les utilise, pas uniquement pour que le marché soit honnête, mais aussi parce que notre planète est petite et que le Rhin a aussi failli être gravement contaminé par Tchernobyl, et qu'il a failli gravement contaminer la Mer du Nord, etc.

G.O.

## Références

- [1] Kempe S., *Mitt. Geolog.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg*, **1982**, 52, p. 91.
- [2] Buhl D. et al, *Naturwissenschaften*, **1991**, 78, p.337-346.
- [3] Zehnder A.J.B., *Environmental Change and Human Health*, Wiley, Chichester (Ciba Foundation Symposium 175, **1993**, p. 42.61.
- [4] Beursken J.E.M. et al, *Environ. Toxicol. Chem.*, in press., cité par Zehnder [3].

## Notes

- 1 Peut-être les Néerlandais sont-ils d'ailleurs habitués à ces problèmes. Zehnder [3] fait état du dégoût de l'empereur Charles V devant la mauvaise qualité de l'eau d'Amsterdam, qu'il quitta le jour même, en 1540, pour Haarlem, et de la même réaction de Napoléon Ier, qui, lui, ne fuya pas en 1801 mais prit les mesures nécessaires. En 1960, accompagnant des amis habitant près de la frontière allemande, où l'eau est douce, pour aller dîner dans une famille habitant près de la côte, nous avons emporté quelques bonbonnes d'eau du robinet pour leur faire plaisir, l'eau saumâtre (par infiltrations de la mer) rendant impossible la préparation de thé buvable !
- 2 La description des oiseaux, elle, date du 28 décembre 1993.
- 3 Le flux toxique s'est propagé surtout le long de la rive gauche du Rhin.
- 4 Le cas du Ketelmeer cité plus haut, dont les sédiments constituent des archives partielles de l'histoire du Rhin, est exceptionnel.

## ANALYSE DU CYCLE DE VIE

L'Afnor (Association Française de Normalisation) vient de publier la norme X 30-300 "Analyse du cycle de vie".

La norme X 30-300 constitue le cadre méthodologique et la liste des exigences applicables à toutes les analyses de cycles de vie des produits et des services.

Cette norme, d'application totalement volontaire, est destinée à faciliter la prestation du service "Ecobilan" entre tous les acteurs : entreprises, cabinets conseils, consommateurs, pouvoirs publics, publicitaires et associations de protection de l'environnement.

Elle apporte à ces partenaires :

- La transparence : la norme instaure des points de passage obligés, qui permettent une lecture critique des résultats de l'«Analyse de cycle de vie».

- Un cadre pour la communication : la norme établit les conditions dans lesquelles le commanditaire peut communiquer les résultats de l'«Analyse de cycle de vie» à des tiers.

- Un cadre pour la reprise publicitaire : la norme permet, sous des conditions particulières, la vulgarisation publicitaire des résultats de l'«Analyse du cycle de vie».

- Association Française de Normalisation, Tour Europe, Cedex 7, 92049 Paris-La Défense. Tél. : (1) 42.91.55.55. Fax : (1) 42.91.56.56.

## RHÔNE-POULENC ET L'INDUSTRIE DE LA PEINTURE

Rhône-Poulenc vient de confirmer sa volonté de développement en tant que fournisseur de matières premières pour les industriels de la peinture.

Avec un chiffre d'affaires annuel de plus de 1,5 milliard de francs dans cette industrie et plus de 80 chercheurs dédiés spécifiquement à la peinture, Rhône-Poulenc espère "à l'horizon 2000,

# En bref

doubler son chiffre d'affaires dans ce domaine, avec au moins 30 % réalisé par des produits issus de l'innovation". Les axes de recherche sont : la protection de l'environnement avec la généralisation des formulations aqueuses, et la mise au point de nouveaux produits intermédiaires aux performances et à la facilité d'utilisation accrues.

Plusieurs nouveaux produits sont en phase de commercialisation dont l'Ambicure, une émulsion aqueuse prête à l'emploi pour peintures et vernis, qui durcit à température ambiante et offre ainsi une dureté et une résistance aux agressions extérieures (pollution, climat...).

Déjà présent dans plusieurs pays d'Europe, en Asie et aux États-Unis, Rhône-Poulenc vient d'inaugurer un nouveau laboratoire d'application au Centre de recherche d'Aubervilliers.

- Rhône-Poulenc, Secteur Spécialités chimiques, La Défense 3, Les Miroirs, Cedex 29, 92097 Paris-La Défense. Tél. : 47.68.01.69. Fax : 47.68.14.55.

## NOUVELLE USINE DE BIOCIDES

Rohm and Haas annonce la construction d'une unité de production de biocides sur son site de Bayport au Texas.

Cette nouvelle usine permettra de répondre à la demande croissante de biocides de la chimie de isothiazolones, utilisés dans les applications industrielles et dans la fabrication d'un nouveau produit pour peintures marines anti-fouling.

Elle produira environ 6000 t de biocides par an. Sa construction

commencera fin 1994 et sera terminée au début 1996. Le coût de construction de cette usine sera de 40 à 50 millions de dollars.

Initialement, l'usine de Bayport produira la gamme Kathon et l'agent anti-fouling Sea-Nine 211.

- Rohm and Haas France SA, La Tour de Lyon, 185, rue de Bercy, 75579 Paris Cedex 12. Tél. : (1) 40.02.50.00. Fax : (1) 43.45.28.19.

## CENTRE DE RECHERCHE BASF AUX ÉTATS-UNIS

BASF Biorsearch Corporation (BBC), filiale de BASF Corporation a inauguré un nouveau centre de recherche et de développement à Worcester (Massachusetts, États-Unis). L'investissement s'élève à 100 millions de dollars (près de 600 millions de francs).

Les laboratoires et bâtiments techniques couvrent une surface de plus de 26 000 m<sup>2</sup> et comptent ainsi parmi les plus importantes installations de recherche en biomédecine. 160 personnes, en majorité des scientifiques, y effectuent des recherches et développements sur de nouveaux médicaments pour le traitement du cancer et des maladies du système immunitaire.

- BASF, 49, avenue Georges Pompidou, 92593 Levallois-Perret Cedex. Tél. : (1) 49.64.50.00. Fax : (1) 49.64.51.00.

## LE MARCHÉ DES ÉQUIPEMENTS DE SÉPARATION DES LIQUIDES ET SOLIDES

Après le déclin provoqué par la récession en 1990/91, une reprise s'annonce dans le secteur des

équipements de séparation des liquides et solides en Europe de l'Ouest. Les ventes devraient monter à un rythme de 3 % en 1993/97, soit un pourcentage supérieur à la moyenne européenne pendant cette période.

Le bureau international d'études de marchés de Frost & Sullivan arrive à cette conclusion au terme de son dernier rapport. Il souligne que ces types d'équipements font partie intégrante des investissements généraux des groupes industriels et services publics.

Frost & Sullivan estime qu'en 1993, les ventes dépasseront \$ 2410 millions de dollars, soit 1 % des investissements totaux en machinerie et équipements. Un très léger recul de 0,2 % subsiste encore en 1993, par rapport aux résultats de 1992, mais 1994 devrait marquer le point de départ d'une expansion qui portera le marché à \$ 2,8 milliards de dollars en 1997.

Dans la répartition géographique du marché de 1993, l'Allemagne emporte 29,7 % du total, soit deux fois plus que la France qui arrive en seconde position avec 14,2 %. La Grande Bretagne et l'Italie suivent avec des pourcentages respectifs de 13,1 % et 12,3 %.

Mais la Grande-Bretagne affichera le plus fort taux de croissance pendant la période 1992/97, soit 24,5 % au total, ce qui représente une moyenne annuelle de près de 4,5 %. La Grande-Bretagne semble émerger de la récession plus rapidement que le reste de l'Europe. Cause différente, mais facteur d'expansion important aussi en Espagne et au Portugal, où les efforts d'industrialisation s'intensifient.

En tête des acheteurs figurent la chimie et les industries avancées avec 23,8 % du total de 1993, tandis que le traitement des eaux et des déchets se situe à 20,8 %. Les industries chimiques afficheront le plus fort taux de croissance, soit une moyenne annuelle de 4 %, pendant la période 1992/97.

Au niveau des équipements, les centrifugeuses dominent avec un pourcentage moyen d'expansion de 4 % sur cinq ans.

- **Frost & Sullivan, 8, rue de l'Arcade, 75008 Paris. Tél. : (1) 47.42.91.27. Fax : (1) 47.42.91.29.**

## DEUX NOUVELLES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES A SALINDRES

La société Procatalse, filiale française commune de Rhône-Poulenc et d'Isis, elle-même filiale de l'Institut Français du Pétrole, inaugure deux nouvelles installations industrielles sur le site Rhône-Poulenc de Salindres (Gard).

Un investissement de 60 millions de francs a été réalisé sur deux nouvelles chaînes de fabrication d'extrusion et de reforming, afin de :

- tripler la capacité de production de supports de catalyseurs pour le marché du raffinage,
- multiplier par deux et demi celle de catalyseurs de reforming destinés au marché des carburants.

- **Procatalse, 212/216 avenue Paul Doumer, 92500 Reuil-Malmaison. Tél. : (1) 47.14.21.00. Fax : (1) 47.51.87.95.**

## RHÔNE-POULENC ACQUIERT INGAL

Le secteur Intermédiaires organiques et minéraux (IOM) de Rhône-Poulenc va acquérir la société allemande Ingal, spécialisée dans la production de gallium de haute pureté.

Ingal, International Gallium GmbH, filiale commune 50/50 du groupe d'aluminium VAG Aluminium AG et du groupe Billiton BV, exerce des activités d'extraction de gallium sur le site de Stade dans le Nord de l'Allemagne, et des activités de purification du gallium sur le site de Schwandorf, au Sud de l'Allemagne. Avec un chiffre d'affaires de 6 millions de

DM (20 MF) en 1993, Ingal est l'un des plus importants producteurs de gallium de haute pureté, matière première utilisée par l'industrie électronique.

Rhône-Poulenc est le premier fournisseur mondial de gallium, fabriqué dans son unité de purification de Salindres, située dans le sud de la France. Le projet prévoit l'acquisition par Rhône-Poulenc du site d'extraction d'Ingal et des techniques de moulage et de conditionnement développées par Ingal.

- **Rhône-Poulenc, secteur Intermédiaires organiques et minéraux, 25, quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex. Tél. : (1) 47.68.02.15. Fax : (1) 47.68.14.44.**

## ALLIEDSIGNAL INC./ AKZO CHEMICALS BV

AlliedSignal Inc. a confirmé le rachat du secteur de la fabrication de produits chimiques à base de fluor d'Akzo Chemicals BV, située à Amersfoort, aux Pays-Bas. La compagnie Akzo fabrique de l'acide fluorhydrique (HF) et des fluorocarbures. Le HF est une matière première d'importance cruciale dans la fabrication de tous les fluorocarbures, qui sont utilisés pour la réfrigération, les mousses isolantes, le nettoyage électronique de précision et la stérilisation.

AlliedSignal reprendra les usines de fabrication d'Akzo situées à Weert, aux Pays-Bas, qui emploient environ 70 personnes. Les termes de ce rachat n'ont pas été révélés.

- **AlliedSignal Inc., PO Box 1087, Morristown, NJ 07962-1087. Tél. : +1 201 455 2000.**
- **The European Marketing Group, PO Box 87, 4630 AB Hoogerheide, Pays-Bas. Tél. : +31 (1646) 16655. Fax : +31 (1646) 16660.**

## CONSOLIDATION DE LA PRODUCTION D'HYPALON

DuPont annonce la consolidation de ses sites de production de caout-

chouc synthétique Hypalon dans son usine de Beaumont au Texas (États-Unis). L'usine de Beaumont est deux fois plus grande que celle de Maydown et sa capacité de production permet de répondre à la demande mondiale actuelle et future. L'usine Hypalon de Maydown devrait fermer en août 94.

- **Du Pont de Nemours (France), 137, rue de l'Université, 75334 Paris Cedex 07. Tél. : (1) 45.50.65.50. Fax : (1) 47.53.09.65/66.**

## ELF ATOCHEM : SORTIR DE LA CRISE GRACE AUX INNOVATIONS

L'année 1993 a été marquée par la récession européenne. Principales raisons : les impacts des perturbations monétaires et surtout la poursuite des crises sectorielles dans les engrais et la pétrochimie, accompagnée de baisses de prix, en particulier, celui de la soude.

Selon J. Puéchal (PDg d'Elf Atochem) l'année 1994 devrait connaître une amélioration progressive de la conjoncture, avec des hauts et des bas. Il faudra attendre 1995 pour renouer avec des conditions plus normales pour l'industrie chimique. Aussi ne faut-il pas attendre simplement de la conjoncture une amélioration des résultats. Les produits de demain sont, à son avis, "les meilleurs atouts pour sortir de la crise".

C'est pourquoi Elf Atochem a maintenu en 1993 son effort de recherche et de développement, au même niveau qu'en 1992, soit 1500 MF.

De nouveaux produits sont en cours d'élaboration et de lancement dont :

### • Dans le bâtiment :

- Une spécialité pour le vitrage permettant une meilleure isolation thermique (Low E coating).
- Une molécule originale permettant l'adhésion en milieu humide (Norsocryl 100), produit utilisé pour les peintures sur un support humide ou les adhésifs (carrelage, bois humide) (figure).

### • Dans l'automobile :

- Développement d'une nouvelle gamme de copolymères séquencés ou comment concilier la résistance au choc et la rigidité en polypropylène, pour des applications particulières.

### • Dans la réfrigération/ climatisation :

- Après la première gamme de substitués aux CFC (141, 142, 134a et 22) :
- Adoption d'une nouvelle gamme de molécules complémentaires HFC : 32, 143a, 125,...
- Et mise en œuvre de nouvelles formulations FX permettant d'utiliser les FX dans les installations anciennes (en lieu et place des CFC), sans changer l'équipement existant.

### - Dans le diagnostic médical :

- Une molécule originale le PFOB, aux caractéristiques étonnantes, va permettre d'améliorer l'imagerie médicale.

Cette molécule va être développée sur le site de Pierre-Bénite avec Alliance Pharmaceutical Corp. (San Diego, Californie). Alliance prenant en charge le conditionnement médical et l'homologation du produit par la FDA.

- **Elf Atochem, 4, cours Michelet, La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La Défense. Tél. : (1) 49.00.70.29. Fax : (1) 49.00.80.50.**

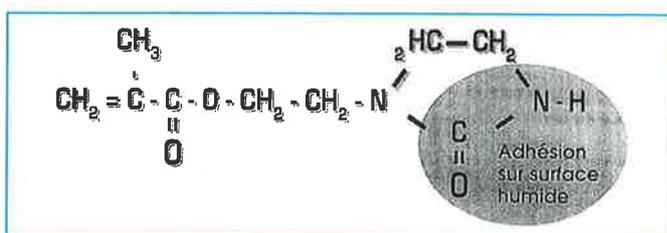


Figure 1 - Le Norsocryl 100 d'Elf Atochem.

## DUPONT ACCROÎT SA PRODUCTION DE HFC-143A

En réponse à l'explosion tous azimuts de la demande de "Suva" HP-62, fluide frigorigène basse température et appelé à remplacer le R-502, DuPont a plus que doublé sa production d'hydrofluorocarbène HFC-143a.

DuPont produit la majeure partie du HFC-143a dans son usine de Corpus Christi au Texas. Cette unité a une capacité de plusieurs milliers de tonnes par an.

La société abandonnera la production de CFC dans les pays industrialisés en fin d'année 1995. DuPont a investi plus de 500 millions de dollars pour développer et commercialiser des alternatives aux CFC.

- Du Pont de Nemours Int. SA, M. Vivian Sheridan, Case postale 50, CH-1218 Grand-Saconnex/Genève, Suisse. Tél. : +41 (22) 717 52 74. Fax : +41 (22) 717 60 77.

## TECNIMONT ET SPHERILENE : PRODUCTION DE POLYÉTHYLENE EN INDE.

Tecnimont, société d'ingénierie du groupe Montedison, a conclu un accord avec National Organic Chemical Industries Ltd (Nocil), l'une des principales sociétés privées indiennes du secteur pétrochimique, pour la réalisation d'une unité de production de polyéthylène, d'une capacité de 210 000 tonnes par an.

Le contrat prévoit la fourniture de la licence, l'ingénierie, l'assistance technique et l'utilisation de la technologie "Spherilene".

Il s'agit d'une technologie innovante en phase gaz, mise au point au centre de recherche de Ferrare, qui permet la production de polyéthylène "Sperical form" et d'une large gamme de produits, dont certains à hautes performances.

- Ferruzzi, 34, avenue Hoche, 75008 Paris. Tél. : (1) 44.09.05.48. Fax : (1) 47.66.42.19.

# En bref

## ZELLWEGER RACHÈTE ASTRO INTERNATIONAL CORP.

Le groupe suisse Zellweger Uster fait l'acquisition de l'ensemble des intérêts de la société américaine Astro International Corp. Astro vient donc de rejoindre les sociétés Sieger (Grande-Bretagne), MDA Scientific (États-Unis) et Polymetron (France) en tant que membre de la division Environnement de Zellweger, dont le siège social est à Paris.

Astro, dotée de ses produits Toc et de son savoir-faire en matière d'infrarouge apporte un soutien technologique important au groupe Zellweger et lui permet de conforter sa position au rang de leader mondial dans le domaine du contrôle de l'environnement.

- Zellweger SA, 33, rue du Ballon, 93166 Noisy le Grande Cedex. Tél. : 48.15.80.80. Fax : 48.15.80.00.

## HYDROCARBON ENGINEERING SIGNE UN CONTRAT AU KAZAKHSTAN

Un important contrat a été signé entre la raffinerie d'Atyrau et Hydrocarbon Engineering, société française filiale du groupe Krebs/Réseau Eurisys en vue de la reconstruction de la Raffinerie d'Atyrau.

Ce contrat sera mis en vigueur après le montage d'un financement international.

Selon les termes du contrat, la raffinerie modernisée devrait traiter 6 millions de tonnes de brut par an. De nouvelles unités de distillation, de craquage catalytique, de réformage catalytique et d'hydro-

désulfuration sont incluses dans le projet ainsi que la construction d'unités annexes, le parc de stockage et les infrastructures indispensables au bon fonctionnement de l'ensemble. La raffinerie produira des essences, du gasole et du propylène de haute qualité. Elle sera aux normes internationales en matière d'effluents liquides et gazeux, contribuant ainsi à la protection de l'environnement.

Le montant de l'investissement est estimé à 7 milliards de francs (1,2 milliard de dollars US) et la durée de réalisation est d'environ quatre ans.

- Eurisys SGN, 1, rue des Hérons, 78182 Montigny le Bretonneux. Tél. : (1) 30.58.60.00. Fax : (1) 30.58.60.61.

## ELF GABON : NOUVEAU CHAMP DE PÉTROLE

Elf Gabon, filiale à 57 % d'Elf Aquitaine, vient de mettre en production un nouveau champ de pétrole, Avocette.

Le niveau de production actuel se situe à 2 400 m<sup>3</sup>/jour (15 000 bbl/jour) avec deux puits dont un horizontal. Il doit augmenter progressivement avec l'appoint de deux nouveaux puits horizontaux pour atteindre en fin d'année un palier de 4 200 m<sup>3</sup>/jour (27 000 bbl/jour) correspondant à une production prévue de 1,3 million de tonnes/an (9,5 millions bbl/an) en 1995.

Les réserves totales sont estimées à environ 7,5 millions de tonnes (55 millions de barils) d'un brut de 35,8° API (qualité "Rabi Light").

- Elf, Tour Elf, Cedex 45, 92078 Paris-La Défense. Tél. : (1) 47.44.37.76. Fax : (1) 47.44.68.21.

## RHÔNE-POULENC INVESTIT DANS LE RECYCLAGE DES POLYAMIDES

Le 1er janvier 1994 a été créée la Société de Recyclage du Nylon (SRN), dont le capital est détenu à 50 % par Rhône-Poulenc et 50 % par la société Boyer, spécialisée dans la récupération et le traitement des déchets polymères.

Cette société a été dotée, dès la mi-février, d'une installation industrielle pilote, basée à Lyon dans les locaux de la société Boyer.

L'objet de cet investissement est, d'une part, de fabriquer des plastiques polyamide 2e choix à partir de chutes de fabrication plastique ou textile et, d'autre part, de disposer d'une unité pilote pour des essais de recyclage de pièces automobiles.

Vendus sous la marque Fabelnyl RC, les produits seront commercialisés par le réseau de Rhône-Poulenc puis, par la suite, par Nyltech, joint-venture entre Rhône-Poulenc et Caffaro (groupe Snia BPD), dont le projet de création est actuellement soumis aux instances concernées.

- Rhône-Poulenc, secteur Fibres et polymères, Platiques techniques, Rhône-Poulenc Chimie, Cedex 29, 92097 Paris-La Défense. Tél. : (1) 47.68.12.34. Fax : (1) 47.68.03.83.

## SABIC À SINGAPOUR

Sabic a ouvert un bureau à Singapour, chargé des opérations en Asie du Sud-Est.

Dans son discours, M. Ibn Salamah a souligné l'importance de la région du Sud-Est asiatique aux yeux de Sabic. Il a précisé que Sabic y possédait déjà des centres régionaux de stockage et de distribution qui permettraient une distribution directe et rapide des produits.

Il a également souligné l'avancement de la mise en œuvre de concepts nouveaux comme la Qualité Totale (TQM), ainsi que les nombreux records de sécurité

industrielle atteints par les filiales de fabrication de Sabic.

• **Saudi Basic Industries Corporation**, PO Box 5101, Riyadh 11422, Saudi Arabia. Tél. : 966 4012033/-4067624. Fax : +966 4013831 ou Rémi Roland/Serge Giacomo, Burson-Marsteller. Tél. : (1) 42.99.93.93.

## ABB AU VIETNAM

ABB, groupe international d'électrotechnique a signé un accord pour la création d'une société en joint-venture avec la société vietnamienne CTBT, fabricant de transformateurs. La nouvelle société ABB Transformers Ltd appartiendra à 65 % à ABB et à 35 % à CTBT, dont le capital est détenu par le ministère vietnamien de l'Industrie.

Basée à Hanoi, CTBT fabrique actuellement des transformateurs de distribution et des transformateurs spéciaux, allant jusqu'à 10 000 kVA, et destinés principalement aux réseaux de distribution d'énergie électrique.

Elle a pour objectif d'étendre ses activités à la fabrication d'autres produits pour la transmission et la distribution d'énergie, comme des transformateurs de puissance.

• **ABB, 6, rue des Peupliers, 92004 Nanterre Cedex.** Tél. : (1) 47.69.72.00. Fax : (1) 47.82.11.62.

## ELF ATOCHEM SE RENFORCE DANS LES ADDITIFS DE POLYMERISATION

Elf Atochem a signé avec Shering un accord concernant l'Azobis-Isobutyronitrile (AZDN ou AIBN), produit dérivé de l'hydrazine.

Elf Atochem, qui dispose à Lannemezan d'un atelier de production d'une capacité de 1000 tonnes, reprend l'activité AZDN de Schering, qui se retire de ce marché et arrête son unité de production de Widness (Grande-Bretagne).

# En bref

Le marché annuel de l'AZDN est de l'ordre de 3000 tonnes dont 800 tonnes en Europe.

L'azobis-isobutyronitrile est principalement utilisé comme initiateur de polymérisation pour les fibres et polymères acryliques et comme agent gonflant pour le PVC.

• **Elf Atochem, 4, cour Michelet La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La Défense.** Tél. : (1) 49.00.70.29. Fax : (1) 49.00.80.50.

## OWENS-CORNING : DIVISION TUYAUX, EN CROISSANCE

Dans le cadre de la réorganisation interne annoncée début 1994, la division Tuyaux est devenue l'un des dix segments commerciaux d'Owens-Corning. Cette division était auparavant intégrée à la division Matériaux industriels.

"La détérioration généralisée des infrastructures dans les pays développés et, parallèlement, la nécessité de construire de nouvelles installations dans les pays en voie de développement illustrent le besoin croissant en réseaux d'eau potable et d'égouts. Nos tuyaux en plastique renforcé de fibres de verre constituent la réponse idéale à ces besoins, et ce dans la plupart des applications" a expliqué M. Moore, nouveau président de cette division.

Au plan mondial la division Tuyaux dispose d'un réseau de 16 sociétés patentées et affiliées pour la fabrication des tuyaux et des citernes.

Les activités principales de la société sont la production de mats et de fibres de renforcements, de produits d'isolation, de tuyaux en PRV pour l'adduction d'eau et les

réseaux d'égouts, de fenêtres, de roofings et d'autres produits renforcés de fibres de verre.

• **Owens-Corning European Headquarters, Chaussée de la Hulpe 178, B/7, B-1170 Bruxelles, Belgique.** Tél. : +32 (2) 674 82 11. Fax : +32 (2) 660 85 72.

## L'AIR LIQUIDE : ACCRÉDITATION DU BNM

Basé dans la région parisienne (à Mitry-Mory), le centre de production de gaz purs de L'Air Liquide (gamme de produits : Alphagaz) est le premier centre de production de gaz à obtenir en France l'accréditation du Bureau National de Métrologie (BNM). Plus de 100 000 bouteilles/an y sont produites.

Couvrant une large gamme de mélanges, à base notamment d'oxyde et de dioxyde de carbone, d'oxygène, de propane, de monoxyde d'azote, cette accréditation ouvre à L'Air Liquide de nouveaux marchés dans le domaine de l'analyse des gaz, nécessitant de plus en plus une garantie officielle de précision.

Cette accréditation lui permet aussi de proposer ses mélanges de gaz étalons dans les principaux pays européens, car le Bureau National de Métrologie participe à l'accord multilatéral "Western European Calibration Coopération".

• **L'Air Liquide, Tour Générale, Cedex 22, 92088 Paris-La Défense.** Tél. : (1) 42.91.95.56. Fax : (1) 42.91.93.82.

## EDISON : RÉSULTATS 93

Le résultat net consolidé du groupe Edison a progressé de 28 %

par rapport à l'année précédente, pour atteindre 194 milliards de liras ; la société Edison SpA a clos l'exercice avec un résultat net de 108 milliards, en hausse de 10 %, après cession de ses activités thermo-électriques à sa filiale Edison Termoelettrica en juillet 1992.

Le chiffre d'affaires consolidé, grâce à la mise en production des nouvelles unités à cogénération ainsi qu'à l'exploitation à plein régime des gisements de gaz, a atteint 832 milliards de liras, en hausse de plus de 45 % par rapport à l'année précédente.

L'excédent brut d'exploitation s'est élevé à 539 milliards de liras, en hausse de 50 % par rapport à 1992.

Le résultat d'exploitation est passé à 384 milliards de liras, en hausse de 45 % par rapport à l'année précédente. Le rapport résultat d'exploitation/chiffre d'affaires est de 46 %, ce qui confirme le niveau de rentabilité de 1992 malgré le poids accru des activités thermo-électriques caractérisées par une rentabilité proportionnellement inférieure à celle des activités hydro-électriques.

Les investissements de l'exercice, d'un montant de 176 milliards de liras, se sont maintenus à un niveau significatif, bien qu'inférieur à celui de l'année précédente.

L'endettement financier net a atteint 678 milliards de liras, soit une augmentation de 106 milliards par rapport à l'année précédente, imputable au programme de développement du groupe.

Le conseil a décidé de proposer aux actionnaires la distribution d'un dividende de 90 liras (contre 80 liras en 1992) par action ordinaire et de 110 liras (contre 100 liras en 1992) par action d'épargne.

• **Ferruzzi, 54, avenue Hoche, 75008 Paris.** Tél. : (1) 44.09.05.48. Fax : (1) 47.66.42.19.

# Quelques développements récents en électronique moléculaire

Jean-Pierre Launay\* professeur

L'électronique moléculaire peut être définie comme la manipulation de signaux électriques, optiques, ou magnétiques à l'aide de dispositifs constitués de molécules. La motivation essentielle de cette démarche réside dans l'espoir d'exploiter les avantages spécifiques des molécules ou des matériaux moléculaires par rapport à leurs homologues purement minéraux : souplesse de la synthèse moléculaire, facilité de mise en forme des matériaux moléculaires, biocompatibilité, rapidité des processus de polarisation électroniques, ultra-miniaturisation si l'on parvient à réaliser des fonctions électroniques à l'échelle d'une molécule, etc. Ce thème est à la fois très vaste et pluridisciplinaire, et des programmes de recherche coordonnés sont développés dans la plupart des pays industrialisés.

Le but de cet article n'est pas de procéder à une revue exhaustive du sujet, mais simplement d'évoquer quelques résultats récents obtenus au Cemes à Toulouse. Il s'agit donc d'une approche particulière, basée sur les résultats de notre équipe. Pour plus de détails sur les différents aspects du domaine, le lecteur intéressé pourra consulter la rubrique «Pour en savoir plus» à la fin de cet article.

Notre approche de l'électronique moléculaire part de l'étude des transferts d'électrons intramoléculaires, et tout particulièrement ceux mis en jeu dans les composés de coordination. Il existe d'ailleurs une relation privilégiée entre chimie de coordination et électronique moléculaire : en effet l'introduction d'un métal dans une structure purement organique permet d'accéder à une grande variété de composés, et surtout leur confère de nouvelles propriétés : électriques, grâce aux degrés d'oxydation multiples des métaux de transition, optiques par la richesse de la spectroscopie des complexes et, enfin, magnétiques avec la possibilité de stabiliser des entités paramagnétiques et de maîtriser leur arrangement.

## Le transfert à longue distance

Le phénomène fondamental de transfert électronique intramoléculaire peut être étudié de manière très pure dans les composés à valence mixte, c'est-à-dire les composés qui renferment un même élément dans des états d'oxydation différents. L'exemple le plus populaire est le complexe de Creutz et Taube  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 - \text{pyz} - \text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  (pyz = 1,4-pyrazine) dans lequel on trouve formellement un ruthénium (II) et un ruthénium (III) [1]. Mais ce système n'est pas le plus simple car la délocalisation électronique y est très importante, de sorte que la notion de degré d'oxydation y perd son sens. Comme, par ailleurs, il est nécessaire de mettre en évidence le transfert d'électron sur les plus grandes distances possibles, nous avons procédé à une extension (aux deux sens du terme!) des composés de type Taube. On peut en effet préparer des ligands de formule générale  $\text{py} - (\text{CH}=\text{CH})_n - \text{py}$  (py = pyridyle) avec  $n = 0, 1, 2, 3, 4$  [1, 2, 3]. Les complexes correspondants avec les groupements ruthéniumpentaammine  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5$  aux extrémités ont été préparés. Par oxydation ménagée, on peut générer les composés à valence mixte correspondants (plus précisément des mélanges en équilibre avec les dérivés homovalents correspondants, mais des mélanges dont la composition peut être déterminée). Ces composés à valence mixte sont alors de bons systèmes pour étudier le processus de transfert intramoléculaire :

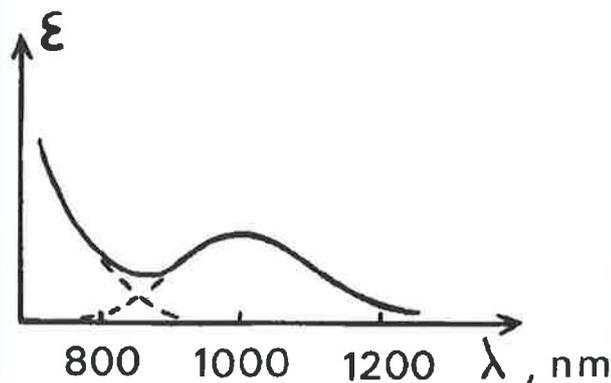
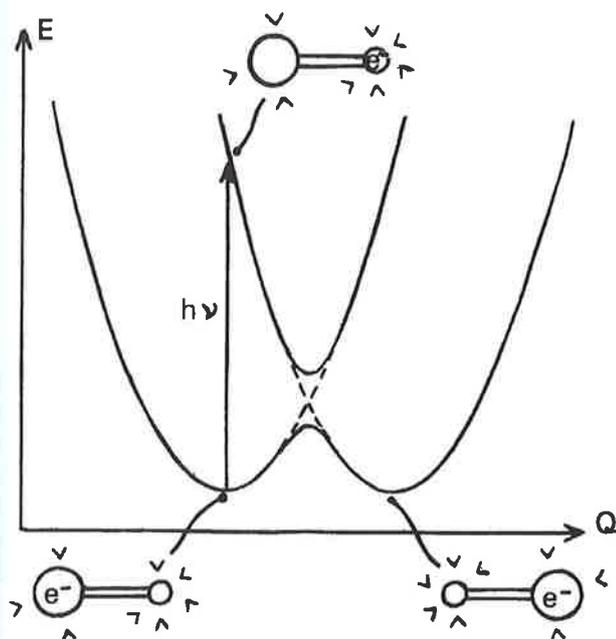


Le processus de transfert intramoléculaire entre les deux sites métalliques à travers le ligand pont se manifeste par une bande d'absorption particulière, la *transition intervalence*, qui apparaît en général dans le proche infrarouge. Curieusement, bien que les sites soient chimiquement équivalents, il faut donc fournir de l'énergie pour assurer le transfert électronique ; ceci s'explique bien quand on tient compte des perturbations qu'apporte la présence d'un électron en surnombre sur un site donné (cf. encadré : *Le paradoxe des transitions intervalence*). En tout cas, l'intensité de la bande intervalence apporte des informations sur le degré de communication électronique entre les deux sites métalliques, c'est-à-dire sur l'aptitude du ligand pont à jouer le rôle de «fil moléculaire».

Une autre catégorie de composés est basée sur l'association de groupements terminaux terpyridyle, avec des groupements phénylène comme espaceurs [4]. Dans les deux cas, on peut montrer que l'affaiblissement de l'interaction électronique avec la distance est particulièrement lent. Un modèle théorique simple permet d'ailleurs d'en rendre compte [5], mais aupa-

\* Groupe «Électronique moléculaire», Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES), CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, BP 4347, 31055 Toulouse Cedex.  
Tél. : 62.25.78.32. Fax : 62.25.79.99.  
Prix 1992 de la division Chimie de coordination de la Société Française de Chimie.

## Le paradoxe des transitions intervalence



Pourquoi faut-il dépenser de l'énergie pour déplacer un électron dans un composé où les deux sites sont chimiquement symétriques ? Ce paradoxe s'explique par les courbes d'énergie potentielle introduites par R. A. Marcus (prix Nobel 92) et N. S. Hush dans les années 60. Lorsque l'électron est localisé (temporairement) sur un site, il induit des variations des longueurs de liaison métal-ligand. En outre, l'état du solvant n'est pas le même autour des deux degrés d'oxydation. Ainsi les deux sites *ne sont plus* équivalents. Dans le diagramme de Hush-Marcus, on porte l'énergie potentielle du système en fonction d'une coordonnée nucléaire  $Q$  décrivant ces phénomènes, et ceci pour les deux états électroniques possibles. On voit qu'il est alors possible d'observer une transition verticale, conformément au principe de Franck-Condon : c'est la transition « intervalence » dans laquelle un électron se déplace effectivement d'un bout à l'autre de la molécule. Cette transition apporte des informations sur l'aptitude du ligand pont à transmettre les électrons (rôle de fil moléculaire).

vant il a fallu clarifier la notion d'interaction électronique dans un système où les orbitales métalliques ne se recouvrent pas directement (notion d'hamiltonien effectif [6]). Signalons,

pour terminer ce paragraphe, que les concepts de « valence mixte » et de « transition intervalence » peuvent également s'appliquer à la chimie organique : ainsi, l'oxydation ménagée de polyamines aromatiques dérivées de terphényles montre des phénomènes analogues aux précédents, le transfert électronique s'effectuant entre des sites amines tertiaires et les radicaux cations correspondants [7].

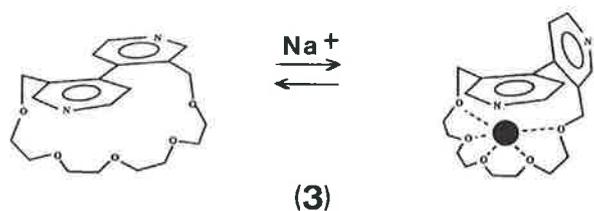
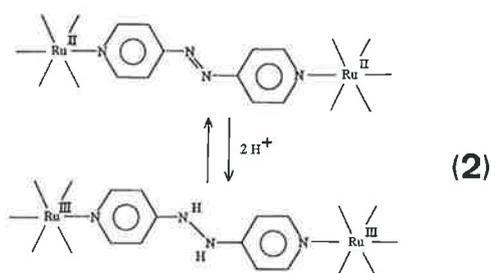
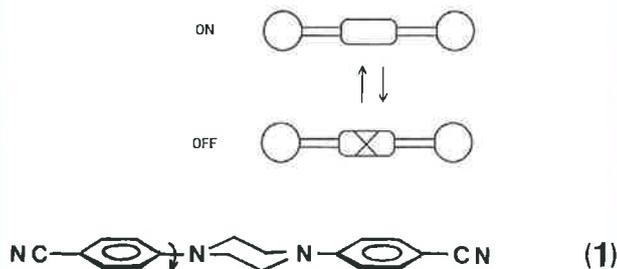
## La commutation moléculaire

Un autre grand défi est la réalisation d'un commutateur moléculaire. Par « commutateur », nous entendons un système dans lequel on peut mettre en évidence un transfert électronique intramoléculaire comme précédemment, mais avec la possibilité supplémentaire d'interrompre ou de rétablir ce transfert par une perturbation extérieure (cf. *encadré Vers des commutateurs moléculaires*). Plusieurs groupes y travaillent dans le monde, mais la difficulté des synthèses n'a pas permis jusqu'à présent d'aboutir au commutateur idéal. L'étude théorique préalable des principes à mettre en œuvre constitue en tout cas un guide précieux pour la conception de ces composants [8, 9]. Il en est de même pour certaines notions empruntées au langage de l'électronique, telles que la bistabilité moléculaire [10]. Sur le plan expérimental, nous avons synthétisé et étudié plusieurs types de molécules qui constituent des premières approches ; aucune n'est pleinement satisfaisante, mais leur étude devrait nous permettre de progresser dans la compréhension du phénomène de commutation moléculaire.

Ainsi le composé N,N'-bis(4-cyanophényl) pipérazine (BCPPZ) constitue un ligand pont dont la géométrie peut être perturbée par une excitation photonique [11]. On met ici à profit l'effet TICT (twisted internal charge transfer) dans lequel, après excitation d'une molécule initialement plane, il y a relaxation vers un état tordu. Ceci entraîne une annulation de certains recouvrements orbitaux, et donc en principe l'interruption recherchée. Mais le BCPPZ ne convient pas car il présente dès l'état fondamental un couplage beaucoup trop faible à cause de la présence du groupement pipérazine central non conjugué. Un composé plus prometteur, le N-imidazolyl-4-benzonitrile (IBN) est en cours d'étude [12].

Une autre approche est basée sur une réaction d'oxydoréduction intramoléculaire induite par le pH. Nous avons en effet montré que la protonation du complexe  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5 - \text{azpy} - \text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$  (azpy = 4,4'-azopyridine) conduit au composé  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5 - \text{hydp} - \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$  (hydp = hydrazopyridine). Il s'agit, en fait, non pas d'une réaction acidobasique mais d'une oxydoréduction : en effet, le groupement central azo  $\text{N}=\text{N}$  est réduit en groupement hydrazo grâce aux deux protons apportés par l'acidification du milieu et à deux électrons prélevés sur les ruthéniums (II) qui passent à l'état d'oxydation (III). Ceci modifie complètement le couplage électronique car on transforme un ligand conjugué et plan, l'azopyridine, en un système non conjugué et de géométrie gauche, l'hydrazopyridine. En jouant sur les oxydations et réductions ménagées de ces systèmes, nous avons pu montrer que les complexes à valence mixte  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5 - \text{azpy} - \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5 - \text{hydp} - \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  présentent effectivement une grande différence de couplage [13].

## Vers des commutateurs moléculaires



Il serait très intéressant de disposer d'un système dans lequel l'interaction électronique entre deux sites puisse être commandée par une action extérieure, le système présentant alors deux états possibles : ON (passant) et OFF (non passant). Aucun système parfait n'a encore été réalisé à ce jour, mais la *figure* montre quelques approches dans ce sens. En **1**, on met à profit l'effet «TICT» (twisted internal charge transfer) dans lequel une excitation photophysique induit le passage d'une conformation plane à une conformation perpendiculaire, ce qui entraîne une variation importante des recouvrements. En **2**, une réaction de protonation déclenche une oxydoréduction intramoléculaire induite par le pH, avec transformation d'un groupement azo en groupement hydrazo beaucoup moins favorable au transfert électronique. En **3**, la complexation réversible d'un cation alcalin sur la partie éther-couronne entraîne une variation d'angle entre les deux cycles pyridine liés à des atomes de ruthénium.

Enfin il est possible d'intégrer ce ligand dans une structure étendue construite à partir de porphyrines de ruthénium [14], un premier pas vers la maîtrise des transferts d'électrons par étapes sur de longues distances.

Une dernière possibilité est fournie par les composés du type «bipy-éther couronne». Il s'agit de ligands dérivant formellement de la 4,4'-bipyridine mais dans lesquels les deux

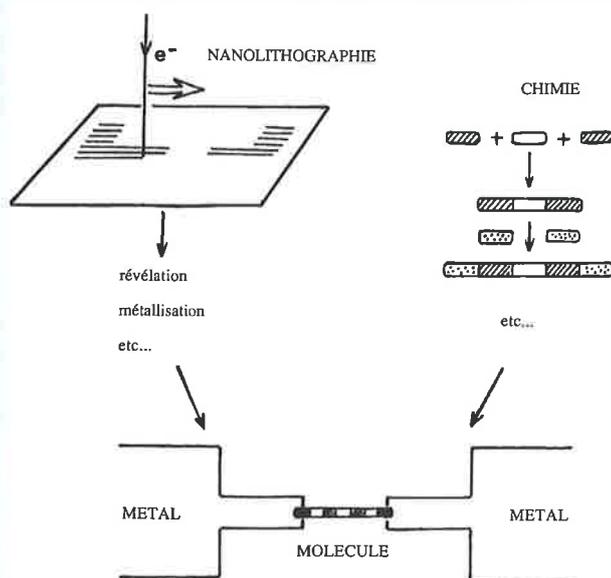
cycles sont reliés par une chaîne éther couronne. La complexation réversible par un cation alcalin peut alors modifier suffisamment la géométrie de la chaîne pour entraîner indirectement une variation de l'angle dièdre entre les deux cycles, et donc une modification du couplage [15] (*figure de l'encadré Vers des commutateurs moléculaires*). Une famille de molécules de ce type est actuellement en cours de synthèse au Cemes, ainsi que plusieurs composés basés sur la chimie de coordination du fer [16].

## L'adressage moléculaire

Une fois obtenus des fils et commutateurs moléculaires, se pose le difficile problème de l'adressage moléculaire. En effet la formidable réduction en taille de ces «composants» par rapport à leurs homologues actuels n'est exploitable que si on est capable de les adresser, c'est à dire de réaliser une expérience mettant en jeu une molécule unique, et toujours la même. Il n'y a pas d'obstacle de principe à une telle expérience comme le montrent l'imagerie et la spectroscopie par microscopie à effet tunnel de molécules isolées [17], ou la détection de signaux de fluorescence de molécules individuelles [18]. Pour notre part, nous avons choisi une voie basée sur la combinaison de la chimie de surface avec la nanolithographie. L'idée est de réaliser des fils métalliques ultraminces en or, déposés sur un substrat isolant ( $\text{SiO}_2$ ). Ces fils doivent présenter une coupure sur laquelle on déposera la molécule à étudier (cf. *encadré : Les problèmes de la connexion moléculaire*). Pour réaliser de telles nanostructures, on a recours à la lithographie par faisceaux d'électrons, technique bien connue mais que nous avons poussée aux limites sur le masqueur électronique du Laboratoire d'Analyse et d'Automatique des Systèmes (LAAS) à Toulouse. Ainsi, actuellement notre équipe est capable de fabriquer des fils de 300 Å de large, présentant des coupures de 300 Å (reproductibles) ou même 100 Å (occasionnelles) [19]. La limite ultime se situe aux environs de 100 Å [20].

Il faut donc maintenant fabriquer des molécules suffisamment longues pour jouer le rôle de pont. Ces molécules devront, en outre, être de longueur définie et rigides (pour éviter les problèmes de répartition statistique de longueur et de conformation), conjuguées (pour assurer un transfert électronique efficace) et solubles (pour que l'on puisse les manipuler et les purifier aisément). Ces différentes propriétés sont difficilement conciliables, mais il existe des précédents dans la littérature montrant que l'on doit pouvoir atteindre 80 Å et probablement plus [21]. Nous développons de notre côté une famille de molécules basée sur des enchainements linéaires d'hétérocycles fusionnés [22]. Lorsque la jonction entre la chimie de synthèse et la nanolithographie aura été réalisée (probablement vers 100 Å), il restera cependant trois problèmes à résoudre : (i) reconnaître la molécule déposée; (ii) assurer son positionnement «en pont» sur la coupure; et (iii) assurer l'arrivée de courant aux extrémités des «nanofils» sans que les effets de nanojonction (constriction, blocage coulombien) ne deviennent rhédictoires. Cette aventure nécessitera la maîtrise des phénomènes à l'échelle du nanomètre, c'est-à-dire l'entrée dans le domaine des nanosciences.

## Les problèmes de la connexion moléculaire



Peut-on brancher deux fils électriques sur une molécule ? Les progrès récents en matière de synthèse chimique, de fabrication de petits dispositifs, et de mesure de courants faibles laissent penser que cet objectif pourra bientôt être atteint. Il faut, d'une part, fabriquer des fils aussi petits que possibles ménageant une minuscule coupure. Actuellement, des coupures de 400 Å sont couramment obtenues, descendant occasionnellement à 200 Å. Simultanément, il faut synthétiser de nouvelles molécules à la fois très longues, stables, rigides, conjuguées, et solubles (!). De telles molécules sont actuellement en cours de synthèse. C'est probablement vers 100 Å que s'effectuera la jonction entre la taille des plus grosses molécules réalisables et celle des plus petites coupures. Il faudra enfin contrôler le positionnement en pont sur la coupure et résoudre les problèmes liés au transport du courant dans ces subnanostructures.

### Remerciements

C'est un lieu commun de dire que la recherche moderne est un travail d'équipe. Pourtant l'expression s'applique particulièrement bien à ce domaine pluridisciplinaire de l'électronique moléculaire qui requiert des compétences et des équipements très variés. Ainsi :

- la synthèse chimique a été réalisée successivement à l'université Pierre et Marie Curie (Paris), puis au Cemes par A. Gourdon, S. Woitellier, V. Marvaud, Ph. Lainé, A.-C. Ribou, A. Hatzidimitriou. Une collaboration est en cours avec C. W. Spangler (Northern Illinois University), ainsi qu'avec J.-P. Sauvage et J.-P. Collin à l'université Louis Pasteur (Strasbourg),
- la photophysique a été étudiée par E. Amouyal à Orsay, F. Heisel et J. Miché au Centre de Recherches Nucléaires (Strasbourg),
- la théorie est le domaine de C. Joachim qui développe par ailleurs les nanosciences, à peine évoquées dans cet article, mais dont l'importance et le caractère stratégique s'imposent de plus en plus,
- la nanolithographie a été mise au point dans la centrale technologique du LAAS à Toulouse par S. Itoua et C. Joachim, avec l'aide de B. Rousset et N. Fabre,

Il faut enfin souligner l'aide matérielle du CNRS (en particulier par le programme Ultimatech), de la DRED, de l'université Paul Sabatier, de la région Midi-Pyrénées, et d'Alcatel-Alsthom Recherche.

### Références

[1] Creutz C., Taube H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, p. 3988.

- [2] Woitellier S., Launay J.-P., Spangler C. W., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 758.
- [3] Ribou A.-C., Launay J.-P., Takahashi K., Nihira T. Tarutani S. Spangler C. W., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, p. 1325.
- [4] Collin J.-P., Lainé P., Launay J.-P., Sauvage J.-P., Sour A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1993**, p. 434.
- [5] Joachim C., Launay J.-P., Woitellier S., *Chem. Phys.*, **1990**, *147*, p. 131.
- [6] Joachim C., Launay J.-P., *Chem. Phys.*, **1986**, *109*, p. 93.
- [7] Bonvoisin, J. Launay J.-P., Van der Auweraer M., de Schryver F. C., *J. Phys. Chem.*, **1944**, *98*, p. 5052.
- [8] Woitellier S., Launay J.-P., Joachim C., *Chem. Phys.*, **1989**, *131*, p. 481.
- [9] Joachim C., Launay J.-P., *J. Molec. Electronics*, **1990**, *6*, 37.
- [10] Kahn O., Launay J.-P., *Chemtronics*, **1988**, *3*, p. 140.
- [11] Launay J.-P., Sowinska M., Leydier L., Gourdon A., Amouyal E., Boillot M.-L., Heisel F., Miché J. A., *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *160*, p. 89.  
Gourdon A., Launay J.-P., Bujoli-Doeuff M., Heisel F., Miché J. A., Amouyal E., Boillot M.-L., *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **1993**, *71*, p. 13.
- [12] Hatzidimitriou A., Launay J.-P., Gourdon A., Amouyal E., Deillers J., soumis.
- [13] Launay J.-P., Tourrel-Pagis M., Lipskier J.-F., Marvaud V., Joachim C., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, p. 1033.
- [14] Marvaud V., Launay J.-P., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, p. 1376.
- [15] Gourdon A., *New J. Chem.*, **1992**, *16*, p. 953.
- [16] Lainé P., thèse, Université Paul Sabatier, **1993**.
- [17] Smith D. P. E., Kirk M. D., Quate C. F., *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, p. 6034.  
Lyo I.-W., Avouris Ph., *Science*, **1989**, *245*, p. 1369.  
Frommer J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, p. 1298.
- [18] Orrit M., Bernard J., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *65*, p. 2716.
- [19] Itoua S., Joachim C., Rousset B., Fabre N., *Nanotechnology*, **1992**, *3*, p. 10.  
Itoua S., Joachim C., Rousset B., Fabre N., *J. Phys. III France*, **1994**, *4*, p. 929.
- [20] Broers A. N., Pan X., Allee D. R., Umbach C. P., *Molecular Electronics-Science and Technology*, éd. par A. Aviram, American Institute of Physics, **1992**, p. 151.
- [21] Dietz T. M., Stallman B. J., Kwan W. S. V., Penneau J.-F., Miller L. L., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1990**, p. 367.
- [22] Bolger J., Gourdon A., Ishow E., Launay J.-P. en préparation.

### Pour en savoir plus

#### Sur les transferts d'électrons

- Robin M. B., Day P., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1966**, *10*, 247  
Day P., *La Recherche*, **1981**, *12*, 304.  
*Progr. Inorg. Chem.* **1983**, Vol. 30 «An Appreciation of Henry Taube».
- Mikkelsen K. V., Ratner M., *Chem. Rev.*, **1987**, *87*, 113.

#### Sur l'électronique moléculaire et l'optoélectronique moléculaire

- L'électronique moléculaire*, rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), série Arago n°7, Masson, **1988**.
- Optoélectronique moléculaire*, rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), série Arago n°13, Masson, **1993**.
- Molecular Electronics-Science and Technology*, éd. par A. Aviram, United Engineering Trustees, New York, **1989**.
- Molecular Electronics-Science and Technology*, éd. par A. Aviram, American Institute of Physics, New York, **1992**.
- New Journal of Chemistry*, n° spécial «Molecular Electronics» février-mars **1991**.

#### Sur les nanosciences

- Nanotechnologies et micromachines*, rapport de l'Observatoire Français des Techniques Avancées (OFTA), série Arago n°12, Masson, **1992**.

# Lipides pharmacologiquement actifs et nutrition

Michel Lagarde\* professeur

**S**ous le terme de lipides pharmacologiquement actifs, nous entendons un certain nombre de molécules hydrophobes participant à l'activation spécifique des cellules eucaryotes dans un rôle autocrine (action sur la cellule productrice) et/ou paracrine (action dans l'environnement immédiat de la cellule productrice). Ceci suppose que ces lipides, de durée de vie souvent brève, sont biosynthétisés à la demande à partir de précurseurs stockés par la cellule productrice ; ils servent en quelque sorte de signaux dans l'activation cellulaire. Cette définition exclut en principe des lipides biologiquement actifs à action hormonale comme les stéroïdes. Elle inclut tous les lipides dérivés des phospholipides associés à l'activation cellulaire.

Les précurseurs de ces lipides pharmacologiquement actifs étant souvent des acides gras polyinsaturés (AGPI) estérifiés dans les glycérophospholipides membranaires ou ces glycérophospholipides eux-mêmes, il peuvent être facilement affectés par les nutriments lipidiques, et tout particulièrement par les acides gras polyinsaturés d'intérêt nutritionnel.

## L'acide arachidonique et ses produits

L'acide 5,8,11,14-eicosatétraénoïque ou acide arachidonique (AA) est l'AGPI majeur de la plupart des cellules animales. On peut remarquer, à ce propos, que le monde végétal est pauvre en AA, les AGPI principaux étant les acides 9,12-octadécadiénoïque (acide linoléique) et 9,12,15-octadécatriénoïque (acide linoléique). L'AA, comme les autres acides gras, est présent en faibles concentrations sous forme non estérifiée, l'essentiel étant estérifié dans les glycérophospholipides des membranes de la cellule à l'exception notable des adipocytes dont les triglycérides représentent une masse beaucoup plus importante d'AGPI stockés.

Il est couramment admis que l'AA estérifié en position *sn*-2 des glycérophospholipides n'exprime pas d'activité hormis celle d'être un AGPI de la membrane cellulaire ayant un rôle structural non entièrement précisé. Il en va tout autrement dès qu'il est libéré des phospholipides en réponse à l'activation spécifique de la cellule par un agent physiologique, souvent de nature polypeptidique (hormone, cytokine, facteur de croissance,...). Quelle que soit la voie métabolique utilisée pour cette libération, elle est considérée comme limitante dans la cascade biochimique qui conduit à la formation ultérieure d'un produit oxygéné de l'AA. Pour l'essentiel, l'AA doit être sous forme non estérifiée pour être oxygéné.

Trois voies principales sont reconnues pour la libération des AGPI et de l'AA en particulier. Une voie directe consiste en l'hydrolyse de l'ester en position *sn*-2 du phospholipide par une phospholipase A<sub>2</sub> (EC 3.1.1.4). La phospholipase A<sub>2</sub> impliquée est de masse moléculaire plus élevée (environ 90 kDa) que les phospholipases A<sub>2</sub> sécrétées connues depuis plus longtemps, comme les phospholipases A<sub>2</sub> pancréatique et de venins, et l'homologie de séquence entre les deux types est faible. À l'inverse des phospholipases A<sub>2</sub> sécrétées, celle qui est intracellulaire semble relativement spécifique de l'acyle correspondant à l'AA. Les deux autres voies métaboliques conduisant à la libération d'AA comprennent la formation intermédiaire d'un diacylglycérol alors hydrolysé par l'action successive d'une diacylglycérol lipase, hydrolysant l'ester en position *sn*-1, et d'une monoacylglycérol lipase hydrolysant l'ester restant en position *sn*-2 qui correspond à l'acyle de l'AGPI initial du phospholipide. Cette voie hydrolytique est relativement peu spécifique de l'acyle correspondant à l'AA et pourra donc libérer d'autres AGPI. Dans ce processus, les deux voies diffèrent dans la manière de produire le diacylglycérol intermédiaire. Une voie implique une phospholipase C (EC 3.1.4.3) hydrolysant le phosphodiester entre le phosphate et le squelette glycérol. L'autre voie implique une phospholipase D (EC 3.1.4.4) hydrolysant le phosphodiester entre le phosphate et le résidu alcool (choline, éthanolamine...) et une phosphatidate hydrolase clivant l'acide phosphatidique obtenu en diacylglycérol plus phosphate (voir *figure 1* pour le résumé de ces différentes voies métaboliques).

L'importance de ces différentes voies dans la libération de l'AA dépend à la fois du type cellulaire activé et de l'agent activateur. Il apparaît que l'AA peut être préférentiellement libéré

\* Inserm, U 352, Chimie biologique, INSA-Lyon, 69621 Villeurbanne. Tél. : 72.43.82.40. Fax : 72.43.85.24.

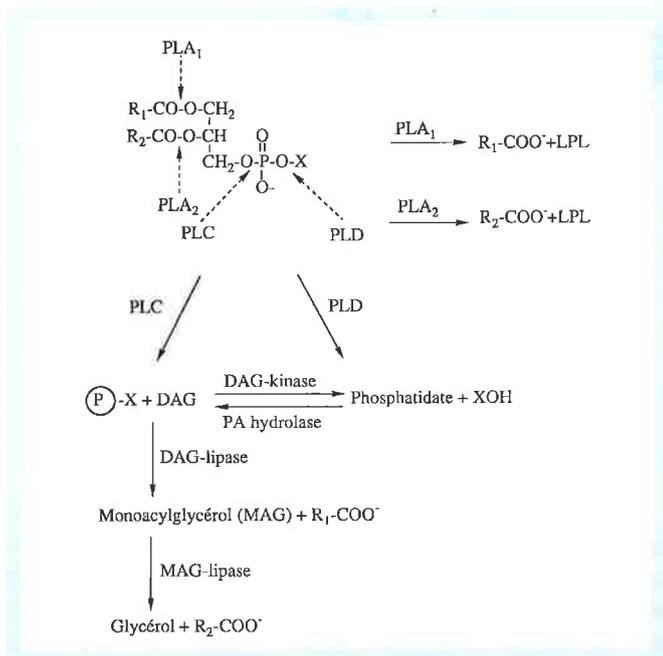


Figure 1 - Voies hydrolytiques des glycérophospholipides membranaires, conduisant à la libération des acides gras constitutifs.

par la phospholipase A<sub>2</sub> intracellulaire (cytosolique, transférée à la membrane lorsque le calcium ionisé cytosolique s'accroît en réponse à l'activation cellulaire) à cause de sa spécificité vis-à-vis des résidus acyles correspondant à l'AA. Dans plusieurs types cellulaires, une cible phospholipidique de choix à cause de sa richesse en AA pourrait être une sous-classe de phosphatidylcholine avec un éther en position *sn*-1, appelée alkyl,arachidonoyl-glycérophosphocholine. Clivée par la phospholipase A<sub>2</sub>, cette sous-classe conduit à l'AA et au précurseur du «platelet-activating factor» (PAF) ou lyso-PAF. Le PAF, puissant médiateur inflammatoire, est alors formé par acylation de son précurseur par l'acétate. Le PAF est donc un glycérophospholipide relativement hydrophile en raison du résidu acétate estérifiant la position *sn*-2 (figure 2).

Enfin, il faut souligner le rôle biologique des diacylglycérols (DAG) et des phosphatidates en dehors de leur fonction,

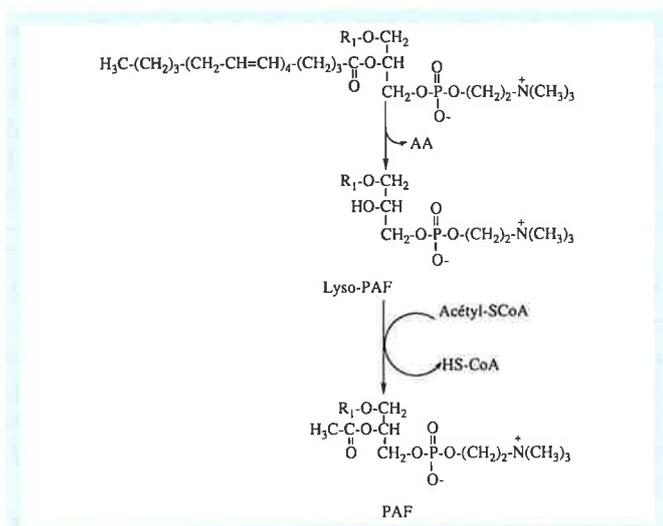


Figure 2 - Schéma biosynthétique du PAF à partir d'alkyle,acyle-glycérophosphocholine.

précisée ci-dessus, de source potentielle d'AA. De nombreux travaux ont mis en évidence le rôle activateur des DAG dans l'action de la protéine kinase C (PKC), protéine enzymatique catalysant la phosphorylation d'autres protéines au moment de l'activation cellulaire. Cette PKC subit pour cela une translocation du cytosol au feuillet interne de la membrane plasmique, et les DAG, en association avec certains phospholipides anioniques comme les phosphatidylsérines, favorisent cette translocation. Les phosphatidates sont également impliqués directement dans des processus d'activation cellulaires par des mécanismes non encore clairement élucidés.

Une fois sous forme non estérifiée, l'AA peut être spécifiquement oxygéné selon plusieurs voies métaboliques en compétition avec sa réestérification.

La voie la plus anciennement connue est celle de la synthèse des prostanoides. Elle est initiée par une dioxygénase, la cyclooxygénase (EC 1.14.99.1) catalysant la fixation de deux molécules d'oxygène sur l'AA préalablement activé en radical par arrachement d'un radical hydrogène du carbone 13 et stabilisation du radical résultant sur le carbone 11 qui accepte alors une molécule d'oxygène dans un cycle endoperoxyde 9,11. En même temps, une liaison entre les carbones 8 et 12 donne naissance au cycle pentagonal caractéristique des prostaglandines. Pour ces raisons, l'enzyme est appelé cyclooxygénase. Le radical résultant sur le carbone 13 permet la fixation d'une deuxième molécule d'oxygène sur le carbone 15, transformant la molécule en hydroperoxyde par fixation d'un radical hydrogène (figure 3). Le produit formé est la première prostaglandine de la série ou PGG<sub>2</sub>. L'abstraction du radical hydrogène initial se ferait par le fer hémique préalablement oxydé du site actif de l'enzyme. L'enzyme possède une activité hydroperoxydase qui réduit l'hydroperoxyde du carbone 15 en alcool, ce qui conduit à la prostaglandine H<sub>2</sub>. Ces deux activités enzymatiques sont souvent réunies sous le vocable de PGH synthétase. Les PGG<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> ont une durée de vie biologique brève. Elles ont été initialement décrites comme des prostaglandines vasoconstrictrices et provoquant l'agrégation des plaquettes sanguines. La PGH<sub>2</sub> est un intermédiaire obligatoire dans la formation des autres prostanoides. Les prostaglandines primaires PGE<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> sont formées par isomérisation spontanée ou catalysée par des isomérases du cycle peroxyde alors que la formation de PGF<sub>2</sub>α nécessite l'intervention d'une réductase. Les PGD<sub>2</sub>, E<sub>2</sub> et F<sub>2</sub>α sont ubiquistes avec des activités biologiques diverses. Soulignons un rôle remarqué de la PGD<sub>2</sub> dans la régulation du cycle veille-sommeil, l'activation de l'adénylyl cyclase cellulaire par la PGE<sub>2</sub> et l'activité constrictrice de la PGF<sub>2</sub>α sur le muscle lisse utérin. Depuis 1975, deux enzymes beaucoup moins ubiquistes ont été décrites pour l'isomérisation du bicyclic de la PGH<sub>2</sub>. Toutes deux sont des enzymes s'apparentant aux cytochromes P<sub>450</sub> par leurs propriétés spectrales. Les deux prostanoides formés, le thromboxane A<sub>2</sub> (TxA<sub>2</sub>) et la prostacycline (PGI<sub>2</sub>), sont très instables et doués de puissantes activités antagonistes, le TxA<sub>2</sub> étant proagrégant plaquettaire et vasoconstricteur, la PGI<sub>2</sub> étant antiagrégante et vasodilatatrice. Tous les deux se stabilisent en produits inactifs par hydratation (figure 3). Une dernière voie de transformation de l'intermédiaire PGH<sub>2</sub> correspond à la coupure du cyclopentane de la molécule en donnant le dialdéhyde malonique (MDA) plus un acide gras hydroxylé (HHT), les deux n'étant

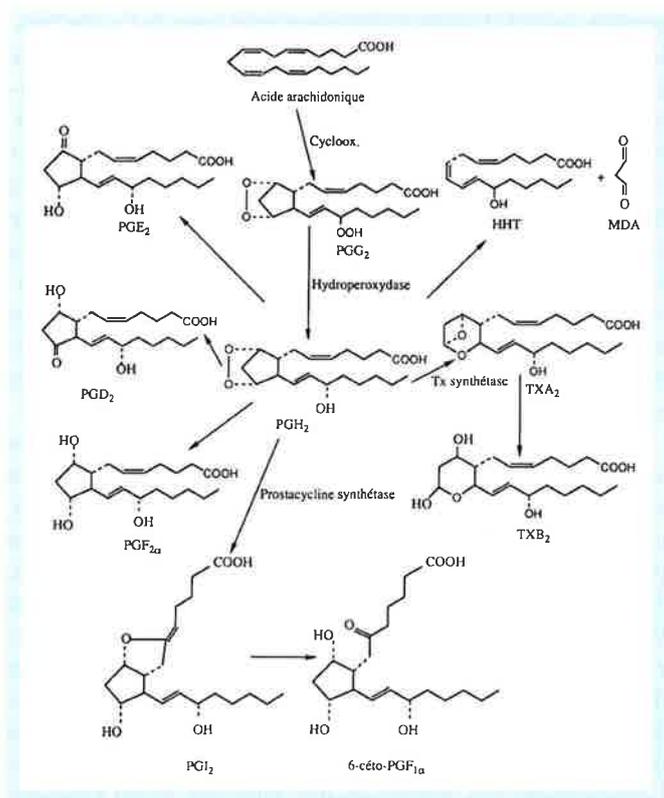


Figure 3 - Schéma général de biosynthèse des prostanoïdes issus de l'acide arachidonique.

que des indicateurs inactifs de la biosynthèse des prostaglandines, si l'on excepte la réactivité du MDA vis-à-vis des amines primaires libres des protéines, ce qui fait de ce dernier un agent de modification covalente de plus en plus fréquemment pris en considération dans les processus peroxydatifs.

Une autre voie d'oxygénation de l'AA par une dioxygénase est celle catalysée par les lipoxygénases. Alors que la spécificité de substrat de la cyclooxygénase est assez stricte, requérant un acide gras à 20 carbones avec trois doubles liaisons sur les carbones 8,11,14, ce qui est le cas de l'AA, les lipoxygénases ne nécessitent théoriquement que le motif 1,4-cis,cis-pentadiène, d'où l'existence principale de trois lipoxygénases capables d'oxygéner l'AA chacune sur trois carbones différents, les carbones 5, 12 et 15. Les lipoxygénases sont des enzymes à fer non hémique, supposé stabilisé par des résidus histidine. Leur activation par les peroxydes aurait pour conséquence le passage du fer ferreux au fer ferrique, ce qui leur permet l'abstraction d'un radical hydrogène méthylénique de l'AA qui peut être ainsi oxygéné sur le carbone  $\beta$  par réarrangement du radical en  $\alpha$  d'un diène conjugué E,Z. Le radical peroxyde formé devient hydroperoxyde en fixant un radical hydrogène. La 15-lipoxygénase ou n-6 lipoxygénase (EC 1.13.11.33) a été tout d'abord décrite dans le règne végétal et plus tardivement dans les cellules sanguines, en particulier les leucocytes. La 12-lipoxygénase (EC 1.13.11.31) a été la première lipoxygénase animale décrite ; elle l'a été au niveau des plaquettes sanguines. Le produit formé à partir de l'AA est le 12-hydroperoxyeicosatétraénoate (12-HPETE), isomère de position du 15-HPETE formé par la 15-lipoxygénase. Ces deux hydroperoxydes sont en général rapidement réduits par une peroxydase dépendante du glutathion réduit (EC 1.11.1.9)

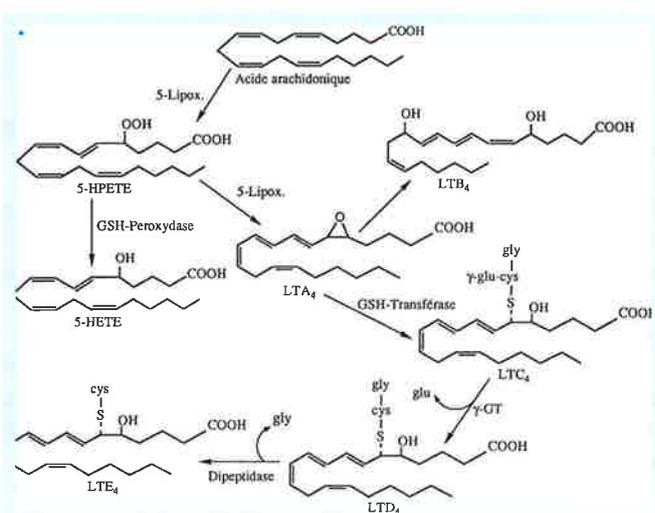


Figure 4 - Biosynthèse des principaux leucotriènes à partir de l'acide arachidonique.

comme donneur de protons. Les hydroxydes formés (12- et 15-HETE) sont relativement stables. La troisième lipoxygénase : 5-lipoxygénase ou n-6 lipoxygénase (EC 1.13.11.34), diffère des deux premières en ce qu'elle est activée par le calcium ionisé et par transfert du cytosol cellulaire au versant cytoplasmique de la membrane plasmique et parce qu'elle catalyse la transformation de son produit, le 5-HPETE, en un époxyde triène conjugué : le leucotriène  $A_4$  (figure 4). Ce leucotriène ( $LTA_4$ ) est instable et transformé principalement par deux voies enzymatiques. La  $LTB_4$  synthétase ou  $LTA_4$  hydrolase conduit à un dérivé fortement chimiotactique, le  $LTB_4$  ou 5(S),12(R)-diHETE. La deuxième voie fait intervenir le glutathion réduit dans une réaction d'addition catalysée par la glutathion-S-transférase pour conduire au premier leucotriène peptidique, le  $LTC_4$ , dont la partie glutathion peut perdre le résidu glutamate par l'action d'une  $\gamma$ -glutamyl-transpeptidase. Le produit formé,  $LTD_4$ , peut aussi perdre un résidu glycine au cours d'une réaction catalysée par une dipeptidase qui conduit au  $LTE_4$ .  $LTC_4$  et  $LTD_4$  portent l'essentiel de l'activité bronchoconstrictrice des leucotriènes peptidiques.

D'autres voies métaboliques d'oxygénation ont également été décrites à partir de l'AA. Parmi celles-ci, une voie mettant en jeu des monooxygénases à cytochrome  $P_{450}$  conduit à un époxyde par perte d'une double liaison. L'époxyde formé est relativement stable et doué de diverses activités biologiques, notamment dans les glandes endocrines. Quatre dérivés différents ont ainsi été décrits. Ce sont les 5,6-époxy-eicosatriénoate (5,6-EET), 8,9-EET, 11,12-EET et 14,15-EET. Ces dérivés sont

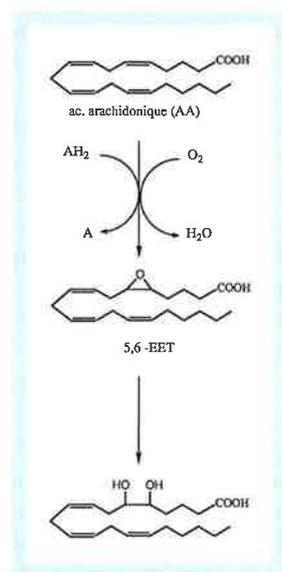


Figure 5 - Exemple de biosynthèse d'un époxyde dérivé d'acide arachidonique par l'action d'un cytochrome  $P_{450}$  et formation du dérivé dihydroxylé correspondant.

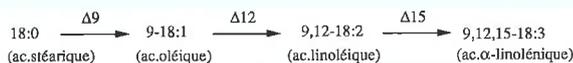


Figure 6 - Schéma simplifié de la désaturation des acides gras à 18 carbones chez les plantes.

facilement transformés en dérivés dihydroxylés vicinaux correspondants (figure 5). D'autres monooxygénases catalysent l'hydroxylation directe de la chaîne d'AA ou de certains prostanoides par un mécanisme d'action classique d'un cytochrome P<sub>450</sub> hydroxylant les xénobiotiques.

Les deux types de dioxygénase cités (cyclooxygénases et lipoxygénases) catalysent spécifiquement la formation de stéréoisomères S alors que la stéréospécificité d'action des monooxygénases est variable.

## Acides gras polyinsaturés d'intérêt nutritionnel

Ces acides gras polyinsaturés (AGPI), possédant au moins une structure 1,4-cis,cis-pentadiène, sont potentiellement substrats d'une lipoxygénase. Certains possèdent une analogie structurale avec l'AA qui leur permet d'être transformés eux-mêmes en prostanoides. La plupart de ces AGPI sont en mesure d'interférer avec la cascade de l'AA à des niveaux divers (phospholipases, oxygénases, voire action des produits oxygénés).

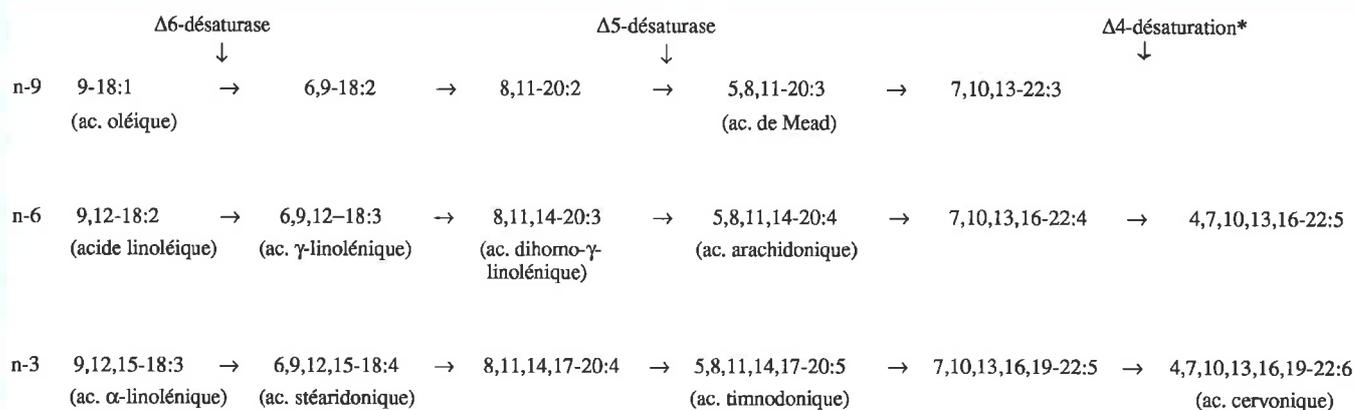
Deux familles d'AGPI sont particulièrement importantes en raison de leur caractère d'essentialité chez les animaux, c'est-à-dire que le précurseur de chacune des deux familles ne peut être biosynthétisé, mais doit être apporté par l'alimentation. Ces deux précurseurs sont l'acide linoléique (ac. 9,12-octadécadiénoïque ou 9,12-18:2) et l'acide linoléique (ac. 9,12,15-octadécatriénoïque ou 9,12,15-18:3). Les plantes sont capables de les fabriquer à partir d'un acide gras saturé largement répandu : l'acide stéarique (ac. octadécanoïque ou 18:0), par création d'insaturations séparées d'un groupement méthylénique (figure 6). Les enzymes responsables de leur formation sont des désaturases spécifiques, la première ou  $\Delta^9$  désaturase conduit à l'acide oléique (ac. 9 octadécénoïque ou 9-18:1), que les animaux peuvent également fabriquer. Seuls les végétaux sont capables de créer des insaturations entre cette première double liaison et le méthyle terminal. Ainsi deux désaturases agissent successivement : la  $\Delta^{12}$  et la  $\Delta^{15}$  désaturases, donnant naissance respectivement aux acides linoléique (9,12-18:2) et linoléique (9,12,15-18:3). Ces acides gras sont abondants sous forme estérifiée dans les triglycérides (huiles) de tournesol, maïs, carthame (9,12-18:2), colza et soja (9,12,15-18:3). Quelques rares plantes désaturent ces précurseurs grâce à une enzyme commune aux animaux : la  $\Delta^6$  désaturase, conduisant respectivement à l'acide gamma-linolénique (6,9,12-18:3) dans les graines de bourrache et d'onagre, et à l'acide stéaridonique (6,9,12,15-18:4) dans le cassis (la figure 6 résume ces voies de désaturations chez les plantes). Les acides gras plus longs sont rares chez les plantes et de ce fait aucun prostanoides n'a été décrit. Chez les animaux par contre, les AGPI les plus fréquents sont des produits d'élongation et de désaturation, souvent alternées (figure 7), sans interconversion entre les

produits issus de l'acide linoléique et ceux issus de l'acide linoléique. Par commodité, les nutritionnistes distinguent ces deux familles en leur donnant le nom correspondant à la position de la double liaison la plus proche du méthyle terminal. Ainsi l'acide linoléique ou 9,12-18:2 sera appelé : 18:2n-6 et l'acide linoléique ou 9,12,15-18:3 : 18:3n-3. Au sein de la famille n-6, le représentant majeur est l'acide arachidonique (AA ou 20:4n-6), acide gras le plus répandu des cellules animales. Dans la famille n-3, l'élément terminal d'interconversion est majoritaire dans quelques tissus tels que les tissus nerveux et les cellules germinales, il s'agit de l'acide docosahexaénoïque (22:6n-3), parfois appelé acide cervonique pour sa localisation préférentielle au niveau du cerveau.

Dans l'ensemble des AGPI des familles n-6 et n-3, quelques acides gras entrent en compétition avec l'AA au niveau de son estérification dans les phospholipides membranaires. Ce sont, comme attendu, les plus proches analogues structuraux et l'on peut citer dans un ordre décroissant de spécificité : 20:5n-3, 22:6n-3, 22:5n-6, 22:4n-6, 20:3n-6. Il semble que la capacité de ces AGPI d'entrer en compétition avec l'AA pour estérification dépend de la position de la double liaison la plus proche du carboxyle, la meilleure compétition étant obtenue avec le 20:5n-3 (5,8,11,14,17-20:5) qui ne diffère de l'AA que par une double liaison additionnelle en 17-18. Cette propriété explique l'engouement des nutritionnistes pour cet AGPI (souvent appelé EPA pour eicosapentaénoate) consommé en quantité importante dans les graisses de poisson.

En raison de la relative spécificité de substrat que montre la cyclooxygénase, seuls deux AGPI sont capables de fournir des prostanoides en plus de ceux issus de l'AA ; il s'agit du 20:3n-6 et du 20:5n-3. Le premier peut conduire entre autres à la PGE<sub>1</sub> qui est un puissant activateur de l'adénylyl cyclase cellulaire. Le second est particulièrement prisé pour sa capacité de conduire à des prostanoides inhibiteurs de l'agrégation plaquettaire comme la PGD<sub>3</sub> et la PGI<sub>3</sub> alors que le thromboxane A<sub>3</sub> est sans activité agrégante, à l'inverse du thromboxane A<sub>2</sub> issu de l'AA. Le métabolisme cyclooxygéné du 20:5n-3 inhibe de plus la formation de TxA<sub>2</sub>, ce qui fait du 20:5n-3 un candidat de choix pour minimiser la cascade de l'AA lorsque celle-ci est exacerbée comme il est décrit dans de nombreux états préthrombotiques. Quelques observations complémentaires ont mis en évidence que la cyclooxygénase se révèle capable d'oxygéner aussi deux homologues de l'AA. Il s'agit de l'acide 7,10,13,16-docosatétrénoïque (22:4n-6), appelé acide adrénique en raison de sa présence en quantité dans la glande surrénale, et de l'acide 4,7,10,13,16-docosapentaénoïque (22:5n-6) qui ne s'accumule que dans les situations de carence en acides gras de la famille n-3 ; tout se passe comme si le 22:5n-6 était synthétisé pour remplacer le 22:6n-3 là où il est indispensable (on notera, d'ailleurs, l'identité de leur configuration jusqu'au carbone 18). 22:4n-6 et 22:5n-6 sont transformés en dihomoprostanoides et l'activité biologique de deux dérivés du 22:4n-6 a été soulignée ; il s'agit de la dihomoprostacycline ou dihomopGI<sub>2</sub> et du dihomothromboxane A<sub>2</sub> qui partagent l'une et l'autre activité de la PGI<sub>2</sub> et du TxA<sub>2</sub> mais en étant moins actifs.

L'étude de la lipoxygénation des différents AGPI a donné lieu à publication de nombreux métabolites sans que l'activité biologique ou pharmacologique en ait toujours été déterminée.



\* La  $\Delta 4$ -désaturase n'a toujours été que soupçonnée. Selon des travaux récents de l'équipe de Sprecher, réalisés sur la biosynthèse du 22:6n-3 (acide cervonique, le 22:5n-3 (7,10,13,16,19-22:5) serait d'abord allongé en 24:5n-3 (9,12,15,18,21-24:5) qui serait désaturé par la  $\Delta 6$ -désaturase en 24:6n-3 (6,9,12,15,18,21-24:6), immédiatement transformé en acide cervonique (4,7,10,13,16,19-22:6) par  $\beta$ -oxydation.

Figure 7 - Schéma simplifié de la biogenèse des acides gras polyinsaturés chez les animaux.

Là encore, le 20:5n-3 apparaît comme le meilleur mimétique de l'AA. Il est substrat des trois lipoxygénases décrites ci-dessus et peut conduire aux leucotriènes B<sub>5</sub> d'une part et C<sub>5</sub>, D<sub>5</sub> et E<sub>5</sub> d'autre part. Les leucotriènes peptidiques LTC<sub>5</sub> et D<sub>5</sub> semblent avoir la même activité bronchoconstrictrice que les LTC<sub>4</sub> et D<sub>4</sub>, mais le LTB<sub>5</sub> est beaucoup moins chimiotactique que le LTB<sub>4</sub>. De plus le 20:5n-3 inhibe nettement la formation de LTB<sub>4</sub>. Ces observations font à nouveau du 20:5n-3 un candidat de choix pour moduler la cascade de l'AA, ici en diminuant la formation de substances pro-inflammatoires. Dans ce cadre là, il faut citer un AGPI d'une autre famille, la famille n-9 ; il s'agit de l'acide 5,8,11-icosatriénoïque (20:3n-9) qui est connu depuis longtemps comme le marqueur biochimique de la déficience en acide gras de la famille n-6. Dans ce cas, et parallèlement à ce qui a été décrit pour le 22:5n-6, le 20:3n-9 apparaît en quantités substantielles dans la déficience en 18:2n-6 et remplace l'AA dans les tissus animaux, au moins pour sa fonction structurale (on peut noter à nouveau l'identité de la configuration de l'AA et du 20:3n-9 jusqu'au carbone 13). Le 20:3n-9 est substrat de la 5-lipoxygénase et inhibe fortement la production de LTB<sub>4</sub> à partir d'AA. Aucune formation de LTB<sub>3</sub> n'a été observée alors que celle du LTA<sub>3</sub> est attestée par la production de LTC<sub>3</sub>. L'absence de double liaison en 14-15, la seule différence entre LTA<sub>3</sub> et LTA<sub>4</sub>, serait cruciale dans l'inhibition de la LTB synthétase. Le 20:3n-9 est aussi un excellent substrat de la 12-lipoxygénase, et le 12-OH-20:3 formé comme produit terminal a une activité sur les plaquettes sanguines qui mime celle de la PGE<sub>2</sub>, à savoir qu'elle potentialise leur agrégation à faible concentrations (< 0,5  $\mu$ M) et l'inhibe aux concentrations plus élevées. Plusieurs dérivés monohydroxylés ont été décrits à partir du 22:6n-3, notamment dans le cerveau, mais il apparaît difficile d'affirmer qu'ils sont issus d'une lipoxygénéation. Certaines données, basées sur une stéréospécificité discutable, suggèrent au contraire que ces dérivés pourraient provenir au moins partiellement d'une autooxydation préférentielle. Enfin, il faut citer quelques travaux portant sur l'acide linoléique (18:2n-6), le seul AGPI à

18 carbones présent en quantité dans les lipides cellulaires. Le 18:2n-6 apparaît comme un bon substrat de la 15-lipoxygénase animale ou n-6 lipoxygénase (même meilleur que ne l'est l'AA). Le produit terminal : le 13-hydroxy-18:2 (13-HODE) est doué de propriétés anti-adhésives intéressantes en ce qu'il pourrait inhiber l'adhésion des cellules sanguines à la paroi vasculaire et l'adhésion des cellules cancéreuses aux tissus sains.

Un dernier point à mentionner concerne la relation entre AGPI d'intérêt nutritionnel différents de l'AA et lipides complexes impliqués dans l'activation cellulaire. La biosynthèse de PAF par exemple semble plus ou moins fortement diminuée si le précurseur alkyle, acyle-glycérophosphocholine possède un radical acyle qui diffère de l'AA. Ceci a été clairement montré chez des animaux déficients en acides gras de la famille n-6 chez lesquels une grande part de l'AA est remplacé par le 20:3n-9. Ceci a été également observé, mais de manière moins nette, après un régime enrichi en huile de poisson où une part de l'AA est remplacé par le 20:5n-3. Tout se passe comme si la spécificité apparemment stricte de la phospholipase A2 cellulaire pour le radical AA se traduisait par une diminution substantielle de la formation du précurseur Lyso-PAF. L'action hydrolytique de la phospholipase C, qui conduit à la production généralement transitoire de diacylglycérols (ou d'une manière plus générale de diradylglycérols), n'apparaît pas dépendante de la nature du radical AGPI présent en position *sn-2*. L'effet de ces différents radicaux sur l'activité biologique des diradylglycérols, notamment leur action potentialisatrice des protéines kinases C, est par contre inconnu. Il en est de même des phosphatidates et il fait nul doute que cette question est pertinente.

## Conclusion

Ce survol de la pharmacobiochimie de l'AA et de certains autres AGPI d'intérêt nutritionnel fait apparaître leurs poten-

tialités pour la modulation fine des fonctions cellulaires. Beaucoup de métabolismes particuliers et d'activités de métabolites restent à préciser, en particulier si l'on prend en compte, comme ceci a été étudié pour l'AA, les nombreuses possibilités des cellules de populations différentes de s'échanger des intermédiaires métaboliques pour les modifier (métabolisme transcellulaire). Le champ des modulations s'accroît alors au gré des différences structurales entre AGPI précurseurs.

#### Pour en savoir plus

Needleman P., Turk J., Jakschik B.A., Morrison, A.R., Lefkowitz J.B. Arachidonic acid metabolism, *Ann. Rev. Biochem.*, **1986**, 55, p. 69-102.

Lagarde M., Metabolism of fatty acids by platelets and the functions of various metabolites in mediating platelet function, *Progr. Lipid Res.*, **1988**, 27, p. 135-152.

Lagarde, M., Gualde N., Rigaud M., Metabolic interactions between eicosanoids in blood and vascular cells, *Biochem. J.*, **1989**, 257, p. 313-320.

Smith W.L., The eicosanoids and their biochemical mechanisms of action, *Biochem. J.*, **1989**, 259, p. 315-324.

Lagarde M., Metabolism of n-3/n-6 fatty acids in blood and vascular cells, *Biochem. Soc. Trans.*, **1990**, 18, p. 770-772.

Lagarde M. Médiateurs lipidiques et nutrition, *Regard sur la Biochimie.*, **1992**, 2, p. 51-58.

# Spéciation et environnement ou l'histoire de l'œuf et de la poule

Olivier Donard\* chargé de recherche au CNRS

**« En 1993, le Prix de la division Chimie analytique de la SFC a été attribué à Monsieur Olivier Donard pour ses remarquables travaux sur la spéciation appliquée à la lutte pour la sauvegarde de l'environnement. La chimie ne se compose pas seulement de réactions ou de composés chimiques, mais il faut lui donner une dimension humaine ; c'est pourquoi, nous avons demandé au jeune lauréat de se présenter et de nous faire part de ses préoccupations. Nous invitons les analystes à nous faire part de leurs réflexions sur les idées exprimées dans cet article ».**

Jacques Goupy  
Président de la division Chimie analytique

Il y a quelques années encore, l'impact et l'importance de la chimie analytique étaient encore mal perçus dans le domaine des sciences de l'environnement. Ces dernières étaient et sont d'ailleurs toujours mal définies en France. Enfin, il y avait une certaine antinomie à vouloir rapprocher la chimie analytique et l'environnement du domaine des activités industrielles.

Mon parcours scientifique m'a permis de tisser des liens étroits entre ces différents secteurs de recherche. Tout n'a toujours été basé que sur une interrogation permanente, la rigueur analytique et le refus de la facilité. Le moteur essentiel de ma démarche scientifique repose très certainement sur la curiosité en tout premier lieu, le besoin de comprendre, d'expliquer et de réduire le degré

d'incertitude dans le domaine de l'environnement tout particulièrement.

Ma formation de base ne me destinait certainement pas à la chimie analytique. Après des études en sciences de la terre, géochimie et océanographie, mes premiers travaux sur le comportement du mercure et du cadmium dans l'estuaire de Gironde, dans le cadre de ma thèse, m'ont laissé un goût amer de domaine incompris. La mesure géochimique globale (par détermination en spectrométrie d'absorption atomique) ne signifiait pas grand chose si ce n'est qu'elle fournissait une information quantitative sur la concentration de l'élément, ne permettant d'émettre que de vagues hypothèses sur les mécanismes mis en jeu dans l'environnement. Les méthodes traditionnelles de spectrométrie atomique, ne fournissant aucune information sur la forme chimique de l'élément dans son milieu, montraient très clairement leurs limites. Pour mieux comprendre, il était nécessaire de développer de nouveaux outils.

S'il l'on veut faire une analogie entre les progrès qu'il faut attendre sur l'évolution des connaissances concernant le cycle des métaux dans l'environnement par rapport au formidable essor des sciences biologiques, il faut avoir à l'esprit l'image du biologiste qui étudiait

avec la loupe binoculaire et songer aux progrès des connaissances qu'a amené l'utilisation de la microscopie électronique. Et bien, dans le domaine des métaux traces, il reste encore à inventer nos «microscopes électroniques» pour obtenir une meilleure information et la replacer dans son contexte.

Lorsque l'on possède de nouveaux outils, l'information délivrée prend un sens particulier car on est alors les premiers à observer des faits originaux. Cette nouveauté de l'information procure une grande joie dans la mesure où le mot «recherche» prend ici toute sa plénitude. Toutefois, après la joie profonde, il faut rapidement remettre les pieds sur terre, s'habituer à l'information, vérifier qu'elle est réelle et reproductible, éliminer les artefacts analytiques potentiels et, enfin, la banaliser dans le contexte des connaissances établies. Il faut prendre le temps, oser prendre le temps de comprendre, d'attendre que les liens se mettent en place, que la logique entrevue devienne évidence. Il faut refuser cette précipitation actuelle de la publication qui ronge la communauté scientifique. Et puis, ne pas oublier de réfléchir sur le sens et la validité des chemins à suivre.

Étudiant à l'université de Bordeaux, je gagnais ma vie l'été en travaillant

\* Université de Bordeaux I, Laboratoire de photophysique et photochimie moléculaire, URA CNRS 348, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex. Tél. : 56.84.63.07. Fax : 56.84.66.45.

Prix de la division Chimie analytique de la SFC

comme ostréiculteur sur le Bassin d'Arcachon. J'avais été embauché car j'étais plus efficace (et moins cher) que les machines automatiques à «détroquer» (décrocher) les petites larves d'huîtres des tuiles de captage. Mon patron de l'époque me demandait souvent ce qu'on pouvait apprendre à la faculté et m'a souvent encouragé à laisser tomber mes études pour faire un «vrai» métier. Plus tard, au cours de mon stage postdoctoral aux États-Unis, en travaillant pour l'US Environmental Protection Agency, j'ai pu mettre au point une méthode de détermination des composés organostanniques dans le milieu naturel. Je suis entré en contact avec l'Ifremer qui s'est intéressé à la technique et l'a mise en place en France pour réaliser la surveillance des milieux littoraux français, y compris sur le Bassin d'Arcachon.

Cette expérience a été mise à profit entre 1988 et 1989, lorsque j'ai réalisé, avec deux jeunes chercheurs, pour le ministère de l'Environnement hollandais, un important travail portant sur la contamination des environnements estuariens hollandais par les dérivés organostanniques et étudié le cycle biogéochimique de ces composés. Ces résultats ont servi de base pour la mise en place d'un texte de loi visant à réguler (comme en France) l'emploi des peintures antisalissures sur les bateaux dans les milieux côtiers hollandais. Simultanément à ces travaux sur l'environnement, des liens étroits se sont progressivement mis en place avec le secteur industriel. En effet, la société Perkin Elmer s'est la première intéressée aux développements et aux enjeux que représente ce domaine de l'analyse. D'autres sociétés nous ont ensuite rejoints, comme Prolabo, pour participer activement au soutien des recherches engagées. Ce partenariat est essentiel car il me semble impératif, vis-à-vis de la société, de conjuguer recherches fondamentale et appliquée. Ce binôme constitue un puissant moteur et le champ de développement offert par la chimie analytique ouvre ici des portes exceptionnelles.

La chimie analytique a considérablement évolué au cours des dernières décennies. Les importants progrès dans la compréhension de processus physico-chimiques et spectroscopiques

nouveaux, associés au développement de l'asservissement informatique, du traitement du signal ainsi que les progrès de la chimométrie ouvrent des horizons originaux. Ainsi, la chimie analytique moderne va associer une succession de processus physico-chimiques et spectroscopiques, qu'il va falloir connaître, maîtriser et intégrer de façon à obtenir des résultats reproductibles. Il en va de l'enjeu de la qualité et de la nouveauté des recherches dans de nombreuses disciplines scientifiques.

Lavoisier avait placé très tôt la chimie analytique au centre du processus d'acquisition des connaissances. Il est intéressant de retranscrire ici quelques phrases issues de son discours préliminaire du *Traité Élémentaire de Chimie* publié en 1789 : «*Dans notre première enfance nos idées viennent de nos besoins ; la sensation de nos besoins fait naître l'idée des objets propres à les satisfaire, et insensiblement par une suite de sensations, d'observations et d'analyses, il se forme une génération successive d'idées toutes liées les unes aux autres, dont un observateur attentif peut même jusqu'à un certain point, retrouver le fil et l'enchaînement, et qui constitue l'ensemble que nous savons*».

Étrange modernité de ces propos qui s'appliquent tout à fait de nos jours au rôle du chimiste analyticien. Au delà des nécessaires et fondamentales contraintes de précision, justesse, reproductibilité et répétabilité de la mesure (fondement de toute information de qualité, car une analyse représente une information), c'est tout aussi le domaine de la pluridisciplinarité qui est à l'heure du rendez-vous de la chimie analytique.

Souvent, l'analyste est le premier à être informé d'un fait nouveau au vu des résultats qu'il a produits. Il est essentiel pour la qualité et la véracité de ses mesures que l'analyste soit parfaitement au fait de la nature des informations qu'il est susceptible de générer. Très souvent, les résultats nouveaux entraînent de nouvelles questions dont les réponses passent par la mise au point de nouveaux instruments plus fins. Dans cette boucle, chimie analytique et savoir sont alors étroitement imbriqués. C'est cette histoire de *l'œuf et la poule*, cette boucle motrice, basée au prime abord sur la curiosité, qui m'a poussé à développer de nouveaux outils afin d'améliorer les

connaissances sur le devenir et l'impact des métaux traces dans l'environnement.

Parmi les différents secteurs en développement dans le large éventail offert par la chimie analytique, celui de la détermination des métaux traces et des connaissances qui y sont associées mérite une attention toute particulière. On peut en effet considérer que, contrairement à d'autres secteurs comme celui de la détermination des contaminants organiques, le domaine de l'analyse des métaux traces stagne depuis longtemps. Il ne viendrait à l'idée de personne de vouloir faire la détermination des pesticides dans l'environnement par la mesure du phosphore total. Cela semble évidemment absurde, mais c'est de fait ce qui se pratique couramment dans le domaine de la connaissance des métaux traces dans l'environnement. Il est pourtant connu depuis longtemps que ce sont les formes chimiques des métaux qui jouent un rôle actif dans l'environnement, qu'elles conditionnent leur devenir et leur impact sur le milieu. Si ces faits sont reconnus et acceptés par la plupart, il ne sont en général pas intégrés dans la vie quotidienne faute d'instrumentation adéquate. Cette idée n'est pas nouvelle et le concept de *spéciation*, en ce qui concerne la détermination des métaux, existe depuis longtemps. Toutefois, ce concept et son évolution reflètent bien la volonté de progression de la compréhension dans le domaine de l'analyse atomique.

*Spéciation* : ce terme a été longtemps imprécis dans sa définition terminologique, mais il retrace bien l'évolution de la pensée en rapport avec la volonté de compréhension concernant la détermination des métaux à l'état de traces dans les différents types de matrices. Actuellement, l'IUPAC en donne la définition suivante «la spéciation concerne l'ensemble des processus qui permettent d'obtenir l'information sur la forme chimique (atomique ou moléculaire) d'un analyte». Cet enjeu est essentiel mais particulièrement complexe dans le cas des métaux traces. Cette complexité est liée à différents facteurs parmi lesquels il faut mentionner la faible concentration des formes chimiques des métaux à l'état de traces dans leur matrice et notamment leur instabilité liée aux différentes cinétiques de transformation en fonction des conditions physico-



Olivier Donard dans son laboratoire devant le prototype instrumental développé et réalisé pour la détermination des formes chimiques des métaux (société Perkin Elmer).

chimiques du milieu. Au-delà de l'élaboration de différents protocoles analytiques plus ou moins complexes, c'est maintenant toute la chaîne analytique (prélèvement, stockage, traitement et détermination) qui a pour objet de répondre à la présence et à la connaissance de la forme chimique des métaux, et de leur dynamique et impact dans l'environnement.

Pour faire admettre une idée, un message, il faut qu'elle ou il soit simple et le répéter souvent. Après être entré au CNRS sur un projet portant sur la fluorescence moléculaire des substances humiques en milieu marin, j'ai choisi, après trois années, de me relancer sur le thème de recherche concernant la spéciation des métaux traces. Ce secteur représente en effet à mes yeux l'un des passages obligés des 20 prochaines années car il faut à la fois créer l'instrumentation et redécouvrir tous les aspects des cycles biogéochimiques des métaux et métalloïdes et leurs impacts toxicologiques à la lumière des nouvelles stratégies analytiques mises en place. Mais, la tâche est vaste et l'on peut être saisi d'une forme de vertige en observant l'étendue du chemin qu'il reste à parcourir. Il paraît intéressant de citer les conclusions d'une réunion de chercheurs sur l'environnement venant de différents pays comme

les États-Unis, la France et la Hongrie qui s'est tenue en septembre 1993 en Hongrie. Parmi les secteurs d'urgence à développer, en ce qui concerne la chimie de l'environnement et la chimie analytique, les études concernant la spéciation des métaux traces et leur rôle sur la connaissance figurent dans les toutes premières recommandations. Ainsi, je transcris ici les termes exacts car il reflètent bien les nécessités actuelles :

*«The analytical group selected five general areas of urgent and fundamental importance in environmental science. More selective methods for metal speciation aimed at understanding and predicting their dynamics, bioavailability, uptake, and translocation in biosystems. These methods are needed because most of the current data, which do not consider speciation, are inaccurate and give rise to faulty conclusions».*

C'est la voie que j'ai choisi de développer car on y trouve l'essence vraie de la recherche, la curiosité du résultat nouveau. Mais au-delà de cette motivation un peu égoïste, il y a là une nécessité fondamentale pour le renouveau et l'amélioration du domaine des connaissances en ce qui concerne le devenir et l'impact des métaux dans l'environnement. Il faut souligner que ces développements concernent tous les secteurs où la connaissance sur les métaux traces est importante. Ainsi, les domaines tels que l'industrie du traitement des eaux, l'agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique et, surtout, le domaine médical ont beaucoup à attendre des progrès à venir en ce qui concerne la spéciation des métaux à l'état de traces. On peut très certainement prendre le pari que dans un futur proche il paraîtra inopportun de parler des métaux traces sans considérer la nature de leurs formes chimiques.

Il reste donc à être lucide pour faire un choix réfléchi parmi les pistes de recherches qu'il faut choisir dans ce formidable dédale de faits nouveaux. Un fait reste tout de même certain, c'est que l'élaboration de ces connaissances ne pourra se faire que sur la base d'une chimie analytique innovante et rigoureuse.

Enfin, je voudrais profiter ici de l'occasion pour remercier formellement tous les étudiants qui me font confiance dans cette aventure ainsi que les sociétés Perkin Elmer, et Prolabo qui nous servent de lanterne, pour éclairer le chemin.

## LES SYSTÈMES MOLÉCULAIRES ORGANISÉS

Le numéro 2 de mars d'*Image de la Recherche*, une revue du CNRS, est consacré aux systèmes moléculaires organisés (SMO), de la matière au vivant. Les contributions sont regroupées dans quatre chapitres :

- Diversité structurale du SMO
- Vers la biologie : modèles et techniques.
- Quelques édifices moléculaires du vivant.
- Matériaux moléculaires.

Ce numéro de 268 pages a été réalisé par le département des Sciences chimiques (SC), avec la participation des départements Sciences de la vie (SDV) et Sciences physiques et mathématiques (SPM).

La conquête de la matière moléculaire est une œuvre de longue haleine, aux larges potentialités, depuis la recherche fondamentale jusqu'aux retombées pour la vie quotidienne. Après un colloque, tenu à Bordeaux à l'automne 1991, qui a permis de préciser des points forts de ce domaine en émergence, des groupements de recherche (GdR) regroupent des communautés scientifiques diverses :

- le GdR rhéophysique des colloïdes et suspensions vise à la compréhension des écoulements : effet d'un écoulement sur des systèmes modèles, études de structures en écoulement ;
- le GdR systèmes colloïdaux mixtes : à l'interface chimie-biologie, il vise l'étude des protéines membranaires basée sur les connaissances acquises dans le domaine des tensio-actifs ; à l'interface physique-chimie, il s'agit aussi de comprendre les diagrammes de phases induits par des hôtes ;
- le GdR interactions faibles : solutions et cristallogénèse de macromolécules biologiques vise une meilleure compréhension des processus physico-chimiques à l'œuvre pour la cristallogénèse des macromolécules biologiques ;



- le GdR métalloprotéines et analogues de synthèse a pour thème la structure et la réactivité des sites métalliques dans des métalloenzymes, en utilisant à la fois des protéines et des analogues de synthèse ; cette action possède un volet européen.

D'autres groupements de recherche sont en préparation :

- le GdR modélisation des assemblages moléculaires complexes. Responsable Jean Durup, création en 1994.
- le GdR électronique moléculaire, qui possède aussi un volet européen.

Une école d'été est prévue en 1994, sur le thème «assemblages moléculaires, formation, structure et dynamique». Elle devrait rassembler à Cargèse, pour une quinzaine de jours, 60 étudiants venant des trois disciplines, physique, chimie, biologie. L'idée est d'établir un langage commun, des références communes, à partir de savoirs différents mais qui portent sur des thèmes qui concernent les trois communautés.

- D'autres actions seront lancées (GdR, ateliers, soutien d'équipes...) dans le cadre des SMO ou dans celui du nouveau programme interface chimie-biologie en cours de mise en place.

Les perspectives scientifiques des SMO pour le long terme sont qualitativement et quantitativement considérables. Les retombées, en particulier vers le secteur industriel, déjà notables sur le court terme, peuvent stimuler les imaginations plus futuristes, qu'il s'agisse du conditionnement agro-alimentaire, des cosmétiques, des ciments, des peintures, des colles... Il en est de même du contrôle des propriétés de surface, qui conduisent vers les matériaux à haute

performance, ainsi que du génie des procédés.

**CNRS, département des Sciences chimiques, 3 rue Michel-Ange, 75794 Paris Cedex 16.**  
Tél. : (1) 44.96.40.00.

**Diffusion : Image de la Recherche, CNRS-Éditions, 20-22 rue Saint-Amand, 75015 Paris.**  
Tél. : (1) 45.33.16.00

## 10<sup>e</sup> SYMPOSIUM FRANCO-JAPONAIS DE CHIMIE FINE ET THÉRAPEUTIQUE

Le 10<sup>e</sup> Symposium de la Société Franco-Japonaise de Chimie Fine et Thérapeutique s'est tenu du 13 au 16 septembre 1993, au Bischenberg près de Strasbourg.

Trente-six Japonais et cinquante-trois Français dont (40 % de chercheurs industriels) ont participé à ce symposium de très haut niveau scientifique.

Les différents exposés ont traité de problèmes fondamentaux de chimie (nouvelles méthodes de synthèse basées sur l'utilisation des métaux de transition, synthèses totales de produits biologiquement actifs, problèmes de reconnaissance moléculaire), ou de biochimie (nouveaux marqueurs de cellules tumorales, mécanisme d'action de flavoenzymes, transport d'ions à l'aide de macrolides...). La pharmacologie a, cette fois encore, occupé une place importante, qu'il s'agisse de la recherche rationnelle d'inhibiteurs d'enzymes (aromatase, protéase du VIH, rénine, acétylcholine estérase), ou de l'étude des récepteurs (topologie, couplage aux protéines G, recherche systématique d'antagonistes).

Cette réunion, comme les

précédentes, a fortement contribué à renforcer les liens entre les laboratoires japonais et français.

Le prochain symposium aura lieu dans les environs de Tokyo, du 22 au 24 mai 1995.

## POLYMER SCIENCE IN GERMANY

Cette brochure d'information, en anglais et allemand, traite de l'enseignement et des sujets professionnels en chimie macromoléculaire ; elle donne les organisations nationales de chimie macromoléculaire et une liste d'adresses et de sujets de recherche des scientifiques dans les universités et instituts de recherche. Son but est d'informer sur la recherche polymère en Allemagne.

## ANIMAUX DE LABORATOIRE : 6<sup>e</sup> PRIX AMALTHÉE

Dans le cadre des actions qu'elle développe en faveur du respect dû aux animaux de laboratoire, l'OPAL (Œuvre pour l'Assistance aux Animaux de Laboratoire) a créé le prix Amalthée. Ce prix est placé sous la présidence d'honneur du professeur Alain Pompidou.

D'un montant de 6000 ECU, il est ouvert aux chercheurs d'expression française ou du continent européen, et sera décerné pour la sixième fois le 17 janvier 1995. Le jury sera présidé par le docteur Jean-Louis Guenet, chef de service à l'Institut Pasteur.

Le prix Amalthée est destiné à encourager la recherche soit de méthodes alternatives ou complémentaires fiables permettant de diminuer le recours à l'animal de laboratoire, soit de techniques améliorant les conditions d'expérimentation ou préservant l'éthologie de l'animal de laboratoire.

Les dossiers de candidatures devront parvenir avant le 15 septembre 1994.

**OPAL, Secrétariat du prix, BP 14, 75261 Paris cedex 6. Tél. : (1) 43.06.63.27.**

## Le langage chimique à la recherche de l'élément chimique

Ce mémoire est né d'une innocente interrogation que se firent un jour, déjà lointain, des collègues didacticiens qui, au cours de leurs recherches, se heurtaient à la définition de l'élément chimique. Ils ne trouvaient ni dans les écrits – encyclopédies, dictionnaires, manuels – ni dans les esprits soumis à leurs enquêtes, une réponse qui les satisfasse.

De réflexions en réflexions est né ce texte en trois parties justifié par le constat suivant :

En 1994, l'élément chimique n'a pas de définition satisfaisante. Preuve en est les publications et recherches didactiques récentes (2<sup>e</sup> partie).

Revoir quelques millénaires de son histoire (1<sup>re</sup> partie), constater dans les écrits et dans les esprits son statut actuel (2<sup>e</sup> partie) permet d'analyser cette étrange situation (3<sup>e</sup> partie).

### Éclairages historiques sur l'élément

Bernadette Bensaude-Vincent \* *maître de conférences*

Qui parle d'élément sait bien ce qu'il veut dire. C'est, en apparence, une notion primitive, élémentaire, aussi vieille que la science, presque immobile à travers les siècles. Et pourtant cette évidence est un piège. Que de travail et d'expériences, de disputes et de tourments à son sujet ! Un survol historique, même rapide, s'il s'interdit de chercher dans le passé des anticipations de nos modernes conceptions, peut révéler la complexité et la multiplicité des strates de signification du concept d'élément chimique.

#### Principe primitif

Le problème qu'affrontent les premiers physiciens ioniens est celui de la genèse du monde, du «cosmos», à partir

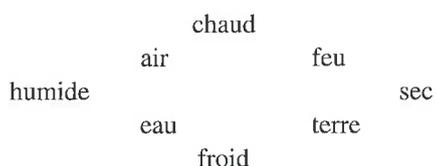
du chaos. La réponse de Thalès de Milet au VI<sup>e</sup> siècle avant J.-C. est bien connue : au commencement était l'eau. L'océan primitif engendre, par un processus physique, la terre, l'air et le feu et toutes les substances qui forment l'univers. Ce que nous traduisons par le mot d'origine latine «élément» est donc principe originaire («arché») plus qu'unité de composition de la matière. Pour Héraclite d'Éphèse, toute chose vient du feu mais, dans les deux cas, le principe originaire est unique. C'est Empédocle d'Agrigente (490-435 avant J.-C.) qui a brisé l'unité primordiale, qui a osé penser l'élémentaire au pluriel. De un à quatre éléments, la nature du questionnement est changée. La terre, l'air, l'eau et le feu sont les «racines de toutes choses» (rhizomata). Ce ne sont pas vraiment les réalités concrètes que nous connaissons, mais plutôt des puissances divines qui s'unissent sous l'emprise de l'Amour et se séparent sous le régime de la Haine. Ainsi la

fonction des éléments, impérissables, éternels, est avant tout de garantir la permanence dans le changement et l'unité dans la variété. Empédocle explique cela métaphoriquement en comparant les quatre éléments aux couleurs que les peintres mêlent harmonieusement pour composer les tableaux les plus variés, suivant qu'ils prennent plus ou moins de chaque couleur. Ainsi le monde est-il un mélange d'éléments en proportions diverses.

#### Supports de qualités

Au IV<sup>e</sup> siècle, Aristote (384-322 avant J.-C.) reprend la doctrine des quatre éléments contre les doctrines atomistes, et c'est à travers son œuvre qu'elle est passée à la postérité. Les quatre éléments sont pour lui des véhicules de qualités sensibles : la terre est le principe qui associe le froid et le sec ; l'air associe le chaud et l'humide ; l'eau le froid et l'humide et le feu le chaud et le sec.

\* Université Paris X Nanterre, 200, avenue de la République, 92000 Nanterre.  
Tél. : (1) 40.97.75.17 Fax : (1) 40.97.75.14.



On voit donc que les quatre éléments s'inscrivent dans une physique attentive aux qualités qui pour penser les mixtes privilégie le continu, le qualitatif. Par contraste, les doctrines atomistes rivales forgent un monde discontinu où des particules de matière homogène, uniforme, s'agrègent en vertu de leurs formes et mouvements.

Or – chose remarquable – la doctrine des quatre éléments est toujours enseignée au XVIIIe siècle et ne sera vraiment détrônée que par Lavoisier. Aussi a-t-on pu facilement croire que les chimistes balbutiaient dans les ténèbres jusqu'à ce que Lavoisier vienne fonder la chimie moderne. Ce découpage majestueux de l'histoire en périodes préscientifique et

scientifique occulte une évolution beaucoup plus complexe.

Déjà les alchimistes ont profondément modifié la notion d'élément. A la suite de Paracelse (1493-1541), ils admettent trois principes – Soufre, Sel et Mercure –, principes qui n'ont rien de commun avec les substances matérielles du même nom. Ce ne sont pas des réalités sensibles, ni des constituants matériels, ni des espèces chimiques stables, isolables, mais des agents de réaction : le soufre est responsable des combustions, le mercure est l'élément actif et le sel le principe passif de solidité. Ces trois principes n'éclipsent pas mais cohabitent avec la doctrine des quatre éléments.

### De l'élément au corps simple

Le mécanisme triomphant au XVIIIe siècle a beaucoup discrédité ces notions d'éléments. Dans son ouvrage célèbre paru en 1661, *The Sceptical Chymist*

Robert Boyle jette le doute sur toutes les doctrines de trois, quatre ou cinq éléments et suggère plutôt une explication de la matière en termes de corpuscules et d'agrégats. Quant à l'élément-principe, il change peu à peu d'attribution. Tandis que les chimistes diversifient les techniques d'analyse et les tests d'identification, Boyle, Etienne de Claves et Nicolas Lemery proposent, dès le XVIIIe siècle, de définir l'élément par rapport aux opérations de décomposition. Étienne de Claves l'explique :

«L'élément est un corps simple qui entre dans la mixtion des corps composés et auxquels ils se peuvent finalement résoudre». Cité par H. Metzger, p. 52-53.

Et le *Cours de Chymie* de Nicolas Lemery diffuse largement cette nouvelle conception :

«Le nom de «principe» en chimie ne doit pas être pris tout à fait dans une signification exacte ; car

les substances à qui l'on a donné ce nom ne sont principes qu'à notre égard et qu'en tant que nous ne pouvons pas aller plus avant dans la division des corps, mais on comprend bien que ces principes sont encore divisibles en une infinité de parties, qui pourraient à plus juste titre être appelées principes». Cité par Pierre Duhem, p. 26.

L'idée qui s'impose en toute netteté, et se répand au XVIIIe siècle est celle de la relativité des éléments. Leur simplicité n'est pas celle des constituants universels et ultimes de la matière, mais plutôt celle qui correspond aux unités matérielles mises à jour dans les opérations chimiques de décomposition. Au nom de quoi P.J. Macquer peut encore défendre en 1778 la doctrine des quatre éléments dans l'article «principes» de la 2e édition de son *Dictionnaire de Chymie* car dit-il :

«De quelque manière qu'on décompose les corps, on n'en peut jamais retirer que ces substances (c'est-à-dire : la terre, l'air, l'eau et le feu) : elles sont le dernier terme de l'analyse chimique. Comme nous manquons de moyens pour les décomposer elles-mêmes ultérieurement, nous les regardons comme des substances simples, quoique peut-être elles ne le soient pas ; et on les nomme pour cette raison «principes primitifs ou éléments».

Produit du dernier degré de décomposition, le principe est-il pour autant une réalité concrète isolable ? Non dans le cas du feu ou «phlogistique», qui depuis E.G. Stahl est le principe de la combustion et de la calcination des métaux. Macquer distingue donc le «feu-principe», qui est toujours combiné, et rend compte de plusieurs réactions et propriétés, du «feu-élément» qui existe à l'état libre actif.

Mais le phlogistique, principe toujours invisible et caché, trouve un semblant de réalité concrète avec les débuts de la chimie pneumatique dans les années 1770. La découverte des gaz constituants de l'air est alors interprétée dans le cadre de la doctrine régnante de Stahl. On nomme «air phlogistiqué» ce que nous appelons «azote» et «air déphlogistiqué» le futur oxygène. Quand au futur hydrogène, alors connu comme «gaz inflammable», on l'identifie au phlogistique. On voit donc que la redéfinition de l'élément comme corps-simple n'a pas suffi à renverser la doctrine antique des quatre éléments.

Prédiction d'éléments par Mendeleev, 1871.  
(Van Spronsen J.W. (The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years, Elsevier Amsterdam, 1969).

	Predictions	Déterminations
m. atom.	Eka*-aluminium	Gallium**
m. spéc.	68	69,9
vol. atom.	6,0	5,96
	11,5	11,7
m. atom.	Eka-bore	Scandium***
oxyde	44	43,79
m. spéc.	Eb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
sulfate	3,5	3,864
bisulfate et alun non isomorphes	Eb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
m. atom.	Eka-silicium Es	Germanium****
m. spéc.	72	72,3
vol. atom.	5,5	5,469
oxyde	13	13,2
oxyde, m. spéc.	EsO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
chlorure	4,7	4,703
t-ébull.chlorure	EsCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>
densité chlorure	<100°	86°
fluorure	1,9	1,887
non gazeux	EsF <sub>4</sub>	GeF <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O
éthylate		solide blanc
t.ébull.éthylate	EsAe <sub>4</sub>	Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub>
m. spé.éthylate	160°	160°
	0,96	un peu <1

\* Eka :préfixe Sanskrit pour le numéro 1.

\*\*découvert en 1875 par Lecoq de Boisbaudran.

\*\*\*découvert en 1879 par Nilson.

\*\*\*\*découvert en 1886 par Winkler.

### **Le corps simple inscrit dans une chimie de l'analyse**

En même temps que le phlogistique vont succomber les quatre éléments. Mais la doctrine multiséculaire n'est pas tombée en un jour, après une expérience cruciale. Quinze années d'expériences méthodiques, systématiques, et pas seulement sur le feu, ont été requises. En 1772, Lavoisier porte un premier coup au phlogistique en démontrant par des pesées précises lors d'une expérience de calcination d'un métal dans un vaisseau, que l'augmentation de poids du métal calciné se fait au détriment d'une partie de l'air contenu dans la cloche de verre. En 1777, il démontre le rôle de l'oxygène dans la combustion, et six ans après il proclame enfin que *«le phlogistique est un être hypothétique, une supposition gratuite»*. Avant de se décider à renverser la doctrine de Stahl, Lavoisier a, en outre, déterminé en 1785 la composition exacte de l'air atmosphérique et réalisé une spectaculaire expérience de décomposition et recombinaison de l'eau. Alors seulement Lavoisier est en mesure de réorganiser toute la chimie autour des notions de corps simple et composé. La réforme de la nomenclature chimique établie en 1787 marque un pas essentiel, et le *Traité élémentaire de Chimie* consacre la redéfinition de l'élément comme corps simple amorcée depuis plus d'un siècle :

*«Si... nous attachons au nom d'éléments ou de principes des corps l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse, toutes les substances que nous n'avons encore pu décomposer par aucun moyen, sont pour nous des éléments ; non pas que nous puissions assurer que ces corps, que nous regardons comme simples, ne soient eux-mêmes composés d'un plus grand nombre de principes, mais puisque nous n'avons aucun moyen des les séparer, ils agissent à notre égard à la manière de corps simples et nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fourni la preuve»*. (Œuvres, t.1, p.7.

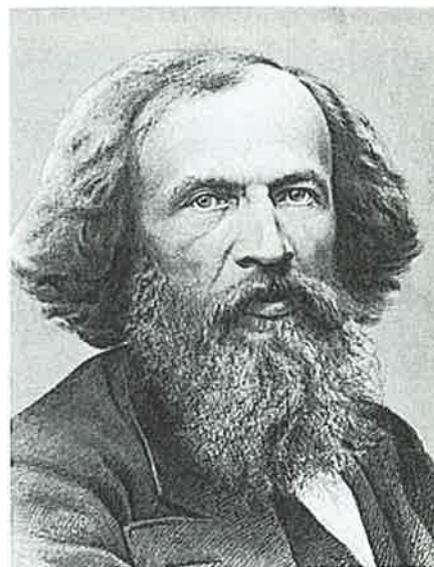
L'importance de Lavoisier tient à ce qu'il inscrit le concept dans le cadre d'un nouveau programme chimique. L'élément-corps simple devient un concept de base parce que Lavoisier définit la chimie comme science de

l'analyse : elle *«marche vers son but et vers sa perfection en divisant, subdivisant et resubdivisant encore»* (ibid. p. 137). Dès lors que la chimie se recentre sur les opérations analytiques au laboratoire, délaissant les questions d'occurrence et d'origine des substances réparties dans les trois règnes de la nature, minéral, végétal et animal, l'idée de principes constituants universels des corps devenait caduque.

Cela n'implique pas une rupture absolue avec le passé. Lavoisier conserve quelques vieux principes. Il a chassé le phlogistique, mais il compte le calorique parmi les éléments et lui prête un rôle central puisque c'est sa présence qui détermine l'état physique - solide, liquide ou gazeux - des corps. A l'oxygène, Lavoisier fait jouer le rôle d'un véritable principe, porteur d'une propriété, l'acidité. Enfin, Lavoisier maintient subrepticement une distinction entre l'élément-corps simple et l'élément-principe. La première classe de son tableau des corps simples s'intitule : *«Substances qui appartiennent aux trois règnes et qu'on peut regarder comme les éléments des corps»*. Et une note *«Sur la nature des éléments»* dans un projet de seconde édition du traité précise que toutes les substances n'ont pas droit au titre d'élément, car *«il faut encore qu'elle soit abondamment répandue dans la nature»*.

### **La quête d'un élément originaire**

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, le programme lavoisien d'analyses répétées fonctionne à plein, stimulé par un nouvel instrument, la pile de Volta, qui permet d'isoler par électrolyse des dizaines de corps simples. On pourrait donc s'attendre à voir rapidement disparaître toute trace des anciens principes. Elle subsiste néanmoins à l'horizon de la chimie. Les progrès de la chimie analytique réactivent en un sens la figure archaïque de l'élément. Plus l'analyse multiplie le nombre des corps simples - on passe d'une trentaine à l'époque de Lavoisier à la cinquantaine dans les années 1830 - plus on cherche l'élément unique d'où dériverait la multiplicité indéfinie des corps simples. D'après un savant anglais, Prout, la matière première originaire serait l'hydrogène. Le succès de cette hypothèse, formulée dès 1810, est



Dimitri Ivanovitch Mendeleev (1834-1907). Van Spronser J.W. (The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years, Elsevier Amsterdam, 1969).

fortement encouragé par le système des poids atomiques de Dalton qui attribue la valeur 1 à l'hydrogène. Comme, au début du XIX<sup>e</sup> siècle, un grand nombre de poids atomiques étaient des nombres entiers, on pouvait y voir une preuve que tous les corps simples étaient formés à partir de l'hydrogène. Les décimales introduites par la suite n'ont pas freiné la quête de l'élément originaire : on a simplement décrété qu'il devait s'agir d'un élément inconnu de poids atomique égal à un demi ou un quart de celui de l'hydrogène. Plusieurs classifications des éléments sur la base du poids atomique ont été esquissées qui interprétaient les analogies chimiques comme des liens de parenté, et visaient à dresser une sorte d'arbre généalogique de la matière.

Pour comprendre la fortune d'une telle hypothèse, malgré les consignes de prudence positiviste qui règnent dans la chimie du XIX<sup>e</sup> siècle, il faut souligner qu'elle n'est pas tout à fait étrangère à la logique du système lavoisien : d'une part, il invite à pousser toujours plus loin l'analyse, à chercher du toujours plus simple ; d'autre part, en installant l'ambiguïté entre les notions d'élément et de corps simple, il laisse toute latitude pour chercher par delà les multiples corps simples un élément ultime et unique.

### **L'élément distinct du corps simple**

Bien qu'elle paraisse facile, presque évidente quand on songe au carbone qui

Système de Mendeleev (1879). Van Spronser J.W. (The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years, Elsevier Amsterdam, 1969).

Eléments pairs										Eléments types						
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
K	Ca	-	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	-	As	Se	Br
Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	-	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Cs	Ba	La	Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	Er	Di(?)	Ta	W	-	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	-	-
-	-	-	Th	-	U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

se présente sous forme de charbon, de graphite ou de diamant, la distinction entre élément et corps simple n'est pas immédiate. Elle passe par une autre distinction entre atome et molécule qui, elle-même, engage l'adhésion à une théorie atomique, durement controversée vers 1850. La distinction entre atome et molécule, impliquée dans la loi d'Avogadro, est longtemps rejetée par les chimistes, mais vers le milieu du siècle elle devient indispensable pour écrire des formules structurales en chimie organique. A l'initiative de Kekulé, un premier congrès international de chimie s'est réuni à Karlsruhe en 1860 pour débattre de cette question, et une majorité de chimistes décide d'adopter une distinction ainsi que les poids atomiques déterminés d'après la loi d'Avogadro.

Mendeleev, qui était de ceux-là, énonce la loi périodique neuf ans plus tard, et commence le mémoire où il publie sa découverte en ces termes :

«De même que jusqu'à Laurent et Gerhardt, on a employé les mots «molécule», «atome», «équivalent», les uns pour les autres indistinctement, de même aujourd'hui on confond souvent les expressions de «corps simple» et d'«élément». Chacune d'elles a cependant un sens bien distinct et qu'il importe de préciser pour éviter les confusions dans les termes de la philosophie chimique. Un corps simple est quelque chose de matériel, métal ou métalloïde, doué de propriétés physiques, et capable de réactions chimiques. A l'expression de «corps simple» correspond l'idée de

«molécule» (...). Il faut réserver au contraire le nom d'éléments pour caractériser les particules matérielles qui forment les corps simples et composés et qui déterminent la manière dont ils se comportent au point de vue physique et chimique. Le mot «élément» appelle l'idée d'atome». (Mendeleev, *Le Moniteur scientifique*, mars 1879, 21, p. 693).

Pourquoi Mendeleev accorde-t-il priorité à ces définitions ? Pourquoi répète-t-il à chaque occasion que le congrès de Karlsruhe fut une étape décisive dans la construction du système périodique ? Mendeleev entend classer des éléments et non des corps simples, comme le précise l'énoncé de la fameuse loi périodique :

«Les propriétés des corps simples et composés dépendent d'une fonction périodique des poids atomiques des éléments pour la seule raison que ces propriétés sont elles-mêmes les propriétés des éléments dont ces corps dérivent». (Mendeleev, *Principes de Chimie*, t.2, p. 351).

La distinction entre élément et corps simple commande, en fait, toute la recherche de Mendeleev et révèle un programme différent de celui de Lavoisier. Au lieu de définir la chimie par l'analyse, Mendeleev lui assigne pour but : «d'approfondir les rapports entre la composition, les réactions et les qualités des corps simples et composés, d'une part, et les qualités intrinsèques des éléments qui y sont contenus, d'autre part, pour pouvoir déduire du caractère déjà connu d'un élément toutes les propriétés de ses combinai-

sons». (*Le Moniteur Scientifique*, 21 mars 1879, p. 69).

L'axe directeur de la théorie chimique n'est donc plus le va-et-vient entre corps simple et composé, mais la distinction entre la réalité concrète des corps simples et composés, d'un côté, et la réalité abstraite invisible mais causale des éléments, identifiés par leur poids atomique. Ce déplacement conditionne la classification périodique. Il a fallu dépasser le terrain strictement expérimental et faire un pas dans l'abstraction pour classer des éléments encore inconnus. Car seul un élément est, au sens strict, prévisible ; les corps simples n'existent, par définition, qu'une fois isolés au terme d'une analyse. Et la classification périodique, une fois construite, parachève ce déplacement car Mendeleev tente de systématiser toute la chimie autour de la loi périodique, d'expliquer et de prévoir toutes les propriétés et toutes les combinaisons possibles. Enfin, Mendeleev condamne toute recherche de l'élément originaire et combat avec amertume, rage, acharnement, tous ceux qui exploitent son tableau périodique pour étayer l'hypothèse de Prout. Car les éléments sont, pour lui, d'authentiques individus, irréductibles et intransmutables.

«Kant pensait qu'il existe dans l'Univers deux objets qui provoquent l'admiration et la vénération des hommes : la loi morale au dedans et le ciel stellaire au-dessus de nous. En approfondissant la nature des éléments et la loi périodique, il faut ajouter un troisième objet : la nature des individus élémentaires partout autour de nous,

*attendu que, sans ces individus, nous ne pourrions pas nous faire une idée du ciel stellaire et que la notion d'atomes révèle à la fois la singularité des individualités, la répétition infinie des individus et leur sujétion à l'ordre harmonique de la nature*». (Faraday Lecture, *Le Moniteur scientifique*, 1889, p. 895).

Cette conviction est une sorte de «credo» qui guide Mendeleev pendant toute la patiente élaboration du tableau périodique et sort renforcé par le résultat obtenu. Sans préjuger des possibilités ultérieures de division ou de transmutation, les éléments chimiques apparaissent comme des individus définis par leur place dans un système. En assignant une case unique à chaque élément, le tableau de Mendeleev redéfinit l'individualité des éléments chimiques, en termes d'unité d'échange ou de combinaisons, maille d'un réseau de relations matérielles.

### Une notion éclatée

Fort de sa foi en l'individualité des éléments, Mendeleev a refusé jusqu'à la fin de sa vie d'admettre leur transmutation dans les phénomènes radioactifs. Il soupçonne dans la découverte du radium et celle des électrons une sorte d'égarement, de retour à l'alchimie. Mendeleev tente de sauver l'individualité en péril en imaginant une explication de la radioactivité à partir de mouvements d'éther et, poussant jusqu'aux limites la puissance heuristique de son système, il conçoit l'éther comme un élément chimique très léger, très inerte, et lui assigne une place dans le tableau, au-dessus du groupe 0, dans la colonne des gaz rares.

Chacun sait que le système périodique a survécu bien que l'individualité de l'élément soit brisée. Du côté des physiciens, la quête des éléments ultimes et primitifs est repartie de plus belle et l'élémentaire se dit des particules ultimes recherchées, à grand frais. Mais, du côté des chimistes, qu'est devenu l'élément ? Dans les années 1920, à l'heure des grands débats sur la structure de l'atome, les professeurs de chimie chargés de rédiger des manuels sont en plein désarroi. Les définitions de l'élément varient d'un ouvrage à l'autre et parfois d'une page à l'autre. La solution la plus courante consiste à conserver le concept d'élément individuel au prix d'une restriction, plaçant les transmutations radioactives à l'écart de la chimie. L'élément est alors défini comme ce qui est indécomposable ou non transformable par les moyens chimiques ordinaires. Georges Urbain, au contraire, interprétant la radioactivité provoquée comme un processus analytique dans lequel l'hydrogène est le terme ultime de décomposition de l'azote ou du phosphore, déclare périmée la notion de corps simple, mais il proclame l'actualité d'un concept très abstrait d'élément :

*«Ce quelque chose de commun à un corps simple et à toutes ses combinaisons présente un caractère nettement mystérieux. Cependant son existence nous semble indiscutable encore qu'il n'y ait positivement là qu'une vue de l'esprit. C'est ce que j'appellerai provisoirement un élément*». (*Les notions fondamentales d'élément chimique et d'atome*, 1925, p. 9).

Définition provisoire, en effet, car dans les années 1920 la définition des

concepts de base n'est plus l'affaire d'un individu, si influent soit-il, mais d'un collectif représentant la communauté chimique internationale au sein de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). En 1923, la commission chargée de définir l'élément, passant outre les réticences de son président Georges Urbain à l'égard de la théorie atomique, adopte une définition de l'élément comme un ensemble d'atomes de même numéro atomique. Ainsi l'individualité chimique se trouve redéfinie comme le système périodique, ordonné non plus sur le poids atomique mais sur le numéro atomique. La référence à la structure de l'atome permet à la fois de surmonter la difficulté des isotopes et d'échapper à l'abstraction de «quelque chose de commun...». Mais permet-elle de faire l'économie des définitions plus anciennes ?

D'après ce rapide survol, on voit que l'histoire ne révèle en rien la marche triomphale d'un concept, qui sortirait bien formé d'une révolution, solidement rivé à l'expérience, oublieux de son passé métaphysique ou alchimique, pour être adopté à l'unanimité, comme concept fondamental de la chimie moderne. On observe certes, dans la longue durée, que la définition de l'élément change plusieurs fois, profondément. Étant donné la diversité des contextes théoriques où s'inscrivent les définitions successives de l'élément, celui-ci assume au fil de sa longue histoire des fonctions très variées : d'origine primordiale, de conservation des qualités, de limite à la décomposition, d'unité de combinaison.

# L'élément chimique dans les écrits et dans les esprits contemporains

Janine Thibault\* maître de conférences

Pierre Figuière\*\* professeur

Jean-Jacques Legendre\*\*\* professeur

Adolphe Pacault\*\*\*\* professeur

Andrée Tiberghien\*\*\*\*\* directeur de recherche

L'histoire montre que la notion d'élément chimique est liée à des approches très différentes : métaphysique, opératoire, particulière. Il n'est pas sans intérêt de chercher le sort fait à ce mot dans les écrits récents et dans l'enseignement. On a rassemblé, ci-dessous, quelques définitions données dans des livres et le résumé des résultats d'une enquête.

## Le mot «élément chimique» dans les traités, dictionnaires, encyclopédies

«Terme de chimie, corps simples, substance indécomposée et regardée provisoirement comme indécomposable... Il se dit aussi des composés qui forment une combinaison nouvelle. L'acide nitrique et la potasse sont les éléments du salpêtre». Littré, dictionnaire 1877, édition de 1966.

«One of a limited number of substances each of which is composed entirely of atoms having an invariant nuclear charge and none of which may be decomposed by ordinary chemical means...». *Britannica World Language dictionary*.

\* Université P. et M. Curie, Didactique de la chimie, bât. 72-73, 4, place Jussieu, 75252 Paris Tél. : (1) 44.27.30.17. Fax : (1) 44.27.25.02.

\*\* Université de Cergy-Pontoise, 49 av. des Jeunottes, BP 8428, 95806 Cergy-Pontoise Cedex. Tél. : 30.75.36.34. Fax : 34.24.94.87.

\*\*\* ENSCP, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris cedex 05. Tél. : (1) 44.27.67.28. Fax : (1) 43.25.79.75.

\*\*\*\* Centre de recherche Paul Pascal, av. A. Schweitzer, 33600 Pessac. Tél. : 56.84.56.64. Fax : 56.84.56.00.

\*\*\*\*\* École Nationale Supérieure, 46, allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07. Tél. : 72.72.85.37. Fax : 72.72.80.80.

«Corps simple considéré comme indécomposable. Principe chimique commun aux diverses variétés d'un corps simple (le diamant et le graphite ont en commun l'élément carbone)». *Le Grand Larousse Encyclopédique*, 1961.

«In the broadest sense, elements are the fundamental substances from which the universe is made. *Encyclopaedia International*, 1963-1968.

«La théorie atomique a permis de donner un support à la notion abstraite d'élément chimique : l'élément c'est l'atome dans ce qu'il a de proprement chimique, c'est-à-dire caractérisé par l'ensemble de ses électrons donc par son numéro atomique et sa formule électronique...»

...c'est du corps simple, produit d'expérience qu'est issue la notion d'élément». *La Grande Encyclopédie Larousse*, 1973.

«Substance, généralement non isolée, caractérisée par son numéro atomique et servant à constituer les corps simples. Exemple : le corps simple oxygène O<sub>2</sub> et le corps simple ozone O<sub>3</sub> sont formés par l'élément oxygène O, lequel est formé de trois isotopes <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O». *Dictionnaire de Chimie* de C.R. Duval.

«On a longtemps confondu corps simples et éléments ; mais de nos jours, les premiers désignent la substance effective, terme ultime de l'analyse chimique, tandis que l'élément serait la substance fictive entrant dans la constitution des corps simples. Ainsi l'oxygène O<sub>2</sub> et l'ozone O<sub>3</sub> sont deux corps simples constitués par l'élément oxygène O». *Encyclopaedia Universalis*, 1968.

«Élément se dit plutôt de la substance fictive entrant dans la décomposition de corps simples ou constituant l'élément

commun au corps simple et à ses composés». *Le Robert*, 1981.

«L'élémentaire est ce qui se révèle identique à soi-même au nœud terminal d'un réseau de différentes violences analytiques : ce n'est plus spécifiquement le terme des purifications mais bien ce qui est isolé et transférable sans altération dans divers parcours de réactions : c'est l'invariant empirique discernable entre les métamorphoses des combinaisons». *Encyclopaedia Universalis*, vol. 6, juillet 1978.

Belle définition qui plaira plus aux poètes qu'aux didacticiens.

## Le mot «élément chimique» dans les manuels et articles didactiques

• 1915 : «On dit que l'oxygène est un corps simple ou élément...». Lugol, classes de 4e et 3e B

• 1920 : «Nous appellerons corps simples ou éléments tous les corps qui, comme l'oxygène, ne peuvent jamais être décomposés en deux ou plusieurs autres corps de propriétés différentes». Massoulier, classes de 4e B, éd. Vuibert, p. 95.

• 1925 : «Ce quelque chose de commun à un corps simple et à toutes ses combinaisons... c'est ce que j'appellerai provisoirement un élément». Urbain, *Les notions fondamentales d'élément chimique et d'atome*, p. 9.

• 1931 : «Un élément est un corps simple». «Un corps simple n'est pas décomposable. On ne peut en retirer aucun autre corps». Lamirand, classes de 2e AA' et B, éd. Masson.

• 1956 : «A chaque élément correspond une espèce déterminée d'atomes». Treherne, classes de 2e C et moderne, éd. Nathan, p. 20

• 1958 : «La présence de l'élément est

une sorte de *caractère héréditaire* capable de se transmettre d'un corps à un autre au cours des transformations de la matière».

«On dit qu'un élément est ce qui reste d'un corps pur simple quand il entre en combinaison». Faucher, classes de 2e CC', MM', éd. Hatier, p. 54.

• 1968 : «Faire l'analyse d'un corps composé consiste à briser ses molécules et séparer les corps simples (éléments)». «Un corps simple est un corps pur qui résiste à toute tentative de décomposition». Cros, classes de 2e C, T, éd. Belin, p. 34.

La consultation de quelques manuels étrangers destinés à des élèves de 14 ans conduit à penser que la situation actuelle dans les pays voisins est relativement analogue à celle qui prévaut en France.

Toutefois, en RFA, la définition de l'élément chimique est de nature purement opératoire alors qu'en Grande-Bretagne, elle est souvent associée à une caractérisation des particules constituant l'élément et, à ce titre, fait référence à la théorie atomique.

• 1987 : «Les substances qui ne peuvent être décomposées en substances plus simples sont appelées éléments. Tous les atomes d'un élément ont le même numéro atomique». Hunt, Sykes Chemistry, éd. Longman, p. 347.

• 1988 : «Les éléments sont des corps purs qui ne se décomposent pas en d'autres substances». Barke, Dehnert, Jackel Sekundarbereich I, éd. Schroedel, p. 40.

• 1989 : «Modern Definition of Element : Each element is defined by its atomic number (or number of protons in the nuclei), whether it is isolated or combined». W.H. Roundy, Jr., *J. of Chemical Education*, 1989, vol. 66, n° 9. (On trouve dans cet article un grand nombre de références relatives à des définitions du même genre que celle données ici).

• 1991 : «Un élément chimique est caractérisé par un symbole et un numéro d'ordre dit numéro atomique. Ce numéro d'ordre traduit la position de l'élément dans un tableau appelé tableau périodique établi longtemps avant que ne fut connue la structure intime des atomes». D. Cabrol, R. Luft, J. Moore. Extrait du manuel pour Mendeleev logiciel d'exploration d'une base de données.

Ces différentes définitions comprennent presque toutes des mots non définis, vagues ou inexacts : substance, principe

chimique, substance fondamentale, notion abstraite, quelque chose de commun, caractère héréditaire. Les niveaux de description, soit macroscopiques, soit microscopiques (voir 3e partie) sont confondus quand on compare atome, élément, substance, particule, et il est fréquent de constater l'identification de l'élément au corps simple.

Enfin, quelquefois l'élément relève de la fiction ce qui surprend si on écoute à nouveau Mendeleev : «un corps simple est quelque chose de *matériel*, donc de propriétés physiques et capables de réactions chimiques... Il faut réserver le nom d'élément pour caractériser les particules *matérielles* qui forment les corps simples et composés».

Devant cette étrange situation, que nous recommandons une institution comme l'IUPAC dans «Nomenclature en chimie inorganique 1990» ?

Après s'être accommodée de la confusion précédemment constatée, l'IUPAC propose un remarquable cercle vicieux.

«This chapter is concerned with one of the basic formalism of chemistry, the representation of the elements by symbols. Generally no distinction is made between an element and an elementary substance in English-speaking countries. However, some consider the first to be an abstraction whereas the second in undoubtdly a form of matter. Often it is not clearly indicated in usage whether a symbol stands for an atom or an element.

Considerable difficulty was experienced in obtaining definitions that satisfied all requirements. The definitions presented here are intended to be useful and widely applicable, even if they can sometimes be criticised from a philosophical point of view».

«*Element* : an element (or elementary substance) is matter, all of whose atoms are alike in having the same positive charge on the nucleus».

«*Atom* : an atom is the smallest unit quantity of an element that is capable of existence whether alone or in chemical combination with other atoms of the same or other elements».

### L'élément chimique dans les esprits

L'information recueillie dans les écrits a été complétée par une enquête

faite auprès de 290 étudiants de niveaux compris entre «bac + 1» et «bac + 5» et appartenant à des cursus universitaires variés : IUT, agrégation, classes préparatoires. La question posée était : *Qu'évoque pour vous l'élément chimique scientifiquement*»

La réponse écrite à la question devait être donnée en un quart d'heure après une explication circonstanciée de l'épreuve. La notion d'examen était exclue ; les étudiants étaient sollicités comme participants à une recherche didactique de chercheurs dont l'un restait présent pendant l'épreuve et collectait les questionnaires. L'enseignant chimiste, acceptant que l'enquête soit faite pendant son cours, était évidemment coopératif.

La méthodologie de l'analyse de l'enquête conduit aux résultats suivants obtenus en ne retenant que les aspects les plus souvent signalés. D'une manière générale, on ne rencontre aucun type de définition pouvant rentrer dans une des classes de la 3e partie. On se contente de citer des propriétés des éléments, de confondre ces derniers avec les atomes ou les corps simples, de rapprocher le mot élément d'autres mots non définis ou de signaler des analogies.

On ne doit pas être surpris de retrouver dans les esprits ce qui fut constaté dans les écrits, avec cependant des poids statistiques différents comme on peut le constater dans le tableau suivant où l'analyse des écrits a été faite avec la même méthode que celle employée pour les esprits. Dans la définition de l'élément apparaît :

	Dans les esprits (%)	Dans les écrits (%)
atome	20	12
constituants de l'atome	11	4
molécule	12	0
réaction chimique	10	14
tableau périodique	22	46
autres	25	24

Par ailleurs, l'ensemble des textes remis par les étudiants au cours de l'enquête révèle une confusion qui rend difficile l'appréciation du faux et du vrai. On a noté cependant que le contenu de 25 % des phrases est manifestement faux, que celui de 12 % environ est ambigu, alors que les autres sont approximativement vraies.

# L'élément chimique aujourd'hui

Adolphe Pacault \* professeur

La longue histoire de l'élément chimique se poursuit et sa situation actuelle (2<sup>e</sup> article) ne diffère guère de celle du passé (1<sup>er</sup> article). Pour comprendre cette étrange continuité, il faut évoquer l'importance des langages, et principalement celle des définitions.

## L'importance des langages

### Sans symbolisation nulle compréhension

Des symboles sont les inévitables médiateurs entre l'homme et sa connaissance du monde.

«Le langage représente la forme la plus haute d'une faculté qui est inhérente à la condition humaine : la faculté de symboliser. Entendons par là, très largement, la faculté de représenter le réel par un signe et de comprendre le signe comme représentant le réel donc d'établir un rapport de signification entre quelque chose et quelque chose d'autre...».

«Qu'un pareil système de symboles existe nous dévoile des données essentielles, la plus profonde peut-être de la condition humaine : c'est qu'il n'y a pas de relation naturelle, immédiate et directe entre l'homme et le monde, ni entre l'homme et l'homme ; il y faut un intermédiaire, cet appareil symbolique qui a rendu possible la pensée»[1].

«L'usage de joindre les signes avec les choses nous est devenu si naturel quand nous n'étions pas encore en état de peser la valeur des mots, que nous nous sommes accoutumés à rapporter les noms à la réalité même des objets et

que nous avons cru qu'ils en expliquaient parfaitement l'essence»[2].

D'où la nécessité d'une réflexion sur les définitions si on désire en attribuer une satisfaisante à l'élément chimique qui n'en a pas encore.

### Du concept de définition

Des «divergences d'opinions, indice irrécusable de l'imperfection de nos lumières, ne se montrent en aucune part d'une manière plus frappante qu'en ce qui concerne les définitions. Les géomètres de tous les temps y ont attaché le plus grand prix et la plus haute importance : Platon regardait, dit-on, celui qui savait bien définir, comme participant de l'intelligence divine».

«Faire une définition c'est proprement et uniquement annoncer que l'on convient d'exprimer à l'avenir par un mot unique, choisi arbitrairement, une collection d'idées que, sans le secours de ce mot, on serait obligé d'exprimer par le moyen de plusieurs autres et conséquemment d'une manière moins brève».

«La définition ne fait donc autre chose qu'établir une identité de sens entre deux expressions d'une même collection d'idées dont la plus simple est nouvelle et arbitraire tandis que l'autre, plus composée, est énoncée en mots dont le sens se trouve déjà fixé, soit par l'usage, soit par une convention antérieure. Demandez donc si l'on doit définir les mots, c'est demander à peu près s'il faut parler à la manière des perroquets sans attacher aucune idée nette aux mots que l'on prononce»[3].

Une définition bien construite doit obéir à quelques règles :

– «La définition doit renfermer un mot et ne doit renfermer qu'un seul mot dont la signification n'ait pas été antérieure-

ment déterminée» [3] ou, autrement dit par Hamilton [4], «La définition est une identité dont le premier membre est le membre à définir et dont le second membre se compose uniquement de termes et de signes connus».

– «La définition doit renfermer tout ce qu'il faut pour bien fixer le sens du mot défini : il convient qu'elle ne renferme rien au-delà de ce qui est nécessaire pour remplir cette destination».

– «Il convient de ne pas détourner les mots, par des définitions, de la signification que l'usage général leur a attribuée [3]».

### De l'impossibilité de définir tous les mots

«On définit un terme par d'autres termes, ceux-ci à leur tour par d'autres, de sorte que, pour éviter la régression à l'infini, il faut bien s'arrêter à quelques termes non définis, de même que les démonstrations doivent reposer sur quelques propositions non démontrées»[5].

Comme l'écrivait Blaise Pascal :

«Il n'y a rien de plus faible que le discours de ceux qui veulent définir des mots primitifs»[6]. Ainsi appellera-t-on les mots que nous déciderons de ne pas définir dans le discours proposé. Suivant celui-ci le choix des mots primitifs nécessaires peut différer. A titre d'exemple, rappelons que lorsque Hilbert se pencha sur la cohérence de la géométrie euclidienne, il lui fallut, pour ce faire, décider qu'il ne définirait ni le point, ni la droite.

Répétons avec Gergonne[3] :

«Non seulement on ne doit pas définir tous les mots, mais il est même des mots que l'on tenterait vainement de définir, et cette impossibilité résulte de la nature même de la chose. Puisqu'en effet défini-

\* Centre de recherche Paul Pascal,  
av. A. Schweitzer, 33600 Pessac.  
Tél. : 56.84.56.64. Fax : 56.84.56.00.

nir un mot c'est en expliquer le sens à l'aide d'autres mots dont la signification a déjà été antérieurement fixée, on sent qu'on ne pourrait tenter de définir tous les mots sans tomber dans un cercle vicieux inévitable».

C'est le lot de tous les dictionnaires, comme le montre l'exemple suivant [7] :

- Objet : chose définie par sa matière, sa forme, sa couleur
- Chose : toute sorte d'objet matériel ou d'abstraction
- Matière : réalité constitutive des corps susceptible de toute sorte de formes, substance ayant des caractéristiques déterminées
- Corps : toute substance matérielle, organique ou inorganique, objet matériel
- Substance : matière dont quelque chose est formé
- Espèce chimique synonyme de corps pur
- Quantité : chose susceptible d'accroissement ou de diminution.

Même les dictionnaires scientifiques [8, 9] dont la plupart des termes devraient être monosémiques n'échappent pas à cette critique. Or, si les cercles vicieux sont inévitables dans les dictionnaires de langages vernaculaires à cause de la polysémie des mots, ils devraient être évités dans les dictionnaires de langages scientifiques - mathématique, chimique, thermodynamique,...

A titre d'exemples, donnons quelques-uns des mots primitifs que nous avons choisi d'utiliser.

- Point, droite (en accord avec Hilbert dans ses recherches géométriques)
- *Objet*
- *Matière*. A ce mot est attaché une grandeur quantitative : la masse, elle-même définie de manière opératoire dans le système d'unités SI
- *Substance*. Matière à laquelle on donne généralement un nom. En chimie = corps
- *variable, grandeur*
- *Particule*. Mot pour lequel il y a un consensus quel que soit le champ d'investigation. En effet, aucune objection n'est faite à utiliser ce mot pour quark, électron, proton, neutron, atome, ion, molécule, colloïde...

#### Classification des définitions

Le mot définition est un concept, ce qui signifie qu'il peut être conçu voire

construit de diverses manières susceptibles d'être classées. La littérature philosophique est riche de propositions de classifications [10].

Nous proposons deux grandes classes dont la dernière est subdivisée.

#### Les définitions négatives

Les idées positives sont à rechercher pour toute définition.

«Cependant, comme il est beaucoup d'objets desquels nous savons beaucoup moins ce qu'ils sont que ce qu'ils ne sont pas, on ne doit faire aucune difficulté de s'écarter de ce précepte, toutes les fois qu'il en peu résulter quelque avantage sous le rapport de la clarté et de la brièveté. Il nous paraît, par exemple, que M. Legendre a très nettement défini la ligne courbe en disant que c'est une ligne qui n'est ni droite, ni composée de lignes droites» [3].

Camus [11] est du même avis pour des mots tels que liberté, justice, beauté dont le contenu est si riche que leur manque est plus immédiatement définissable.

En science il est recommandé d'éviter les définitions négatives.

#### Les définitions positives [10, 12, 13]

Elles sont naturellement opposées aux précédentes. Nous proposons quatre sous-classes :

Les *définitions relationnelles*, qu'on peut encore appeler relations de définition. Elles se présentent sous forme d'une équation reliant le mot à définir à des mots définis. Elles s'écrivent généralement de manière symbolique.

Exemple : la vitesse ( $v$ ) est le quotient de la mesure d'un espace ( $x$ ) par la mesure d'un temps ( $t$ ) :  $v = x/t$ .

Les *définitions opératoires*. Elles comportent la description complète des processus employés pour définir la grandeur, c'est-à-dire l'appareillage, son mode de fonctionnement et éventuellement la théorie qui la justifie, la manière de s'en servir et les conditions d'emploi, les limites de validité de son utilisation, etc. Dans ces conditions, le niveau de description est évidemment macroscopique.

Il résulte de ce qui précède qu'une *définition opératoire n'est jamais définitive*. Elle dépend en effet de l'évolution des sciences qui fondent le processus.

Exemples :

- la définition de la température absolue est relationnelle, puisque ramenée à

celle d'une longueur, ce qui est opératoirement possible grâce à la description du thermomètre à gaz parfait.

– la définition d'une unité de mesure - le mètre - a changé quatre fois en deux siècles à mesure que la spectrographie se développait.

Au cours de l'histoire, la définition et donc l'appellation des substances fut liée aux progrès des méthodes chimiques analytiques.

Dès le XVII<sup>e</sup> siècle, Étienne de Claves écrivait : «L'élément est un corps simple qui entre dans la mixtion des corps composés et auxquels ils se peuvent finalement résoudre».

Les *définitions essentielles* (ou encore complètes [3], mathématiques, explicatives, génératives). Elles expriment complètement le défini mais elles sont en général tributaires d'une théorie sous-jacente macroscopique ou microscopique.

Exemple : dans un référentiel spatial tridimensionnel, une *sphère* est l'ensemble des points équidistants d'un point intérieur appelé centre ; la géométrie sous-tend cette définition.

Les *définitions constructives* ou incomplètes [3] : elles donnent le moyen de reconnaître l'objet défini.

Exemple : un pont est une construction faisant communiquer deux lieux séparés par un cours d'eau ou une dépression de terrain, elle n'est pas complète et résume tout un ensemble de connaissances.

Ces définitions sont propres à une science en voie de construction, mais doivent disparaître à mesure qu'elle s'élabore.

En conclusion, il faut considérer avec Blaise Pascal, en accord avec la logique de Port-Royal, que la définition est «un remède à la confusion qui naît dans nos pensées et dans nos discours de la confusion des mots». «La dénomination ne crée pas la réalité, mais la réalité réclame des dénominations. Des mots faux, des associations dépassées engendrent la confusion».

#### La pluralité des langages

Il est souvent considéré à tort, qu'à côté des langages vernaculaires dont les mots sont très souvent polysémiques, les mathématiques constituent le langage des sciences.

«C'est le dernier but des sciences que de subordonner toutes les vérités à la rigueur du calcul». Condorcet (1743-

1794). Esquisse d'un tableau historique des progrès de l'esprit humain (1794).

«Si nous savons quelque chose, nous le savons par les mathématiques». Gassendi.

«La philosophie est écrite dans ce livre immense perpétuellement ouvert devant nos yeux (je veux dire ; l'univers), mais on ne peut le comprendre si l'on n'apprend pas d'abord à connaître la langue mathématique et ses caractères sont des triangles, des cercles, et d'autres figures géométriques sans l'intermédiaire desquelles il est humainement impossible d'en comprendre un seul mot». Galilée.

«Toutes les lois sont tirées de l'expérience, mais, pour les énoncer, il faut une langue spéciale ; le langage ordinaire est trop pauvre, il est d'ailleurs trop vague, pour exprimer les rapports si délicats, si riches et si précis. Voilà donc une première raison pour laquelle le physicien ne peut se passer des mathématiques ; elles lui fournissent la seule langue qu'il puisse parler». H. Poincaré. «Le grand Architecte semble être un mathématicien». Jeans.

«D'après notre expérience à ce jour, nous avons le droit d'être convaincus que la nature est la réalisation de ce qu'on peut imaginer de plus simple mathématiquement. Je suis persuadé que la construction purement mathématique nous permet de trouver ces concepts et les principes les reliant entre eux, qui nous livrent la clef de la compréhension des phénomènes naturels». Einstein.

Or, les auteurs cités sont tous mathématiciens ou physiciens dont le langage est justement le langage des mathématiques ; mais il n'est pas le seul langage de toutes les sciences car :

«la constitution d'une terminologie propre marque dans toute science l'avènement ou le développement d'une conceptualisation nouvelle, et par là elle signale un moment décisif de son histoire. On pourrait même dire que l'histoire propre d'une science se résume en celle de ses termes propres. Une science ne commence d'exister ou ne peut s'imposer que dans la mesure où elle fait exister et où elle impose ses concepts dans leur dénomination. Elle n'a pas d'autre moyen d'établir sa légitimité que de spécifier, en le dénommant, son objet, celui-ci pouvant être un ordre de phénomènes, un domaine nouveau ou

un mode nouveau de relation entre certaines données. L'outillage mental consiste d'abord en un inventaire de termes qui recensent, configurent ou analysent la réalité. Dénommer, c'est-à-dire créer un concept, est l'opération en même temps première et dernière d'une science. Nous tenons donc l'apparition ou la transformation des termes essentiels d'une science pour les événements majeurs de son évolution. Tous les trajets de la pensée sont jalonnés de ces termes qui retracent des progrès décisifs et qui, incorporés à la science, y suscitent à leur tour de nouveaux concepts. C'est que, étant par nature des inventions, ils stimulent l'inventivité. Cependant l'histoire de la science ne met pas encore à leur juste place ces créations qui passent pour n'intéresser que les lexicographes»[1].

Peut-on trouver meilleure justification de la nécessaire construction d'une langue appropriée qu'en écoutant Lavoisier ?

«... j'ai mieux senti que je ne l'avais encore fait jusqu'alors, l'évidence des principes qui ont été posés par l'abbé de Condillac dans sa logique et dans quelques autres de ses ouvrages. Il y établit que nous ne pensons qu'avec le secours des mots ; que les langues sont de véritables méthodes analytiques ; que l'algèbre la plus simple, la plus exacte et la mieux adaptée à son objet de toutes les matières de s'énoncer, est à la fois une langue et une méthode analytique ; enfin, que l'art de raisonner se réduit à une langue bien faite. Et en effet, tandis que je croyais ne m'occuper que de nomenclature, tandis que je n'avais pour objet que de perfectionner le langage de la chimie, mon ouvrage s'est transformé insensiblement entre mes mains, sans qu'il m'ait été possible de m'en défendre, en un traité élémentaire de chimie».

Les sciences ne deviennent donc autonomes que lorsqu'elles ont créé leurs propres langages, d'où la difficulté de les vulgariser en langage vernaculaire. Ces langages doivent avoir un vocabulaire dont les mots sont monosémiques et définis positivement. Ils doivent être adaptés à des objets dont le seuil d'éléментарité est clairement défini. Ils ne peuvent se passer de mots primitifs, mais ceux d'un langage peuvent être éventuellement définis dans le langage d'une autre science qui lui sert de métalangage.

Précisons ce qui précède par des exemples.

Le langage de la biologie cellulaire est adapté aux différents types de cellules et à leurs comportements. La cellule est le seuil d'éléментарité. Pour la définir il faut faire appel à un métalangage qui est le langage chimique.

Le langage de la biologie moléculaire est celui de la chimie enrichi d'un symbolisme simplificateur efficace ; son seuil d'éléментарité est la molécule définie en langage chimique.

Le langage chimique a trouvé dans l'atome son seuil d'éléментарité. Celui-ci est défini dans le langage de la physique des particules qui est un métalangage du langage chimique. Le seuil d'éléментарité de ce dernier langage est actuellement le quark - mot vraiment primitif.

Comme d'autres sciences, la chimie a au moins deux langages. Elle décrit et utilise des objets appartenant à des échelles spatiales très différentes dont les extrêmes, dites macroscopiques et microscopiques, sont respectivement celle de l'homme et celle l'atome. On peut donc différencier deux langages chimiques s'appliquant à des niveaux de description microscopique et macroscopique appelés, pour simplifier, microlangage et macrolangage.

Définissons quelques mots de ces deux langages.

#### Microlangage

Il est adapté à des objets de dimension de l'ordre de  $10^{-10}$  m.

#### Atome

Mot correspondant au seuil d'éléментарité de la chimie qui peut être défini à partir de trois mots primitifs de la chimie : neutron, proton, électron, appartenant au langage de la physique des particules qui est un métalangage du microlangage chimique<sup>1</sup>.

D'où *atome* : particule (mot primitif) constituée de n neutrons, Z protons et Z électrons. A des valeurs différentes de n et de Z correspondent des atomes ayant des noms et des symboles différents.

- *Noyau de l'atome* : atome sans son cortège de Z électrons. Il est en conséquence constitué de n neutrons et de Z protons. Sa dimension est de l'ordre de  $10^{-15}$  mètre.
- *Nombre atomique Z d'un atome* : nombre de charges électroniques positives du noyau de l'atome.
- *Nombre de masse M d'un noyau atomique* : nombre total de neutrons

et de protons du noyau  $M = n + Z$ .

- **Nucléide** : atome ayant une valeur précisée de  $Z$  et de  $M$ .
- **Isotopes** : deux ou plusieurs nucléides ayant le même  $Z$  mais pas le même  $M$ .
- **Configuration électronique** : répartition des électrons autour des noyaux sur des niveaux d'énergie électroniques dans l'approximation de champ moyen. Elle dépend de  $Z$ .

#### Molécule

- Combinaison, agrégation, association, liaison d'atomes conduisant à des structures électroniques différentes de celles des atomes constituants.

#### Ion

- Atome ou molécule ayant perdu (anion) ou gagné (cation) un ou plusieurs électrons.

#### Macrolangage

##### Corps simple

- Ensemble macroscopique d'atomes de même nombre atomique  $Z$  ou de molécules identiques constituées d'atomes de même nombre atomique  $Z$ . Des ensembles de molécules différentes constituées d'atomes de même  $Z$  sont des corps simples différents. Exemples :  $O_2, O_3; H_2, D_2, T_2, HD$ , etc.

##### Corps composé.

- Ensemble macroscopique de molécules identiques formées d'atomes différents.

##### Numéro atomique $Z$

- Numéro des cases de la classification périodique. On remarquera qu'une ambiguïté peut naître ici s'il y a confusion des deux langages chimiques.

On remarquera que le macrolangage est défini à partir du microlangage, et que le mot atome est le mot clé à partir duquel tous les autres termes sont définis.

Il reste à comprendre pourquoi l'élément chimique ne figure pas dans les définitions qui précèdent et à se demander pourquoi le langage chimique ne semble plus en avoir besoin.

#### Des définitions de l'élément chimique

On peut analyser les définitions de la deuxième partie en considérant l'importance, notée précédemment, des niveaux de description et des classes de définitions.

- S'agit-il de **définitions constructives** ?

Autrement dit l'énoncé permet-il de reconnaître l'élément chimique ? Il ne le

semble pas puisque le plus souvent les niveaux de description sont mélangés et que l'élément oscille entre l'atome et le corps simple.

En tout cas, le langage chimique est aujourd'hui suffisamment élaboré pour exclure toute définition constructive de ces fondements.

- Peut-on encore donner de l'élément chimique une **définition opératoire** ?

Comme nous l'avons vu son niveau de description est historiquement macroscopique.

Or, le macrolangage chimique se constitue à partir du XVII<sup>e</sup> siècle, quand l'expérimentation l'emporte sur la spéculation. Grâce à lui, on peut donner à l'élément une définition opératoire - celle d'étienne de Claves, de Lavoisier. Dans cette dernière, l'élément macroscopique, puisqu'on l'isole, se confond d'ailleurs avec le corps simple.

Les méthodes analytiques peu nombreuses, dans lesquelles la réaction chimique prédominait, permettaient de situer l'élément chimique à l'origine de la chimie et de la caractériser par un nombre proportionnel identifié à une masse.

La même démarche aujourd'hui conduirait à une définition opératoire sans intérêt. En effet, une telle définition doit contenir la description de tous les procédés employés pour définir. Ils sont désormais si nombreux que la chimie, la chimie-physique, la physique devraient être décrites avant de pouvoir définir l'élément chimique. De plus, la découverte des isotopes, inconnus au XIX<sup>e</sup> siècle, conduirait à exclure, par exemple, la diffusion gazeuse des procédés puisque l'élément macroscopique contient les isotopes.

Certaines définitions de la deuxième partie semblent opératoires, mais elles mélangent les niveaux de description et sont incomplètes en ce sens que les processus employés ne sont pas énoncés. On s'en tient le plus souvent au processus dit analytique, terme actuellement trop vague compte tenu de la multiplicité des méthodes d'analyse.

Il faut donc renoncer à une définition opératoire si l'on désire faire figurer l'élément chimique dans les prémisses du macrolangage chimique.

- Une **définition essentielle** de l'élément chimique peut-elle être donnée ?

L'atome n'est plus l'être hypothétique de la théorie atomique qu'il fut jusqu'au milieu de ce siècle où les

programmes d'enseignement comportaient encore «l'hypothèse atomique». Il est une réalité concrète saisie par une instrumentation quasi directe - celle des nouveaux microscopes.

Le mot atome est donc un des fondements du microlangage, alors que, rappelons-le, le mot élément appartient historiquement au macrolangage.

Or, pour traduire le macrolangage en microlangage, il faut une théorie, la mécanique statistique. Elle permet de calculer les valeurs des variables macroscopiques en les considérant comme des valeurs moyennes obtenues à partir des variables microscopiques. Ainsi les propriétés d'une mole sont déduites de celles d'un très grand nombre d'atomes ou de molécules. En conséquence, la traduction du mot élément du macrolangage en microlangage donne la définition essentielle suivante : «Un élément est un ensemble macroscopique d'atomes de même  $Z$  sans interaction».

On ne fait que préciser la définition de l'IUPAC de (1923 dans laquelle le mot «ensemble» restait trop flou.

Mais cette définition est-elle vraiment utile ?

#### De la classification périodique de la chimie

On connaît les multiples tentatives faites au XIX<sup>e</sup> siècle pour classer les «éléments chimiques» [15]). Elles trouvèrent leur aboutissement dans la proposition de Mendeleev d'une classification périodique qui repose initialement sur deux critères macroscopiques : l'identité du comportement chimique qui ordonne ses colonnes et la masse de l'élément qui régit ses lignes. La masse découle des nombres proportionnels et l'élément est défini de manière opératoire ; les propriétés considérées sont le plus souvent celles du corps simple. Bien que Mendeleev ait l'idée d'atomes, sa classification est écrite en macrolangage.

Pour que le premier critère soit prédominant, on sait que Mendeleev avait dû inverser des masses. Ce n'est que plus tard qu'on leur substitua avec succès le nombre atomique  $Z$ .

Ainsi, les deux critères encore actuels de classement de la classification périodique sont les suivants :

- un critère macroscopique flou - celui de Mendeleev - qui ordonne ses

colonnes : la ressemblance des comportements chimiques (par exemple la valence) des corps simples considérés généralement dans leur état standard.

– un critère microscopique clair : le nombre atomique ayant une définition essentielle : le nombre de protons du noyau atomique.

Ce mélange de langages est source de confusion.

Par ailleurs, une autre variable importante depuis la découverte des isotopes, à savoir la masse atomique, n'est pas considérée comme critère de classement.

Quels sont alors les critères de classement en microlangage ?

– Pour les colonnes : la configuration électronique des atomes et singulièrement le nombre d'électrons de valence. Dans une même case les atomes supposés isolés ont la même configuration électronique dans leur état fondamental.

– Pour les lignes : le nombre atomique Z.

Ce faisant, on estime que les isotopes qui ont même structure électronique peuvent occuper une même case et que leur différence de masse n'influe pas suffisamment sur leur comportement pour justifier une modification de la classification qui devrait alors utiliser trois critères de classement.

Cependant l'utilisation des méthodes isotopiques d'analyse et le perfectionnement de l'instrumentation conduiront de plus en plus à distinguer les isotopes en les dénommant et en symbolisant leurs atomes.

Le meilleur exemple est l'hydrogène dont les trois isotopes sont désormais  $^1\text{H}$  l'hydrogène,  $^2\text{H}=\text{D}$  le deutérium et  $^3\text{H}=\text{T}$  le tritium, distinctions justifiées par la différence nette des propriétés des différents dihydrogènes (tableau I).

Faudra-t-il pour ceux-ci, comme pour d'autres ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) personnaliser leurs cases avec leur masse pour critère ?

Quoi qu'il en soit, écrite en microlangage la classification périodique est une classification d'atomes et non d'éléments.

Peut-on la traduire en macrolangage ?

Pour le premier critère il faut remplacer l'atome par une collection d'atomes de même Z et éventuellement de masses différentes, sans interaction, ou encore par un élément si on accepte la définition essentielle qui en fut donnée.

Le deuxième critère est fondamentalement microscopique et il ne pourrait être remplacé que par le numéro

Tableau I - Propriétés des trois dihydrogènes [16]

	Point triple	Température d'ébullition	Enthalpie de dissociation
$^1\text{H}_2$ $\text{H}_2$	13,96 K, 54 mmHg	20,39 K	25,114 kJ.mol <sup>-1</sup>
$^2\text{H}_2$ $\text{D}_2$	18,73 K, 128,5 mmHg	23,67 K	46,881 kJ mol <sup>-1</sup>
$^3\text{H}_2$ $\text{T}_2$	20,62 K, 162 mmHg	25,04 K	

atomique, c'est-à-dire par la place de la case trouvée par la périodicité résultant du premier critère.

On en revient ainsi à une classification proche de celle de Mendeleev dans laquelle, grâce à l'atome, l'élément a enfin une définition précise.

Ce retour au passé pour sauver l'élément est-il raisonnable ?

Certainement pas d'un point de vue didactique car, comme déjà dit, l'élément peut être absent des deux langages chimiques (2<sup>e</sup> partie). Cependant, l'abandon de l'élément chagrinerait certains historiens :

«*Quelle que soit la puissance explicative, prédictive, simplificatrice de la physique atomiste et de la mécanique quantique, la chimie peut difficilement faire l'économie du concept d'élément. A la jonction du microscopique – numéro atomique, nombre d'électrons – et du macroscopique – corps simples et composés –, le concept d'élément paraît définir très exactement la position de la chimie parmi les sciences de la matière*» B. Bensaude-Vincent.

Toutefois la réalité atomique privilégie le microlangage qui est d'emploi généralisé pour l'invention de nouvelles molécules, pour l'analyse des mécanismes réactionnels etc. et ce n'est que sur la paillasse que le macromélange est employé.

Il est fréquent qu'une science en marche ait besoin de concepts flous – ce fut autrefois le cas de l'élément – mais la construction progressive de son langage impose le passage du flou au clair.

L'élément chimique fut un merveilleux concept qui permit de comprendre la constitution de la matière et qui, sous son aspect métaphysique, conforta l'atome. La chimie du XIX<sup>e</sup> siècle lui doit beaucoup, mais il est inutilement encombrant en cette fin du XX<sup>e</sup> siècle.

Pour que l'élément chimique échappe au vertige du présent (2<sup>e</sup> partie), il faut en faire un vestige du passé.

### Références

[1] Benveniste, *Age de la science*, Janvier-Mars 1969, p. 3.

- [2] Condillac, l'Art de penser, *Encyclopédie Universelle*.
- [3] Gergonne, Essai sur la théorie des définitions, *Ann. de Math. Pures et Appliquées*, 1818, t. IX, pp. 1-35, .
- [4] Hamilton, *Lect. on logic*, VIII, 26.
- [5] Blanché, *L'axiomatique*, PUF, 1955.
- [6] Pascal, *De l'esprit géométrique*, 1654.
- [7] *Petit Larousse Illustré*, 1986.
- [8] Salem L., *Dictionnaire des Sciences*, Hachette, 1990.
- [9] J.Sarmant, *Dictionnaire de Physique*, Hachette, 1978.
- [10] Lalande, *Vocabulaire technique et critique de la philosophie*, PUF, 1968.
- [11] Koestler et A. Camus, *Réflexion sur la peine capitale*, Calman Levy, 1957.
- [12] Mill (Logic, livre I, ch. VIII).
- [13] Carnap, *Les fondements philosophiques de la physique*, Armand Colin, 1973.
- [14] Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, 1789.
- [15] J.W. Van Spronsen, D 103, Palais de la Découverte, 1992, 16.
- [16] W.H. Roundy, Jr., *J. of Chemical Education*, 1989, 66 (9).

### Pour en savoir plus

#### 1<sup>er</sup> article

Bensaude-Vincent B., Les pièges de l'élémentaire : contribution à l'histoire de l'élément chimique, thèse de doctorat, Paris I, 1981.

Bensaude-Vincent B., Stengers I., Histoire de la Chimie. *La découverte*, 1992.

Duhem P., *Le mixte et la combinaison chimique*, Paris, 1902.

Metzger H., *Les doctrines chimiques en France du début du XVII<sup>e</sup> à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle*, Paris, 1925, réimpression Blanchard, 1969.

#### 3<sup>e</sup> article

Pacault A., Greco Histoire du vocabulaire scientifique, n°8, 1986.

### Notes

- 1 A titre d'exemple seulement, on trouve sous la plume de Duboc (*CNRS Info* 221) ; «Électron : particule élémentaire de dimension nulle sans structure interne» ayant la charge négative élémentaire. Proton : particule complexe essentiellement constituée de 3 quarks, d'un nuage de gluons et d'une mer de paires quark-antiquark».

**SUR DES PERFECTIONNEMENTS  
DANS L'INDUSTRIE DE L'ACIDE  
SULFURIQUE,  
PAR M. P. DE BOISSIEU**

(Soc. Chim., 3<sup>e</sup> série, t. XI, 1894, p. 726)

L'acide sulfurique est, comme on le sait, la matière première d'un grand nombre d'industries, mais il est dangereux à transporter, ce qui rend son approvisionnement coûteux et difficile ; d'autre part, sa fabrication en tous lieux est presque impossible en raison des vastes emplacements et des grands capitaux qu'exige l'installation des chambres de plomb.

Les plus petites chambres produisent 1.500 kilogrammes d'acide par vingt-quatre heures [...].

Depuis peu, cependant, fonctionnent régulièrement de nouveaux appareils imaginés par M. E.-J. Barbier, lequel semble avoir résolu le problème.

L'appareil E.-J. Barbier se compose (Fig. 1) essentiellement de trois tours de réaction de dimensions variables, suivant la production pour laquelle il est établi ; ces tours construites en matériaux résistants aux acides mesurent respectivement dans le plus petit modèle (800 à 1.000 kilogrammes par jour) 5, 6, 7 mètres de hauteur et 1m,50 carré de base.

Elles sont pourvues d'un revêtement extérieur en plomb de 3 millimètres, pour parer aux fuites, et remplies de cellules spéciales (Fig. 2), également en matériaux résistants aux acides [...].

L'appareil fonctionne de la façon suivante :

Le gaz sulfureux, après avoir chauffé le four à concentration, entre à la partie supérieure d'une tour spéciale, dite tour de douchage, qui est arrosée par de l'acide sulfurique fort, exempt de produits nitreux, et y abandonne les dernières poussières qui le souillent ; il en sort par la base pour être amené par un conduit extérieur au sommet de la deuxième tour, où il circule de la même façon comme aussi dans la troisième et dans le Gay-Lussac qui termine l'appareil.

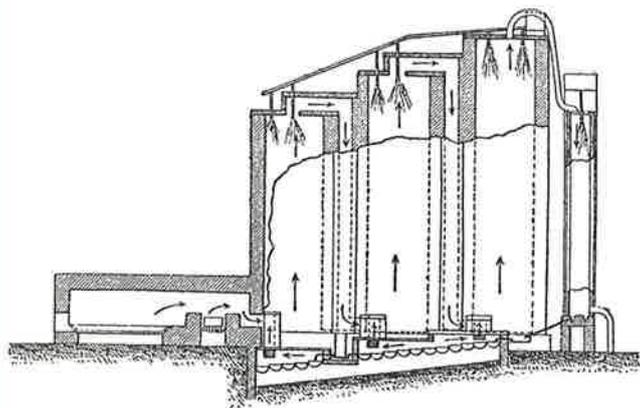


Figure 1.

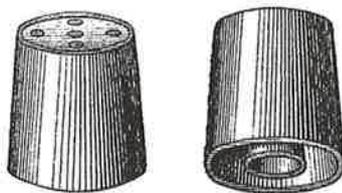
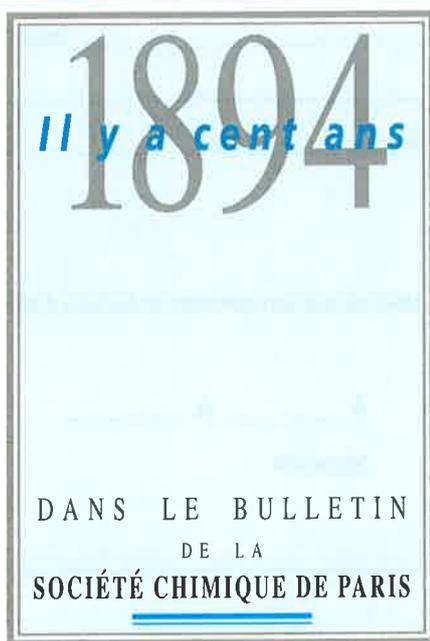


Figure 2.

La première tour de réaction est arrosée par de l'acide nitrique faible et de l'eau, et les autres par les petites eaux sulfuriques de la concentration de l'acide de 60° à 66° B. Grâce à ce dispositif, il se fait dans chaque partie du système, une production intensive d'acide sulfurique qui coule à la base, de chaque tour, d'où il se déverse continuellement par trop-plein dans les bassines du four adjacent.

Dans ces bassines, en même temps que la concentration de l'acide, s'opère également sa dénitrification, et les vapeurs aqueuses et nitreuses produites retournent, par appel direct, grâce à un dispositif spécial, dans chaque tour où elles participent de nouveau aux réactions.

[...] le nouvel appareil fournit un acide constamment pur, limpide et exempt de vapeurs nitreuses. Cet acide que l'on recueille immédiatement à 60° B, sans travail supplémentaire n'étant jamais en contact avec le plomb, n'est pas souillé comme celui des chambres.

**SUR L'ANALYSE D'UN FROMAGE  
AVARIÉ ; EXTRACTION  
D'UNE PTOMAÏNE,  
PAR M. CHARLES LEPIERRE.**

(Soc. Chim., 3<sup>e</sup> série, t. XI, 1894, p. 286)

J'ai eu l'occasion d'examiner, au point de vue chimique, un gros fromage de lait de brebis (de l'espèce portugaise dénommée Serra da Estrella) qui avait produit des troubles digestifs graves chez les personnes qui en avaient consommé. [...] L'analyse chimique ordinaire m'a donné :

Eau	18.0
Caséine insoluble	32.8
Matière grasses	30.3
Cendres totales	5.2
(dont 1.55 insolubles et fixes	
Acide lactique	1.3
Sucre de lait	0.8
Caséone, tyrosine, leucine,	11.6
etc. (par diff.)	
	=100.0

Ces résultats indiquent un fromage mûr, étant donnée l'espèce.

J'ai alors fait un traitement complet en vue de l'extraction de quelque alcaloïde ou de quelque toxine de nature albuminoïde, en suivant les excellentes méthodes de M. Armand Gautier. N'ayant rien modifié à ces procédés, je me bornerai à indiquer les résultats.

Les albumines, d'un côté, les albumoses, de l'autre, ne m'ont fourni que des résultats négatifs à l'expérimentation physiologique sur cobayes [...].

J'ai été plus heureux dans la recherche des ptomaïnes, et dans le groupe des bases précipitant par l'acétate de cuivre à froid (Armand Gautier) j'ai pu séparer, après quelques tâtonnements, et purifications successives, quelques décigrammes d'une base bien cristallisée, toujours identique à elle-même et répondant à la formule  $C^{16}H^{23}Az^2O^4$  [...].

A ma connaissance, c'est la première fois que l'on présente l'analyse d'une ptomaïne extraite de fromages avariés. [...] Il est bon aussi de rappeler que ces bases sont le produit de la vie de différents microbes de genre vibron [...]. L'action toxique produite par l'ingestion de certains fromages semble donc être due à la fois aux principes toxiques éliminés par les microbes et à ces microbes eux-mêmes.

Je dois ajouter que deux essais faits sur des fromages de même espèce et de différents âges, par les mêmes procédés, ne m'ont donné aucun alcaloïde se rapprochant de celui que je décris.

Adhésion

# Demande d'adhésion à la SFC

Formulaire à renvoyer à

Société Française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,  
Tel. (33-1) 43 25 20 78,  
Fax. (33-1) 43 25 87 63,

Nom \_\_\_\_\_ Prénom \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

Code postal \_\_\_\_\_ Ville \_\_\_\_\_

Merci de me faire parvenir un bulletin d'adhésion à la Société Française de Chimie.

À \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_

Signature \_\_\_\_\_

# Bulletin d'abonnement

## L'Actualité Chimique

**Tarifs 1994 7 numéros par an**  
**L'Actualité Chimique**

	France	Export	
Particuliers	950 FF	1100 FF	
Étudiants*	360 FF	500 FF	* Joindre une photocopie de la carte étudiant
Membres de la SFC**	Tarif préférentiel		** Contacter directement la SFC

Nom \_\_\_\_\_ Prénom \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

Code postal \_\_\_\_\_ Ville \_\_\_\_\_ Pays \_\_\_\_\_

Je désire m'abonner pour 1994

Je désire recevoir une facture pro-forma

Paiement joint

Veuillez débiter la somme sur ma carte de crédit (Visa, Eurocard, Mastercard)

N° \_\_\_\_\_

Date d'expiration \_\_\_\_\_ Signature \_\_\_\_\_

À retourner

à votre librairie spécialisée  
ou à Dunod Abonnements,  
15, rue Gossin  
923543 Montrouge Cedex  
France

## Activités de la Société Française de Chimie

### Assemblée générale

vendredi 30 septembre 1994

16 h 30

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I  
CAMPUS DE LA DOUA  
43, bd du 11 Novembre 1918,  
69622 VILLEURBANNE

- Vote pour le remplacement d'un poste d'administrateur vacant. 16 h30 - 17 h.
- Dépouillement des vote.
- Rapport moral du président.
- Présentation des comptes 1993 pour approbation par l'Assemblée.
- Vote des résolutions.
- Remise des grands prix.
- Remise des prix de divisions.
- Proclamation du résultat du scrutin.
- Questions diverses.

### COMPTES DE L'EXERCICE 1993

#### RAPPORT DU TRÉSORIER

##### Compte de résultat

L'exercice couvrant la période du 1/01/1993 au 31/12/1993 s'achève sur une perte de F 950.564,33, issue :

- d'une perte d'exploitation courante de F 416.142,09,
- d'une perte exceptionnelle de F 392.319,00, correspondant aux indemnités de licenciement versées à 3 personnes de notre effectif. Toutefois, cette dernière fait l'objet d'un financement spécial par prélèvement autorisé sur la dotation à due concurrence (résolution n° 3 approuvée par l'Assemblée générale du 13/10/1993 et arrêté préfectoral du Préfet de Paris du 6 janvier 1994), d'où son exclusion du compte de résultat.

La perte d'exploitation courante est sensiblement inférieure à celle de l'an dernier qui s'élevait à F 464.841,93, ce qui peut s'analyser dans les grandes lignes, comme suit :

- progression des charges de l'immeuble,
- forte progression du coût de *L'Actualité Chimique*,
- augmentation du montant des allocations aux sections régionales partiellement compensées par :
- la réduction de divers frais généraux du siège,
- la réduction du coût de *SFC Info*,
- la progression du résultat du *Bulletin de la Société Chimique de France*,
- le succès scientifique et financier de la manifestation EuropaCat organisée par la division Catalyse dont le siège a bénéficié à hauteur de .....F 232.172,19 dont 100 kF provisionnés en attente de subventions promises.
- la progression, notable des produits financiers imputables pour partie à des plus-values de cessions, mais aussi à hauteur de F 81.669, 00 du fait de la modification des règles comptables d'imputation des 10% statutairement portées à la dotation, après l'Assemblée générale approuvant les comptes, alors qu'antérieurement cette valeur ne transitait pas par le compte d'exploitation. Cette modification a été

jugée souhaitable dans le cadre d'autres modifications apportées aux règles de comptabilisation dans le cadre de la première année de consolidation de nos comptes : siège, divisions, sections.

##### A. les charges

Leur montant global s'élève à..F 8.996.842,31 et comprend :

- 1) Celles afférentes à l'édition de *L'Actualité Chimique* soit..... F 1.420.370,71 en augmentation de 25 % sur l'an passé.
- 2) Celles afférentes à l'édition de *SFC Info* soit.....F 384.659,45 en augmentation de 6 % sur 1992.

A noter la disparition quasi totale de la revue *Analysis* dont notre rôle d'opérateur a été repris par le GAMS au début de l'année et qui ne figure plus dans nos comptes de l'exercice qu'au titre du tiers du résultat partagé avec nos partenaires la SCI et le GAMS.

- 3) Les achats de revues à Elsevier pour servir à nos abonnés membres pour un montant de..... F 438.259,76 en progression de 5% environ du fait de l'augmentation des prix des abonnements.
- 4) Les frais de personnel pour... F 3 203.241,72 en diminution de 7,5 % résultant de la réduction de notre effectif de 3 personnes au cours du 4<sup>e</sup> trimestre 1993, et embauche d'une personne en cours d'année.
- 5) Le remboursement des frais de déplacement et réceptions pour.....F 247.719,24 en diminution de 30 %.
- 6) Les frais de secrétariat pour ...F 358.612,93 en diminution de 50 % essentiellement due au départ de la rédaction d'*Analysis* et diverses charges exceptionnelles de 1992, non reproduites.
- 7) Les charges d'immeuble pour..F 178.901,82 en augmentation de 3%.
- 8) Les allocations aux divisions et sections régionales pour.....F 282.020,04 en réduction de 13 %, auxquelles s'ajoutent pour la première fois du fait de la consolidation des comptes des unités périphériques avec ceux du siège des dépenses engagées par celles-ci pour un montant.....F 1.210.326,34 soit pour les divisions.....F 705.208,14 soit pour les sections régionales..... F 505.118,20

9) Les charges exceptionnelles pour.....  
.....F 263.425,82

soit principalement :

- une indemnité versée à une employée licenciée en 1992, sur décision du Conseil des prud'hommes.....F 64.024,26
- des services bancaires.....F 47.515,82
- des dépenses promotionnelles....F 29.835,18
- des écarts sur calcul de coefficient de la TVA remboursable.....F 29.679,85
- le Club des Jeunes.....F 22.789,59
- la Fédération Européenne..... F 16.079,05

10) Les frais de manifestations scientifiques pour.....F 1.719.162,45  
dont essentiellement ceux engagés pour EuropaCat à Montpellier en septembre.

### B. Les produits

Leur montant global (hors reprise autorisée sur la dotation pour couvrir les indemnités de licenciement versées en 1993 représentant F 392.319 s'élève à..... F 3.580.700,22  
La progression importante sur l'année dernière s'explique en grande partie par :

- le montant élevé des recettes apportées par le congrès EuropaCat de Montpellier.....F 1.791.774,45
- l'apport du fait de la consolidation des comptes des unités périphériques (divisions et sections régionales) déjà citée pour un montant de.....F 1.365.922,49
- des subventions reçues pour....F 253.579,97 à l'occasion d'EuropaCat.

Par contre, la disparition de la redevance Elsevier pour la revue *Analysis*, du fait de l'abandon de notre rôle d'opérateur, réduit nos recettes de.....F 1.172.000,00 par rapport à 1992.

La répartition de nos principaux produits s'analyse ainsi :

- cotisations  
F 1.462.400,00 soit 17,04 %
- abonnements à *L'Actualité Chimique*  
F 1.168.124,00 soit 13,54 %
- redevances perçues des éditeurs  
F 1.157.777,35 soit 13,49 %
- ventes de collections et divers  
F 41.540,17 soit 0,48 %
- publicité dans *L'Actualité Chimique*  
F 139.418,27 soit 1,62 %
- manifestation Europacat  
F 1.791.774,45 soit 20,88 %
- produits financiers  
F 851.874,69 soit 9,92 %
- produits exceptionnels  
F 225.406,64 soit 2,63 %
- transfert des charges  
F 122.882,19 soit 1,43 %
- produit des sections régionales  
F 543.294,89 soit 6,30 %

- produit des divisions  
F 822.627,60 soit 9,59 %

Voici quelques précisions concernant ces différents postes :

1 - Le nombre des membres est égal à 3414 auxquels s'ajoutent 1273 membres des clubs de jeunes, soit 4687 contre 4409 en 1992.

Chacun doit se sentir concerné par nos actions promotionnelles en vue d'accroître encore notre effectif.

2 - Le nombre d'abonnés est respectivement pour nos 5 revues :

- . *L'Actualité Chimique* : 1463 contre 1600 en 1992.
- . *Analysis* : 757 contre 815 en 1992.
- . *BSCF* : 947 contre 1021 en 1992.
- . *JCP* : 433 contre 476 en 1992.
- . *JCR* : 66 contre 68 en 1992.

Nous devons malheureusement constater une érosion constante de nos abonnés pour toutes nos revues, malgré les efforts d'amélioration entrepris ces dernières années.

3 - Notre participation au résultat d'exploitation du *JCR* reste au niveau de celui de l'an dernier, ceci étant lié à la dépréciation de la livre anglaise et non au nombre des abonnements perçus.....F 222.777,35

4 - La publicité diffusée dans *L'Actualité Chimique* est en progression sensible par rapport à 1992.....F 139.418,27 contre F 116.414,08, soit 20 % environ.

5 - La manifestation internationale de Montpellier EuropaCat, organisée par la division Catalyse a été un grand succès scientifique et financier, attirant 1007 participants et laissant un profit de.....F 232.172,19

6 - Les produits financiers sont en augmentation sensible sur l'an dernier de F 697 000,07 à F 851.874,69.

Cette progression de F 154.874,62 s'analyse en deux parts :

- F 81.669 correspondant aux 10 % statutaires destinés à la dotation, qui pour la première fois et pour mieux respecter les règles comptables habituelles figurent au compte d'exploitation alors que précédemment ce virement transitait seulement par des comptes de bilans. Par contre, cette imputation partielle de résultat annuel entrera dans la résolution n° 2 à soumettre à l'Assemblée générale de nos membres, au lieu d'être inscrite au bilan de fin d'exercice, correspondant ainsi à un décalage d'un an au bilan.

F 73.205,62 correspondant à des plus-values financières réalisées sur des ventes de titres (185 kF contre 112 kF en 1992).

7 - Les subventions reçues à hauteur de.....F 253.579,97

obtenues à l'occasion de la tenue du Congrès international EuropaCat à Montpellier.

8 - Les produits exceptionnels pour.....  
.....F 225.406,64

dont principalement :

- . les redevances d'occupation du 2<sup>e</sup> étage de la rue Saint-Jacques pour.....F 116.800,00
- . un versement d'Interchimie pour.....  
.....F 100.000,00

rétribuant notre participation à cette manifestation triennale en 1993.

9 - les transferts de charge pour.....  
.....F 122.882,19

constitués essentiellement par des remboursements émanant d'un organisme gestionnaire d'emploi - contrat-solidarité.....  
.....F 49.000,00

ou les remboursements de la Sécurité Sociale au titre d'absences du personnel pour cause de maladie, pour.....F 62.000,00

### Bilan

Le montant global du bilan en fin d'exercice s'élève à.....F 19.284.497,65 en diminution de 5,5 %, soit.....F 1.132.185,66 provenant essentiellement :

- . de la perte de l'exercice pour...F 416.142,09
- . des indemnités de licenciement versées par prélèvement sur la dotation pour.....  
.....F 392.319,00

Vous noterez par ailleurs que les soldes créditeurs existant à la fin de l'exercice sur les comptes bancaires ou postaux des unités périphériques (divisions et sections), classées au passif du bilan précédemment comme dette du siège vis-à-vis de ces unités, ont été transférés à un compte de provisions qui, d'après la nomenclature comptable, correspond mieux à leur nature.

La progression constante de cette réserve constatée depuis plusieurs années n'est ni souhaitable ni compatible avec la situation financière de l'association. En conséquence, une révision de nos règles d'allocation annuelle du siège aux unités périphériques devient nécessaire.

L'analyse de la perte d'exploitation courante, soit.....F 416.142,09 donne :

- en provenance du siège.....F 80.454,26
  - en provenance des unités périphériques.....  
.....F 335.687,83
- soit
- au titre des divisions.....F 276.074,93
  - au titre des sections régionales.....  
.....F 36.823,31
  - au titre des clubs de jeunes.....F 22.789,59

Le Trésorier

## COMPTÉ DE RESULTAT DE L'EXERCICE 1993

	CHARGES		PRODUITS	
	Exercice clos le 31/12/1993	Exercice clos le 31/12/1992	Exercice clos le 31/12/1993	Exercice clos le 31/12/1992
Achats de papier	21 714,00	32 227,29	Cotisations	1462 400,00
Composition impression revues	810 303,14	1042 230,01	Abonnements aux revues de la société	1168 124,00
Achats de revues	438 259,76	413 585,71	Redevance éditeur	1157 777,35
Frais de personnel	3203 241,72	3459 012,22	Ventes de collections et divers	41 540,17
Frais de déplacements, réceptions	247 719,24	353 845,92	Publicité	139 418,27
Frais de secrétariat	358 612,93	722 334,98	Subventions diverses	253 579,97
Charges de l'immeuble	178 901,82	172 603,53	Produits des manifestations	1791 774,45
Grands prix de la sfc	40 000,00	40 000,00	Produits financiers	851 874,69
Assemblée générale		12 523,66	Produits exceptionnels	225 406,64
Dotations versées aux divisions + frais divers	207 020,04	302 493,86	Transfert de charges	122 882,19
Dotations versées aux sections régionales	75 000,00	24 293,20	Produits liés aux sections régionales	543 294,89
Charges liées aux sections régionales	505 118,20		Produits liés aux divisions	822 627,60
Charges liées aux divisions	705 208,14			
Prix des olympiades	10 000,00			
Charges exceptionnelles	263 425,82	160 384,01		
Frais des manifestations	1719 162,45	74 191,17	Perte courante de l'exercice	416 142,09
Dotations aux amortissements	83 155,05	92 148,21		
Dotations aux provisions	50 000,00	50 000,00		
Prix des divisions	80 000,00	65 100,00		
	<u>8996 842,31</u>	<u>7016 975,77</u>		<u>8 994 842,31</u>
				<u>7016 975,77</u>

Sont exclus du résultat 1993 : les indemnités de licenciements pour F. 392 319,00 pour les charges

: le résultat des exercices précédents des unités périphériques pour F. 953 695,39 pour les produits

## RAPPORT GÉNÉRAL DU COMMISSAIRE AUX COMPTES

Messieurs,

En exécution de la mission qui nous a été confiée par votre Assemblée générale du 22 mai 1991, nous vous présentons notre rapport sur :

- le contrôle des comptes annuels de la Société Française de Chimie, tels qu'ils sont annexés au présent rapport,
- les vérifications et informations spécifiques prévues par la loi, relatifs à l'exercice clos le 31 décembre 1993.

### Opinion sur les comptes annuels

Nous avons procédé au contrôle des comptes annuels, bilan, compte de résultat et annexe, en effectuant les diligences que nous avons estimées nécessaires selon les normes de la profession et compte tenu des particularités de votre Association.

Nous rappelons que, selon décision de votre assemblée du 22 mai 1991, la dotation se trouve au passif en deux lignes :

- La **dotation** comprend :
  - les apports de la SCF,
  - le legs Grammaticakis en 1989,
  - les 10 % statutaires annuels des produits du patrimoine,
  - la quote part de 315 kF provenant de la vente des Eyzies en 1992,
 déduction faite :
  - des prélèvements autorisés de :
    - 1 500 kF en 1988,
    - 1 000 kF en 1993
  - du montant des prix Le Bel et Sue attribués à fin 1993  
soit un net de.....11 907 125,63 F  
auquel il faut ajouter :
  - dotation en attente de réemploi soit.....  
.....1 000 000,00 F
  - prélèvement sur la dotation, autorisé en 1993 pour les indemnités de licenciements..  
.....- 392 319,00 F

Total	12 514 806,63 F
plus dotation statutaire au titre de 1993....	.....41 669 00 F
	<hr/>
	12 556 475,63 F
dont la contrepartie à l'actif est :	
– immeuble de la rue Saint-Jacques.....	.....6 250 000,00 F
– un portefeuille de titres.....	6 306 475,63 F
	<hr/>
	12 556 475,63 F

• La **dotation pour activités générales** correspond aux autres actifs apportés par les associations mères, dont le montant initial de 3 828 kF est immuable dans le temps, mais dont la composition de la contrepartie à l'actif du bilan est variable sous forme d'immobilisations matérielles, stock, créances, trésorerie et titres de placement.

pour un total de.....3 827 804,98 F  
dont la contrepartie est à l'actif dans le portefeuille.

**Ces dotations ne peuvent être utilisées qu'avec l'accord de votre assemblée et des autorités de tutelle.**

Les **autres capitaux propres** sont comptabilisés comme suit :

– Résultat courant siège.....	- 558 245,33 F
– Résultat des unités périphériques.....	.....142 103,24 F
– Solde sur projet associatif 1991/1992 dont le montant était à l'origine de 615 000 F.....	.....21 702,24 F
– Projet associatif 1993/1994 décidé par assemblée du 5 décembre 1992...700 000,00 F	
	<hr/>
Total.....	305 560,15 F

D'autre part, nous portons à votre attention les points suivants :

1 - Suite à notre demande, il a été comptabilisé en 1993 les résultats des sections et divisions soit :

. Résultats antérieurs à 1993.....	953 695,39 F
Ces résultats sont comptabilisés au passif en provisions pour frais des unités périphériques. Cette affectation est à confirmer par l'assemblée générale.	
. Résultat exercice 1993.....	142 103,24 F
Ce résultat est compris au passif dans le résultat de l'année.	

La contrepartie, à l'actif du bilan, est la suivante :

. Valeurs mobilières des sections et divisions.....	344 451,16 F
. Banques des sections et divisions.....	.....751 347,47 F

2 -Nous rappelons que depuis 1988, votre Association a décidé de ne plus pratiquer d'amortissement sur l'immeuble de la rue Saint-Jacques, qui figure donc pour sa valeur d'apport de 6 250 000 F.

Nous certifions que les comptes annuels, bilan, compte de résultat et annexe, tels qu'ils sont joints au présent rapport et faisant apparaître :

- une perte courante du siège, après subventions versées aux divisions et sections.....- 558 245 F
- un bénéfice des divisions et sections après

subventions reçues du siège.....142 103 F  
sont réguliers et sincères et donnent une image fidèle du résultat des opérations de l'exercice écoulé, ainsi que de la situation financière et du patrimoine de l'Association à la fin de cet exercice.

### Vérifications et informations spécifiques

Nous avons également procédé, conformément aux normes de la profession, aux vérifications spécifiques prévues par la loi.

Nous n'avons pas d'observation à formuler sur la concordance avec la comptabilité sociale des informations données dans le rapport de gestion du trésorier et dans les documents adressés aux membres sur la situation financière et les comptes annuels.

Paris, le 17 juin 1994

Le Commissaire aux Comptes  
**F.-M Richard et Associés**  
La Présidente  
**Ginette Piquy**

SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE

BILAN AU 31 DECEMBRE 1993

	Exercice clos le 31/12/93	Exercice clos le 31/12/92
<b>ACTIF</b>		
<b>IMMOBILISATIONS INCORPORELLES</b>		
Logiciels	32 897,16	
Amortissements	-32 111,07	3 910,43
<b>IMMOBILISATIONS CORPORELLES</b>		
Immeuble	6 250 000,00	
Installations générales	246 933,24	
Amortissements	-127 947,79	118 985,45
Matériel de bureau	575 505,96	
Amortissements	-488 036,00	87 469,96
Mobilier	150 548,19	
Amortissements	-109 582,45	40 965,74
<b>IMMOBILISATIONS FINANCIERES</b>		
Prêt au personnel	12 111,00	
Dépôt et cautionnement	134,00	41 300,00
<b>PORTEFEUILLE</b>		
Dotations	6 306 475,63	6 657 125,63
Dotations pour fonctionnement général	3 827 804,98	3 827 804,98
<b>TOTAL ACTIF IMMOBILISE</b>	<b>16 644 732,85</b>	<b>17 053 530,18</b>
<b>CREANCES</b>		
Fournisseurs avances versées	52 666,59	242 886,36
Clients	96 071,50	
Autres créances	248 107,05	
Produits à recevoir	286 394,67	827 003,21
<b>VALEURS MOBILIERES DE PLACEMENT</b>		
Tresorerie portefeuille SFC	399 760,90	1 089 546,51
Valeurs mobilières des sections et divi:	344 451,16	744 212,06
<b>DISPONIBILITES</b>		
Banques SFC siège	323 633,24	
Banques des sections et divisions	751 347,47	
Cheques postaux	20 000,00	
Caisse	3 220,72	1 087 675,14
<b>COMPTE DE REGULARISATION</b>		
Saisie arrêt sur salaire	6 000,00	
Charges constatées d'avance	108 211,50	116 038,91
<b>TOTAL ACTIF CIRCULANT</b>	<b>2 639 764,80</b>	<b>3 363 150,13</b>
<b>TOTAL DE L'ACTIF</b>	<b>19 284 497,65</b>	<b>20 416 683,31</b>

SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE

BILAN AU 31 DECEMBRE 1993

	Exercice clos le 31/12/93	Exercice clos le 31/12/92	
		Après répartition	Avant répartition
<b>PASSIF</b>			
<b>DOTATION</b>			
Dotations	11 907 125,63	12 907 125,63	12 592 125,63
Dotation pour fonctionnement général	3 827 804,98	3 827 804,98	3 827 804,98
<b>DOTATION EN ATTENTE DE REEMPLOI</b>			
Montant accordé	1 000 000,00		
Utilisation en 1993	-392 319,00		
<b>RESULTAT DE L'EXERCICE (SFC SIÈGE)</b>			
Résultat courant	-558 245,33		-464 841,93
Plus value groffe			965 000,00
Vente oeuvres			700 000,00
Résultat des unités périphériques 1993	142 103,24		
<b>PROJET ASSOCIATIF</b>			
1991/1992	21 702,24	21 702,24	
Prélèvement temporaire AGO 17/11/1992	700 000,00	700 000,00	-163 455,83
1993/1994	721 702,24		
<b>TOTAL FONDS PROPRES</b>	<b>16 648 171,76</b>	<b>17 456 632,85</b>	<b>17 456 632,85</b>
<b>PROVISIONS POUR RISQUES ET CHARGES</b>			
Provisions pour ravalement	400 000,00	350 000,00	350 000,00
Provisions pour frais des unités périphériques	953 695,39		
<b>DETTES</b>			
Fournisseurs	496 447,06	682 179,31	682 179,31
Clients avances reçues	450,00		
Personnel	132 695,00		
Organismes sociaux	163 572,26		
Etat	419 687,26	377 004,59	377 004,59
<b>AUTRES DETTES</b>			
CHARGES A PAYER	117 812,21	1 013 441,57	1 013 441,57
<b>COMPTE DE REGULARISATION</b>			
Produits constatés d'avance	80 992,66	32 704,70	32 704,70
	167 241,31	504 720,29	504 720,29
<b>TOTAL DETTES</b>	<b>1 282 630,50</b>	<b>2 610 050,46</b>	<b>2 610 050,46</b>
<b>TOTAL DU PASSIF</b>	<b>19 284 497,65</b>	<b>20 416 683,31</b>	<b>20 416 683,31</b>

## PRIX 1994 Grands Prix

### PRIX LE BEL

Le prix Le Bel 1994 a été attribué à Andrée Marquet.

Andrée Marquet fait partie des personnalités françaises les plus connues dans le monde scientifique. Ingénieur ENSCP, elle complète cette formation par une thèse chez le professeur J. Jacques puis par deux stages postdoctoraux, l'un en Suisse chez le professeur Arigoni, l'autre chez le professeur Ringold aux États-Unis. Elle commence ensuite une carrière au CNRS et obtient en 1975, le titre de directeur de recherche. Depuis 1978, elle est professeur à l'université Pierre et Marie Curie. Elle a été promue à la classe exceptionnelle en 1990.

Malgré l'augmentation constante de ses responsabilités dans le domaine de l'enseignement, la recherche a toujours été son activité principale. Celle-ci peut se diviser en deux grandes époques :

- Les études menées jusqu'en 1976-1978 furent dédiées aux problèmes de régio- et stéréosélectivité.

- A partir de 1976-1978, l'analyse des mécanismes réactionnels est toujours la base de l'approche des problèmes traités, mais ceux-ci relèvent maintenant de l'enzymologie ou de la réceptologie. C'est d'ailleurs A. Marquet qui introduira le terme «chimie biologique» dans le lexique scientifique.

Les problèmes abordés sont fondamentaux avec pour objectif la connaissance des mécanismes biologiques, mais les sujets sont choisis dans des domaines où la probabilité de retombées rapides en pharmacologie ou en phytosanitaire est forte.

A. Marquet a été présidente de la division Chimie organique de la SFCen 1986-1987. Elle est actuellement présidente de la section 20 du Comité national du CNRS et membre correspondant de l'Académie des sciences. Elle a reçu le prix de la division Chimie organique, le prix L. La Caze et la médaille Berthelot de l'Académie des sciences, et la médaille d'argent du CNRS.

### PRIX SUE

Le prix Sue 1994 a été attribué à Jean-Paul Malrieu.

Ancien élève de l'ENS (Ulm), Jean-Paul Malrieu entre au CNRS en 1964 au Laboratoire de biochimie théorique dirigé par M.

Pullman. Il a ensuite été affecté au Laboratoire de physique quantique de Toulouse dont il a été l'animateur principal puis le directeur jusqu'en 1988. Il est directeur de recherche de première classe au CNRS depuis 1982.

Son fil conducteur en recherche, depuis ses débuts jusqu'à aujourd'hui, pourrait être résumé par deux mots : calculer, comprendre : compréhension intime des phénomènes physiques mis en jeu et production d'outils nouveaux, plus efficaces (méthode PCIO, élégante et efficace combinaison de la localisation et de la théorie des perturbations ; algorithme CIPSI qui a permis, notamment, les premières descriptions précises des états électroniques excités ; hamiltoniens effectifs intermédiaires).

La vision de l'ordre électronique, en particulier local, lui permet de mieux comprendre les phénomènes physiques et a débouché sur des modèles très simples, mais précis (hamiltoniens modèles type Hubbard ou hamiltoniens de Heisenberg non empiriques) pour l'étude des systèmes étendus, notamment fortement délocalisés comme les systèmes conjugués.

Jean-Paul Malrieu est un des seuls chimistes quanticiens qui aille à la rencontre des systèmes étendus fortement corrélés et noue ainsi des liens avec la physico-chimie des agrégats, la physique et la chimie du solide.

Il ne faut pas oublier son rôle de formateur exceptionnel (l'École de Toulouse» en chimie quantique, l'Institut de Recherche sur les Systèmes Atomiques et Moléculaires Complexes).

## PRIX 1994 Prix des divisions

### Division Catalyse : Françoise Quignard

Le prix a été attribué à Françoise Quignard (chargée de recherche, Institut de Recherche sur la Catalyse, Villeurbanne). Actuellement, elle explore les potentialités catalytiques de complexes moléculaires, immobilisés sur ou dans des supports inorganiques originaux.

### Division Chimie de coordination : Bernard Meunier

Le prix a été attribué à Bernard Meunier (Laboratoire de chimie de coordination, Toulouse). Récemment, ses recherches ont concerné les métallophorphyrines anti-VII.

Division Chimie Organique : Daniel Uguen et François Brion

Le prix de la division réservé à un universi-

taire a été attribué à Daniel Uguen (directeur de recherche, Université de Strasbourg) pour le développement de nouvelles méthodes de synthèse et l'application à l'obtention de composés de structures élaborées.

Le prix de la division réservé à un industriel a été attribué à Francis Brion (Roussel Uclaf) pour ses travaux de synthèse. Aujourd'hui, il s'intéresse aux nouvelles molécules douées de propriétés biologiques intéressantes dans les domaines cardiovasculaires et antibiotiques b lactames.

### Division Chimie physique : Philippe Walter

Le prix de la division a été attribué à Philippe Walter (chercheur au Musée du Louvre, détaché au LMRF, chercheur associé de l'URA 880) pour ses travaux d'analyse des surfaces de patines de matériaux archéologiques et d'analyse de peinture.

### Division Chimie du solide : Clément Sanchez

Le prix a été attribué à Clément Sanchez (directeur de recherche, Laboratoire de chimie de la matière condensée, université Pierre et Marie Curie, Paris) pour ses travaux sur les procédés sol-gel.

### Division Matériaux polymères et élastomères : Bruno Ameduri.

Le prix a été attribué à Bruno Ameduri (chargé de recherche, URA 1193, Montpellier) pour ses travaux sur la chimie des polymères fluorés.

## GROUPE Formulation et formation

### JOURNÉE DE FORMATION SUR LES PARAMETRES DE SOLUBILITÉ

Paris, 9 septembre 1994

La journée se déroulera de 9 h à 18 h.

Renseignements et inscription : Mme E. Nakache, ISMRA, URA 480, CNRS, Polymères et Interfaces, 14050 Caen Cedex. Tél. : 31.45.28.42.

### SFC INFO N° 50

Juin 1989 : première parution de *SFC Info*, bulletin des membres de la Société Française de Chimie.

Ce numéro de juillet-août 1994 est le 50<sup>e</sup> de la série

## CLUBS DES JEUNES

## JOURNÉES JEUNES SFC 94

Un transport en car organisé au niveau national

Pour éviter toute confusion, nous rappelons à l'ensemble de nos membres le service de transport mis en place par l'organisation «Jeunes» de SFC 94. Il est prévu de transporter tous les jeunes sociétaires ou doctorants s'inscrivant aux trois Journées Jeunes par le biais du bulletin d'inscription qu'ils ont dû recevoir par la Poste.

Les villes de départ et les tarifs sont les suivants :

Bordeaux : 363,80 F, Paris : 227,00 F, Montpellier : 264,00 F, Rennes 309,80 F, Rouen : 223,00 F, Lille : 322,70 F, Clermont-Ferrand : 134,00 F, Nancy : 254,00 F, Strasbourg : 248,00 F, Toulouse : 268,00 F, Dijon : 182,00 F, Reims : 268,80 F.

Pour les villes de Perpignan et de Caen, étant donné le faible nombre de participants, aucun service de car n'est prévu (nous leur conseillons de partir de Montpellier pour Perpignan et de Rouen pour Caen). Pour les sociétaires de ces deux villes, s'adresser à l'adresse ci-dessous.

Enfin, pour la ville de Marseille, un car a été mis en place par le Club de Jeunes grâce à l'École de Chimie et à l'université (s'adresser au président du Club local, Jacques Ragot).

En espérant que vous viendrez nombreux, nous vous rappelons que les inscriptions seront closes au 31 août et non au 15 juillet comme précédemment annoncé.

**L. Cataldo**

Président du Club de Lyon

Pour l'organisation «Jeunes» de SFC 94 et pour la Coordination nationale des clubs des jeunes.

Renseignements : Laurent Cataldo, UCB LYON I, Bât. 731 (2ème étage), 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex. Tél. : 72.43.14.04 - 72.44.81.30. Fax : 72.43.13.96. 72.43.12.33.

**TRAITEMENT DES DÉCHETS DE LABORATOIRE**

Pollutec

vendredi 21 octobre 1994, 9h à 18h30

L'Actualité Chimique organise une demi-journée d'étude sur le traitement des déchets de laboratoire dans le cadre du Salon Pollutec - Eurexpo à Lyon.

Les différents thèmes abordés seront :

- déchets de laboratoire et réglementation,
- l'élimination des déchets dans une grande école de chimie,
- l'élimination des déchets dans les laboratoires industriels,
- débats sur les solutions d'aujourd'hui les contraintes de demain
- conclusions.

Renseignements : G. Perreau, Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. (1) 43.25.20.78. Fax : (1) 43.25.20.78.

# Manifestations

**CHAOS : LES LIMITES DU PRÉDICTIBLE**

PARIS

Jusqu'au 25 septembre 1994

Cette exposition du Palais de la Découverte (salle 50) est un parcours fascinant à travers l'histoire de la science et la théorie du chaos. Les visiteurs pourront explorer les limites du chaos et de leur savoir en manipulant des modèles scientifiques, des simulations sur ordinateur et à travers des films vidéo.

Elle est réalisée conjointement par le Musée de La Haye, le Musée de la Ciència de Barcelone et le Palais de la Découverte, sous l'égide de l'Union Européenne.

Renseignements : Palais de la Découverte, avenue Franklin Roosevelt, 75008 Paris. Tél. : (1) 40.74.81.04. Fax : (1) 40.74.81.09

**SÉMINAIRES DE CHIMIQUE ORGANIQUE DE PARIS VI**

PARIS

Septembre 1994

Les conférences ont lieu à 11 h, 8 rue Cuvier, salle 434, (4e étage). - 19-20 septembre 1994 (amphi F1, bâtiment F) 11e Journées du Campus Jussieu (JCOCJ), en association avec les Laboratoires Merck-Clévenot.

Conférence des professeurs W.B. Motherwell (University College, Londres), B. Giese (université de Bâle). - 26 septembre 1994 (bâtiment F (74) : M. Hidai (université de Tokyo, Japon) : *Towards direct synthesis of organo-nitrogen compounds from molecular nitrogen.*

Renseignements : A. Alexakis, tour 44-45, 2e étage, 4 place Jussieu, Paris 75005. Tél. : (1) 44.27.55.67.

**SCIENCE ET ART**

VERSAILLES

8 septembre- 2 octobre 1994

A l'occasion de ses 70 ans de présence à Versailles, le Centre de recherches agronomiques de Versailles organise une exposition au Carré à la Farine, place du marché Notre-Dame à Versailles. Cette manifestation, dont l'entrée est gratuite, retrace l'histoire de ce centre à Versailles et son influence sur l'évolution de la recherche agronomique.

Renseignements : Marion Tempé, INRA, Versailles. Tél. : (1) 30.83.35.02.

**ESTAC 94**

GRADO, (Italie)

11-16 septembre 1994

La manifestation est le 6e Symposium sur l'analyse thermique et la calorimétrie.

Renseignements : A. Cesaro, Dipartimento di Biochimica, Biofisica E, Chimica delle Macromolecole, Via Valerio 22, I-34127 Trieste, Italie.

**INSA TECHNOLOGIES**

VILLEURBANNE

13-15 septembre 1994

En 1994, Insa Labo, salon du matériel de laboratoire physico-chimique et des biotechnologies, s'installera aux côtés d'Insa Technologies près de la section "capteurs et analyse industrielle" (niveau bas du double mixte). Insa Technologies, qui fête en 1994 ses trente ans, comporte deux nouveaux secteurs : l'électricité industrielle et la sous-traitance électronique. Deux journées sont prévues : - 14 septembre 1994, sur la compatibilité électromagnétique, - 5 septembre 1994, sur la certification d'entreprise (ISO 9000).

Renseignements : SepelCom, Insa Technologies, BP 87, 69683 Chassieu Cedex. Tél. : 72.22.32.49. Fax 72.22.32.18.

### **ECCM CTS2**

HAMBOURG (Allemagne)  
13-15 septembre 1994

L'European Association for Composite Materials, en coopération avec la division Composites de l'Institut of Materials et la Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, organise cette 2e Conférence européenne sur les composites (théorie et pratique des essais mécaniques des composites, normalisation et codes de bonnes pratiques).

Renseignements : H. Thamer, TUHH-Technologie GmbH, Eissendorfer Strasse 38, D-21073 Hambourg, Allemagne. Tél. : +49 40 766 180-0. Fax : +49 40 766 180-18.

### **SCIENTIFIC EXPERTISE IN EUROPEAN PUBLIC POLICY DEBATE**

LONDRES (Grande-Bretagne)  
14-15 septembre 1994

La conférence a pour objectif d'examiner le rôle des expertises scientifiques dans les débats publics politiques, la relation avec les décideurs politiques ou administratifs et les problèmes transfrontaliers.

Renseignements : Shiraz Oshidar, London School of Economics and Political Science, Houghton Street, Londres WC2A 2AE, Grande-Bretagne. Tél. : +44 (71) 955 6813. Fax : +44 (71) 955 6814.

### **SYMPOSIUM EUROPÉEN JAPONAIS TRANSFORMATIONS DE PETITES MOLÉCULES**

RENNES  
14-16 septembre 1994

L'objectif de cette réunion scientifique est de confronter les idées et de présenter les résultats récents sur l'activation sélective de molécules simples par les métaux en catalyse homogène et hétérogène. Une trentaine de conférenciers sont invités, dont un tiers de Japonais.

Renseignements : Prof. P. Dixneuf, Université de Rennes 1, (URA CNRS 415), Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex. Tél. : 99.28.62.80. Fax : 99.28.69.39.

### **GÉOTOXICOLOGIE**

OXFORD (Grande-Bretagne)  
18-22 septembre 1994

Cette conférence internationale est consacrée aux mutagènes et clastogènes dans l'environnement.

Renseignements : Katherine J. Kaye, School of Geography, University of Oxford, Mansfield Road, Oxford OX1 3TB, Grande-Bretagne. Tél. : +44 (865) 271929. Fax : +44 (865) 271929.

### **11<sup>e</sup> JOURNÉES DE CHIMIE ORGANIQUE DU CAMPUS JUSSIEU**

PARIS  
19-20 septembre 1994

Les prochaines Journées de chimie Organique du campus Jussieu sont organisées en

association avec les Laboratoires Merck-Clévenot.

Ces Journées sont ouvertes, librement, à l'ensemble de la communauté scientifique et comportent une série de communication orales par des étudiants en cours de thèse (régulièrement inscrits à l'université P. et M. Curie) qui souhaitent faire part à la communauté scientifique des résultats de leurs travaux. Il est souhaité que cette manifestation puisse susciter des discussions directes entre les divers étudiants préparant une thèse dans le cadre de l'université, tant sur le Campus Jussieu qu'à l'extérieur. Chacune de ces journées sera marquée par la présence d'un conférencier étranger. Cette année, ce sont les professeurs W.B. Motherwell (university College Londres, Grandes-Bretagne) et B. Giese (université de Bâle, Suisse).

Renseignements : Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de chimie des organo-éléments, T44-45 E2, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. (1) 44.27.55.67

### **GLOBAL MARKET OUTLOOK FOR POLYMER ADDITIVES**

CHICAGO (États-Unis)  
19-21 septembre 1994

Renseignements : Jennifer Winch, Intertech Conferences, 411 US Route One, Portland, ME 04105, États-Unis. Tél. : +1 (207) 781-9800. Fax : +1 (207) 781-2150.

### **SURFACE SCIENCE AND ITS APPLICATIONS**

CANCUN (Mexique)  
19-23 septembre 1994

Le 8<sup>e</sup> Congrès latino-américain comporte plusieurs symposiums et des conférences plénières. Langue du congrès : espagnol; portugais, anglais.

Renseignements : Isaac Hernandez-Calderon, CLACSA-8, Departamento de Física, Cinvestav. Apto. Postal 14-740, 07000 Mexico, D.F. Mexique. Fax : +52 (5) 754-6589.

### **THE SCALE-UP OF CHEMICAL PROCESSES**

BRIGHTON (Grande-Bretagne)  
26-29 septembre 1994

Cette 1<sup>re</sup> Conférence internationale traitera tous les aspects du développement à plus grande échelle des procédés - de la législation et des prescriptions, à la production industrielle en passant par la conception et la mise en œuvre de modèles de réaction. Théorie de validation des procédés, utilisation d'instruments, méthodologie dans la simulation de procédé, sécurité et risques, modélisation, calorimétrie sont les principaux thèmes.

Une exposition est prévue.

Renseignements : Scientific Update, Wyvern Cottage, High Street, Mayfield, East-Sussex TN20 6AE, Grande-Bretagne. Tél. : +44(435)873062.

### **Tarif préférentiel**

Formulaire à renvoyer à la Société française de Chimie

250, rue St Jacques, 75005 Paris,  
Tél. : (33-1) 43 25 20 78,  
Fax. : (1) 43 25 87 63.

Nom \_\_\_\_\_ Prénom \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

Code postal \_\_\_\_\_ Ville \_\_\_\_\_

Je souhaite m'abonner à *L'Actualité Chimique* et bénéficier du tarif préférentiel réservé aux Membres de la SFC

À \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ Signature \_\_\_\_\_

# POLLUTEC 94

18 - 21 OCTOBRE 1994

Lyon - Eurexpo - France Ouvert de 9h à 18h

## 10<sup>e</sup> SALON INTERNATIONAL DES INDUSTRIES DES TECHNOLOGIES ET DES SERVICES DE L'ENVIRONNEMENT

Eau • Air • Bruit • Déchets • Recyclage  
Énergie • Nettoyage industriel • Paysage

### Pour l'industrie et les collectivités locales



Placé dans le peloton de tête des salons leaders de l'environnement, **POLLUTEC continue en 1994 sa croissance internationale.** Au-delà de ses 70 000 m<sup>2</sup> et de la simple juxtaposition des 1400 sociétés et organismes exposants de 22 pays, POLLUTEC s'impose comme un véritable événement d'information.

• Il ouvre l'accès aux plus récentes technologies susceptibles de répondre à l'attente de ses 40 000 visiteurs professionnels issus des collectivités territoriales et de l'industrie.

• Ces derniers trouveront les nouveaux produits et services présentés par les grands de la profession à même de résoudre leurs problèmes d'environnement mais aussi par plusieurs centaines

de PMI performantes du secteur des éco-industries, et qu'il est impossible de rencontrer ailleurs qu'à POLLUTEC.

• Mieux qu'une publicité ou un document écrit, le contact direct avec les matériels et techniques est l'avantage inégalé du salon POLLUTEC.

• Vous rencontrerez également au salon tous les partenaires

institutionnels et professionnels (sociétés de service, conseils, administrations, syndicats, associations, etc) capables de vous apporter les dernières informations objectives sur le secteur de l'environnement, sur l'évolution des lois et réglementations, les conséquences de celles-ci sur vos activités.

• La présence de très nombreux exposants étrangers constituera

par ailleurs une ouverture sur des expériences originales et des solutions souvent non encore appliquées en France ou en Europe.

• Un programme de conférences, des rencontres, de nombreuses animations vont faire, avec le salon, de POLLUTEC 94 le véritable catalyseur du marché. Une offre complète et diversifiée sera disponible.

A Pollutec 94, les exposants seront regroupés en fonction de leurs activités sur des zones géographiques homogènes : - zone institutionnelle - pavillons étrangers - eau - déchets - matériels pour le recyclage - paysage - énergie et environnement - nettoyage industriel - air - bruit - analyse, mesure, contrôle.

Merci de retourner ce coupon à : POLLUTEC 94/ SEPFI-TECHNOEXPO  70 rue Rivay - 92532 Levallois-Perret Cedex

P 94/105

Nom ..... Fonction ..... Société .....

Adresse ..... Code postal     Ville .....

Pays ..... Tél. .... Fax .....

Je souhaite recevoir le programme des conférences.

Je souhaite recevoir une invitation au salon.

Exposant potentiel, je souhaite recevoir un dossier d'inscription.