l'actualité chimique

Octobre
Novembre
1995

N°6
ISSN 0151 9093

- Le PVC
- Les α-cyanoacrylates
- Épreuves sélectionnées des Olympiades

DUNOD

SOMMAIRE

ÉDITORIAL

- Un regard vers l'avenir, par **G. Montel** 3

INDUSTRIE

- Le PVC, par **F. Sevenster** 5
- Le Sunprène et les Nakan-S, par **C. Maldeme** 11
- La poudre Drysol dans le secteur automobile, par **G. Simonnet** 11
- Récents développements dans le procédé de polymérisation en masse du PVC, par **P. Jentet** 12
- Tissus techniques pour structures textiles, par **A. Helouis** 14

RECHERCHE

- Les α-cyanoacrylates : propriétés et utilisations, par **V. Sailhan, L. Giral, C. Montginoul, F. Schué** 17
- Les Journées de chimie organique, JCO, Palaiseau, 12-15 septembre 1995, par **M. Pereyre** 31
- La Conférence européenne sur la chimie de l'état solide, Montpellier, 4-7 septembre 1995, par **J. Rouxel** 32

ENSEIGNEMENT

- Adaptation de la formation des ingénieurs au marché de l'emploi. 35
  – Pour une amélioration de l'orientation des élèves des lycées vers des carrières industrielles, par **G. Montel** 35
  – Adaptation de la formation des ingénieurs au marché de l'emploi. Rapport original de la première table ronde de la Rencontre européenne de la Commission des titres d'ingénieur. 39
- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie : 41
  Techniques générales de laboratoire : extraction 42
  – Coefficient de partage entre l'eau et le butan-1-ol (protocole et manipulation)
  – Extraction sélective (protocole et manipulation) 45
- La Commission EIP-France. Partenariat éducation-industrie chimique 50
- Les Journées de l'innovation et de la recherche en enseignement de la chimie, 12e Jirec, Strasbourg, 31 mai-2 juin 1995 : Quelques observations sur la mise en œuvre des nouveaux programmes de chimie du secondaire et de l'enseignement de la chimie en Deug, par **G. Montel** 53

FICHE CATALYSE N° 37

- Résonance paramagnétique électronique. Application à la catalyse hétérogène et à la chimie des surfaces 55

HISTOIRE DE LA CHIMIE

- Stanislas Cannizzaro (1826-1910). La passion d'enseigner au service de la chimie, par **M. Scheidecker-Chevallier** 57
- Il y a cent ans 60

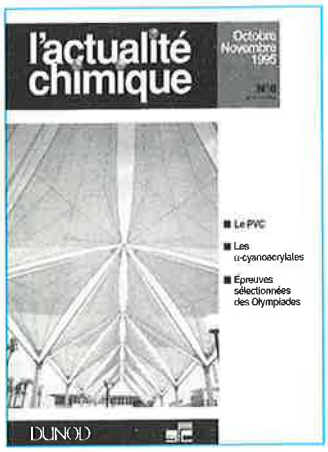
EN BREF 61

NOUVEAUTÉS 67

LIVRES 71

SFC INFO I - VIII

- Activités
- Nouvelles d'ailleurs
- Manifestations



Entrée de l'exposition universelle de Séville (1992). La couverture est réalisée en toile enduite de PVC obtenue par le système Précontraint Ferrari (Soltis). (Cf. l'article d'Anne Helouis «les tissus techniques pour structures textiles» (p. 14) du dossier PVC).

Index des annonceurs

Fret SNCF	IIe Couv.
DUNOD	IIIe Couv.
Forum Horizon Chimie	IVe Couv.
Elf Atochem	p. 4
CNRS	p. 34
Michelin	p. 54
Interchimie	p. 62-63
SFC	p. 66

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

L'Actualité Chimique

Revue de la Société Française de Chimie

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

éditée par Dunod.

Rédaction

Rédacteur en chef
Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint
Thérèse Chaudron

Rédacteur
Miren Helou

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

Comité de rédaction
G. Bram (GHDSO, Orsay)
J. Buendia (Roussel Uclaf)
P. Caro (Cité des Sciences)
M. Carréga (GFP)
A. Chauvel (IFP)
J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC)
J.-P. Foulon (UDP)
J.-P. Guetté (CNAM)
B. Jacquet (SFC)
C. Jeanmart (SFC)
J.-M. Lefour (Polytechnique)
J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem)
T. Ortega (clubs de jeunes)
R. Ouliac (Rhône-Poulenc)
G. Ourisson (ULP, Strasbourg)
A. Picot (Prévention des risques chimiques, Gif-sur-Yvette)

Publication analysée ou indexée par
Chemical abstracts
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
J.-F. Timmel

Maquette
Andréas Streiff

Imprimerie
AGP - 28240 La Loupe

ISSN 0151 9093
Commission paritaire en cours

Publicité
Groupe Media Communication
23bis bd de la Varenne
94100 St Maur-des-Fossés
Tél. : (33-1) 41.81.01.12
Fax : (33-1) 41.81.01.50

Abonnements
SPES
BP 22
41354 Vineuil Cedex
Tél. : (33) 54 50 46 12
Fax : (33) 54 50 46 11

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 3 089 600 F. 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. Lissarrague.

Tarifs

L'Actualité Chimique
(7 numéros par an)
1995

Particuliers/Institutions

France	1000 FF
Export	1200 FF

Etudiants*

France	400 FF
Export	600 FF

** Sur présentation de la carte d'étudiant*

Membres de la SFC
Tarif préférentiel
pour tous renseignements contacter la SFC

© DUNOD, 1995
Tous droits réservés
Dépôt légal : Octobre 1995

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.

ÉDITORIAL

Un regard vers l'avenir

Le recentrage de *L'Actualité Chimique*, annoncé dans le numéro 5, commençait à s'y manifester. Il s'exprime à nouveau dans les rubriques "Industrie" et "Enseignement" de ce numéro : la première apporte, aux enseignants, d'intéressantes informations fournies par des spécialistes du PVC. La seconde offre, aux enseignants du supérieur, la possibilité de bénéficier des fruits de la longue expérience des Olympiades nationales de la chimie en matière d'ouverture vers les approches expérimentales et les applications pratiques de la chimie.

L'enseignement a donc, le premier, bénéficié du recentrage : cet effort se poursuivra dans les numéros suivants. Il est justifié par l'urgence et l'acuité des problèmes qu'il doit actuellement résoudre.

Bien évidemment, les autres secteurs, ceux de la recherche et de l'industrie, seront pris en compte dans un très proche avenir : c'est ainsi que le numéro de décembre sera consacré, pour illustrer l'année Pasteur qui s'achève, à l'apport de la chimie à la biologie. De même, un des premiers numéros de l'année 1996 portera sur l'optimisation des relations entre recherche publique et industrie, un thème qui est en train de prendre une nouvelle dimension.

Cette démarche devrait s'affirmer et se développer au cours de l'année prochaine, grâce, notamment, à la participation active des divisions de la SFC au comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*.

Bien entendu, cette évolution ne conduira pas à écarter les indispensables articles scientifiques de haut niveau destinés, en particulier, à tenir la communauté des chimistes informée des avancés importantes dans les différents domaines de la recherche et de l'industrie chimique.

Il serait fructueux que, dans l'intérêt de tous, les lecteurs de *L'Actualité Chimique* nous fassent part de leurs avis et de leurs opinions sur son évolution, de telle sorte que nous répondions de mieux en mieux à leurs attentes.

Gérard Montel
Rédacteur en chef

PVC *pour l'alimentaire*

Pur et sûr

PVC pur et sûr

Le PVC est léger, solide, sûr et, de plus, parfaitement sain. 80 % de l'eau minérale vendue en France est emballée par du PVC, utilisation agréée depuis plus de 30 ans par le Ministère de la Santé.

Une réponse aux exigences de la distribution et des consommateurs

L'emballage PVC permet de respecter, au prix le plus bas, les exigences du consommateur et l'intérêt du distributeur. Les produits restent frais, protégés des agressions extérieures. De plus, le PVC est robuste et souple. En blister, en barquettes, en films, il permet une parfaite conservation des aliments et des produits qu'il emballe.

Première matière plastique recyclée

Le recyclage du PVC issu des emballages ménagers est aujourd'hui réalité. En 1994, 200 millions de bouteilles d'eau minérale ont été recyclées et ont trouvé une seconde vie sous forme de tuyaux d'évacuation d'eaux usées, de dalles de sols, de pull-overs...

Pour toutes ces raisons, le PVC est aujourd'hui ***la deuxième matière plastique la plus utilisée dans le monde.***

Elf Atochem, leader de la filière plastique en France, se tient à votre disposition pour répondre à toutes vos questions.

N'hésitez pas à contacter
Paule ANTOINE-SOUBRANE,
Tél : (1) 49 00 88 42
Fax : (1) 49 00 88 82

elf atochem
ATO

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS

SAATCHI & SAATCHI GLOBAL COMMUNICATION

Elf Atochem - 4, cours Michelet - Cedex 42 - 92091 Paris-La Défense 10 (France)
Tél. : (1) 49 00 80 80 - Fax : (1) 49 00 83 96

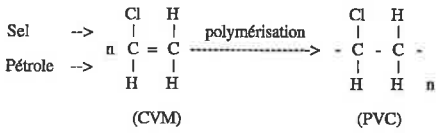
Le PVC

Frédéric Sevenster* *président de la section PVC du Syndicat Professionnel des Matières Plastiques (SPMP), directeur de la division des produits vinyliques d'Elf Atochem*

Le PVC, de l'appellation anglaise "Poly Vinyl Chloride", est le symbole international du polychlorure de vinyle.

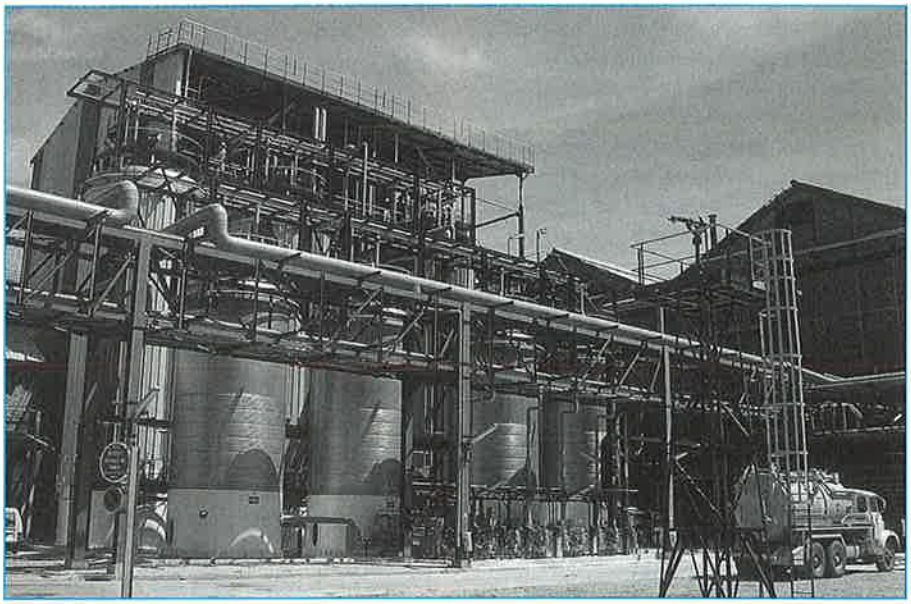
Qu'est-ce que le PVC ?

Le PVC est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM). La polymérisation est la réaction par laquelle des molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne de grande longueur. Le schéma de fabrication du PVC est le suivant :



Ce matériau de synthèse est constitué de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est extrait du sel (57 %).

Le PVC se présente sous forme d'une poudre blanche. Celle-ci doit être additionnée de produits (additifs) permettant sa transformation en objets finis (stabilisant, lubrifiant, plastifiant, pigment, charge, etc.).



L'unité de PVC/MSP (microsuspension) d'Elf Atochem à Saint-Auban (Alpes-de-Haute-Provence).

De par ses additifs, le PVC peut se modifier aisément en fonction des besoins.

Il peut ainsi être :
- rigide ou souple,
- transparent ou opaque,
- incolore ou teinté dans la masse,
- compact ou cellulaire.

Ses principales caractéristiques sont :
- légèreté,
- non biodégradabilité,
- résistance au vieillissement,
- faible inflammabilité naturelle,
- inertie,
- imperméabilité,
- facilité d'entretien,
- isolation électrique,
- innocuité dans le domaine de la santé,
- innocuité dans le domaine du contact alimentaire.

Représentant 18 % en tonnage fabriqué (17 millions de tonnes par an), le PVC est la 2e matière plastique dans le monde. 900 000 tonnes sont consommées en France.

Cette consommation augmente en moyenne de 2 à 2,5 % par an. Elle se répartit en 2/3 d'applications rigides et 1/3 d'applications souples.

Le PVC est présent pratiquement dans tous les domaines de la vie quotidienne.

Ses principales applications sont les suivantes :

- *dans l'habitation et la construction :* revêtement de sols et de murs, fenêtres, cloisons, ameublement, volets, canalisations d'adduction et d'évacuation, clôtures, profilés divers, etc. ;

* Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques (SPMP), Le Diamant A, 14, rue de la République, 92909 Paris-La Défense 10. Tél. : (1) 46.53.10.53. Fax : (1) 46.53.10.73.

Tableau I - Mise en service des premiers ateliers de production de PVC.

Année	Pays	Sociétés
1933	États-Unis	Union Carbide
1935	Allemagne	BASF
1939	France	Saint Gobain
1939	Japon	Shon Nippon
1940	Angleterre	ICI

Le PVC dans les bouteilles plastiques

En France, chaque année, près de cinq milliards de bouteilles d'eau en matière plastique sont consommées, eau minérale et eau de source.

Depuis trente ans, le PVC a été pratiquement le seul matériau utilisé pour cela, grâce à ses excellentes propriétés d'aspect (transparence), d'innocuité et d'inertie (santé, goût) et économiques.

L'agrément unanime des autorités de tutelle concernées (santé, pharmacopée internationale, médecins) est la marque de la parfaite conformité du PVC aux sévères exigences de cette application.

Depuis peu, et surtout depuis un an, un nouveau matériau, lui aussi maintenant agréé "réglementairement", a fait son apparition sur le marché : le polyéthylène téréphtalate (PET).

Doté d'intéressantes propriétés mécaniques et de transformation, il répond essentiellement à un besoin de rationalisation industrielle pour les grands groupes trés diversifiés et fortement exportateurs (Évian, Vittel) et, cela, au moment où ces grandes marques doivent renouveler leur parc de machines à embouteiller.

Il reste que son prix (supplément de 20% environ par bouteille produite) va sans doute cantonner son usage aux marques de prestige qui se battent pour la domination des marchés et sont économiquement aptes à absorber le surcoût.

Pour les autres, notamment les eaux de source, dont les consommateurs sont plus sensibles au prix de vente au détail, et dont le développement est spectaculaire, le PVC garde le meilleur équilibre qualité/coût, ce qui lui promet encore de beaux jours dans l'application.

Deux manifestations de cette bonne santé du PVC se sont produites récemment :

• Le dernier en date des investissements en machines d'embouteillage concerne deux lignes à base de PVC (Roxane).

• 1994 aura vu le PVC pour corps creux en France augmenter de + 7%.

La bouteille PVC n'est pas près de disparaître !

• *dans l'emballage* : bouteilles, films souples, boîtes pour corps gras, pâtisserie, conditionnement de pièces en libre-service, etc. ;

• *dans le domaine électrique* : câbles, gaines, chemins de câbles, boîtiers, etc. ;

• *dans les biens de consommation courante* : textile (chlorofibres), maroquinerie, chaussures, bottes, habillement, articles de bureaux, papeterie, jouets, piscines, articles gonflables, etc. ;

• *dans les transports* : mastics d'isolation, garnitures intérieures, tableaux de bord, protections latérales, bâches, mousses d'isolation pour camion, bateaux gonflables, etc. ;

• *dans l'agriculture* : bâches d'ensilage, tuyaux d'arrosage, films de forçage, tuyaux d'irrigation, de drainage et d'arrosage, serres, matériels d'horticulture, etc. ;

• *dans le domaine médical* : matériel hospitalier (tubes de transfusion, poches à sang, gants médicaux, alèses, etc.) et conditionnement de produits pharmaceutiques.

Le PVC est économe en ressources naturelles non renouvelables.

Le PVC est récupéré et recyclé. De plus, comme les autres matières plastiques, le PVC aide également à brûler les ordures ménagères. Il apporte de l'énergie qui, récupérée, économise les ressources naturelles.

Le PVC a fait l'objet d'un écoprofil complet par l'APME (Association of Plastics Manufacturers in Europe).

Le PVC n'est pas classé "substance dangereuse" selon les directives 67/548/CEE et 91/325/CEE.

Une fiche de données de sécurité conforme à la directive 91/155/CEE est fournie par les producteurs de PVC.

Un peu d'histoire

Le PVC est en fait l'une des plus anciennes matières plastiques découvertes (1835), bien que son histoire industrielle appartienne au XXe siècle.

Les grandes étapes de son histoire sont les suivantes :

• **En 1835** : le Français H. Regnault observe que la réaction du dichloréthane et de la potasse, sous l'action de la lumière solaire, conduit à la formation d'une poudre blanche selon la réaction :

$$n\ CH_2Cl - CH_2Cl + n\ KOH \rightarrow (- CHCl - CH_2 -)_n + n\ KCl + n\ H_2O$$

Cette première synthèse du PVC n'a donné suite à aucune application industrielle pendant près d'un siècle.

• **En 1872** : l'Allemand Bauman précise l'action des radiations lumineuses sur le chlorure de vinyle.

• **En 1892** : le Français Henri Moissan réalise la synthèse du carbure de calcium en faisant réagir le coke et la chaux dans un arc électrique.

L'acétylène, obtenu par réaction de l'eau sur le carbure de calcium suivant la réaction :

$$Ca\ C_2 + 2\ H_2O \rightarrow HC{\equiv}CH + Ca\ (OH)_2$$

est une molécule à triple liaison $HC{\equiv}CH$, très réactive et ce gaz offre aux chimistes de grandes possibilités réactionnelles.

• **Au début du XXe siècle** : les chimistes allemands et notamment ceux de la société BASF recherchent de nouveaux produits pour utiliser les excédents de carbure de calcium. En 1914, Klatte dépose le brevet de fabrication du chlorure de vinyle par réaction entre l'acétylène et le chlorure d'hydrogène :

$$HC{\equiv}CH + HCl \rightarrow H_2C = CHCl$$

et de l'obtention de "masses plastiques" à partir de celui-ci.

• **Au début des années 1930**, la production industrielle du PVC apparaît (*tableau I*). Le délai, entre le dépôt du brevet et le démarrage de la production industrielle, correspond à la recherche des nombreux adjuvants nécessaires à la transformation de la poudre de PVC.

Ces adjuvants sont :

. des *stabilisants* pour absorber l'acide chlorhydrique qui se dégage lors de la gélification,

. des *lubrifiants* qui empêchent le PVC d'adhérer aux parois des moules,

. des *plastifiants* qui permettent d'obtenir des pièces de souplesse variable.

• **En 1933** : aux États-Unis, Senon brevète l'utilisation des esters des acides phosphorique et phtalique comme plastifiants et la société Union Carbide réalise la première production industrielle de PVC.

• **En 1935** : la société BASF, en Allemagne, met en service son premier atelier de production de PVC, après avoir lancé un programme de recherche sur les méthodes de polymérisation et de mise en œuvre de ce produit. Le nouveau polymère est d'abord utilisé à la place du caoutchouc dans l'isolation des câbles électriques.

• **En 1939** : Saint-Gobain met en service un atelier de production de PVC dans la banlieue de Lyon, à Saint-Fons. AuJapon, Shin Nippon lance une unité de production.

• **En 1940** : ICI met en service la première unité anglaise.

Après la Seconde Guerre mondiale, la technique du calandrage permet le développement de l'utilisation des feuilles en PVC plastifié en remplacement du cuir dans la maroquinerie.

A cette période, Peter Goldmarck, directeur des recherches de CBS, met au point les premiers disques microsillons sur support de copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle.

• **Vers le milieu des années 1960**, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages, alimentaires ou non, et son développement va être spectaculaire, surtout en France. Les progrès accomplis dans le domaine des stabilisants et dans la technologie des extrudeuses contribuent à la croissance rapide du PVC rigide, en particulier dans les applications du bâtiment : canalisations, gouttières, huisseries...

C'est également, à cette époque, que la pétrochimie prend la relève de la carbochimie : le procédé à base d'acétylène est remplacé par l'oxychloration de l'éthylène (procédé mis au point dans les années 60 par Dow, Goodrich et Stauffer). Cette nouvelle technologie s'est rapidement imposée à tous les producteurs de chlorure de vinyle avec quelques variantes concernant la catalyse, les réacteurs et les paramètres de réaction (pression, température).

En France, c'est Chloé, (devenue Elf Atochem aujourd'hui) qui a industrialisé ce nouveau procédé en 1969 à Lavéra (Bouches-du-Rhône).

Le PVC surchloré (PVC-C), un polymère (technique) en plein essor

Le produit

Découvert au États-Unis dans les années 50, le PVC surchloré (65 à 69 % de chlore), obtenu par procédé en phase gaz, est synthétisé pour la première fois en 1961 dans les laboratoires de Pechiney Saint-Gobain. Son développement commercial a réellement démarré en 1972 avec une production industrielle installée à l'usine de Saint-Fons.

Ce produit de spécialité, dont le seul producteur européen est Elf Atochem, a connu une croissance moyenne annuelle de 17 % sur les 5 dernières années (1989/1994). Sur un marché mondial de 50 000 tonnes, dont les pays phares sont les États-Unis, la France et l'Allemagne, Elf Atochem diffuse sa gamme de produits Lucalor dans diverses applications.

Ses utilisations

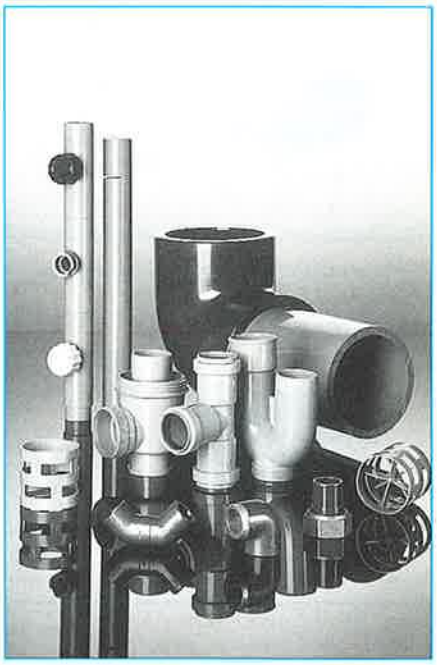
Le PVC surchloré est étroitement lié au secteur du bâtiment dans des applications diverses telles que :
- système de distribution sanitaire d'eau chaude sous pression,
- dispositif de pulvérisation, système d'arrosage de lutte contre l'incendie.

Grâce à ses propriétés intrinsèques, le PVC surchloré résiste à la chaleur (90-100 °C), à la pression (90 °C/3 Bar), aux agressions chimiques et au feu (classe M1).

On peut également utiliser le PVC-C Lucalor, pour les mêmes raisons, dans les systèmes d'évacuation de liquides corrosifs (industrie) ou d'eaux usées.

D'autres secteurs sont également concernés par le produit :
- le bardage de plaques de décoration/protection et profilés fenêtre,
- l'industrie du papier et le traitement de surface,
- l'industrie textile qui fabrique une chlorofibre améliorée pour des vêtements chauds (ligne Damart) et de protection (tissus résistant au feu).

Ce polymère de spécialité est un matériau fiable (garantie du système = 50 ans) et économique par rapport aux métaux utilisés dans l'installation sanitaire (cuivre, acier galvanisé) qui peut s'appuyer sur une expérience de 20 ans par rapport aux plastiques concurrents (polypropylène, polybutylène).



Gamme de produits en PVC surchloré

L'environnement

Ce formidable essor du PVC au XXe siècle (qui a placé ce matériau au 2e rang des matières plastiques les plus consommées dans le monde) est le double résultat de ses propriétés d'usage très variées ainsi que de son respect de l'environnement.

La polymérisation du PVC

La fabrication du PVC se fait à partir d'un monomère (CVM) sous forme gazeuse. Aussi des précautions draconiennes sont prises lors de ses transferts jusqu'aux stockages de l'usine de fabrication de PVC. Aucun incident avec atteinte à l'environnement n'est intervenu dans ce domaine depuis plus de 20 ans.

Le CVM et les autres ingrédients de fabrication (catalyseurs, dispersants...) sont incorporés à de l'eau jouant le rôle de milieu réactionnel. La polymérisation s'effectue en circuit fermé. Les eaux résiduaires sont ensuite traitées sur place sans sortir des lieux de fabrication.

A la fin de la polymérisation, un dégazage-récupération du CVM, suivi d'un séchage du PVC sont effectués. Les effluents gazeux sont détruits par incinération avec traitement des émissions gazeuses. C'est un gaz dangereux et toxique, aussi sa concentration dans les ateliers de fabrication est surveillée en continu. Cette concentration est toujours largement inférieure à la concentration maximale admissible de 3 ppm vol. (partie par million) soit 8 mg/m^3.

Les producteurs de PVC européens ont signé une charte dans laquelle ils s'imposent des contraintes de fabrication supérieures à celles fixées par les directives européennes en matière d'environnement.

La fabrication du PVC est économe en énergie ainsi que le démontre l'écoprofil complet réalisé à ce sujet par l'Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME).

Le PVC : aucun danger

Le PVC se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Le PVC n'est pas classé "dangereux" selon les directives 67/548/CEE et 91/325/CEE, et il ne présente aucun danger pour l'environnement du fait de son inertie.

Le PVC n'est pas biodégradable.

Il n'a pas d'impact sur la couche d'ozone, sur la qualité des eaux (potables, de rivières, sources, mers ou océans...), sur les espèces animales et végétales.

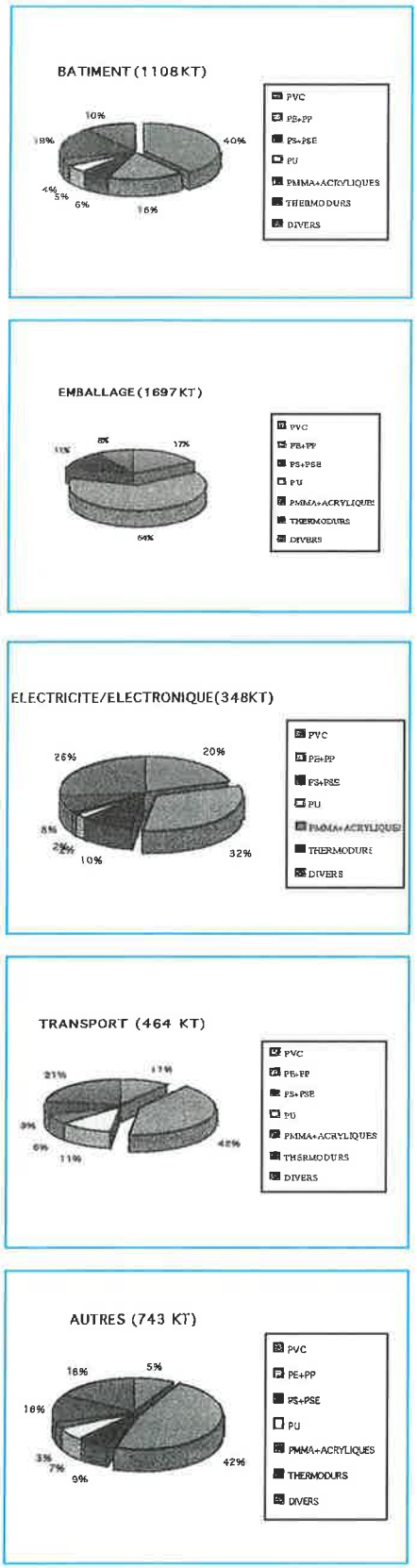


Figure 1 - **Ventilation des marchés par produit.**

Tableau II - **Evolution de l'activité du PVC en France (en kt).**

Années	Production	Importations	Exportations	Consommation apparente	Consommation réelle
1984	790	173	306	657	650
1985	820	195	346	669	685
1986	891	215	375	732	733
1987	927	250	440	737	780
1988	1 010	249	480	779	835
1989	1 050	299	526	828	867
1990	1 027	349	581	795	920
1991	1 054	316	588	782	870
1992	1 092	314	602	804	871
1993	1 149	248	659	739	835
1994	1 154	300	683	772	895

Les produits finis en PVC

Les principales utilisations sont dans le bâtiment (canalisations, fenêtres, fermetures, etc.) où la durée de vie est longue, parfois supérieure à 50 ans. Les autres utilisations, en particulier l'emballage, permettent des économies d'énergie (transports, distribution, etc.) et des économies de coût (légèreté, volume, etc.).

Les produits finis en PVC comportent des ingrédients, nécessaires à la transformation, intimement liés à la structure du polymère, qui ont une migration très faible. Les seules pollutions possibles sont essentiellement visuelles, et sont dépendantes de la réutilisation ou valorisation ultérieure de ces emballages.

La valorisation des déchets en PVC

Les articles en PVC après usage, génèrent deux types de déchets :

– les déchets industriels,

– les déchets ménagers (emballage principalement).

Les déchets industriels (de transformation essentiellement) sont pratiquement tous récupérés directement par les transformateurs qui les réincorporent dans leur fabrication.

L'importante utilisation du PVC dans l'emballage des eaux minérales a amené, depuis plusieurs années, les producteurs de PVC à créer une filière de valorisation spécifique de ces produits. Actuellement 200 millions de bouteilles font l'objet de collecte (*Cf.* l'article "L'exemple français du recyclage de la bouteille PVC : Recy PVC SA" (*L'Actualité Chimique*, novembre 1994, p. 68-70)), régénération

Tableau III - **Principales applications du PVC avec leur production (en tonnage).**

		1988	1991	1993	1994	Variations 94/93
Rigides		585 000	607 000	575 000	620 000	8
dont :	Tubes	205 000	205 000	180 000	196 000	9
	Corps creux	248 000	255 000	240 000	255 000	6
	Profilés	70 000	75 000	103 000	111 000	8
	Plaques et feuilles	26 000	28 000	23 000	23 000	0
	Raccords	19 000	17 500	15 000	21 000	40
	Divers	17 000	26 500	14 000	14 000	0
Souples		250 000	263 000	260 000	275 000	6
dont :	Films et feuilles (calandrés et extrudés)[1]	37 000	33 000	35 000	55 000	57
	Câbles et fils électriques	57 000	65 000	64 000	69 000	8
	Revêtement de sol	43 000	49 000	46 000	60 000	30
	Tissus et papiers enduits	23 000	24 000	22 000	27 000	23
	Profilés et tuyaux	46 000	45 000	44 000	27 000	- 39
	Chaussures	18 000	16 500	16 000	14 000	- 13
	Divers	26 000	30 500	33 000	23 000	- 30

[1] à partir de 1994 les films extrudés et calandrés sont groupés.

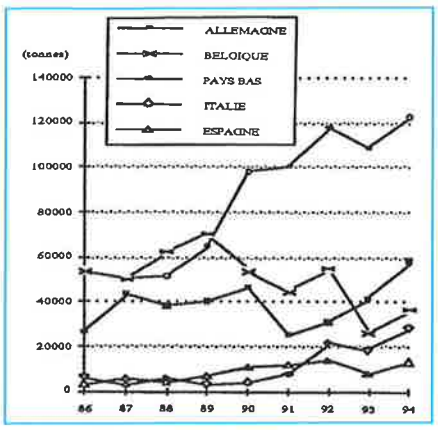


Figure 2a - **Évolution des importations PVC (principaux fournisseurs)**

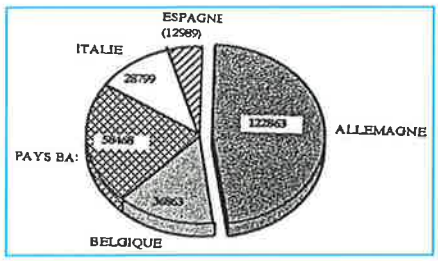


Figure 2b - **Importations PVC (principaux pays fournisseurs) 1994.**

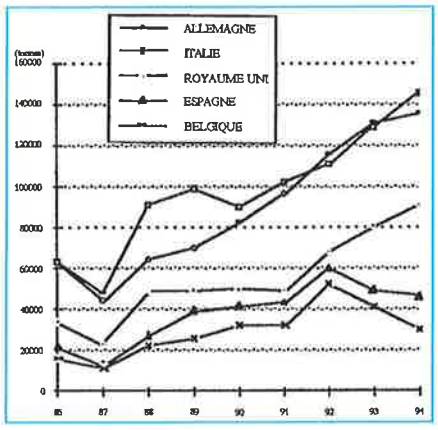


Figure 3a - **Évolution des exportations PVC (principaux clients).**

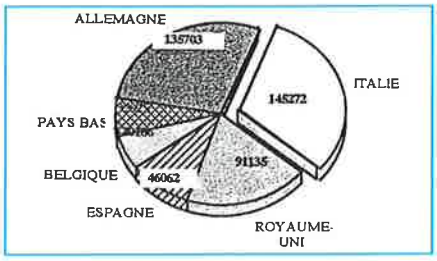


Figure 3b - **Exportations PVC (principaux pays clients) 1994.**

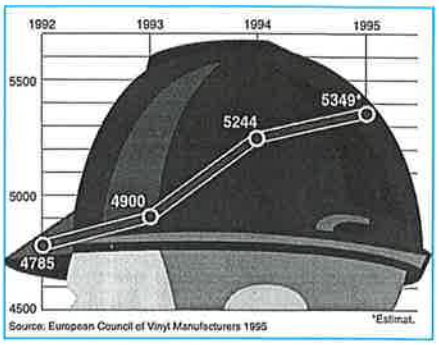


Figure 4 - **Production du PVC en augmention dans l'Europe de l'Ouest (kt).**

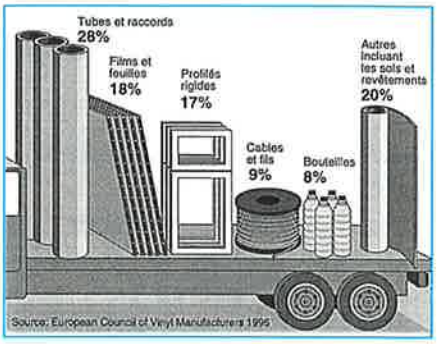


Figure 5 - **Les principales applications du PVC de l'Europe de l'Ouest.**

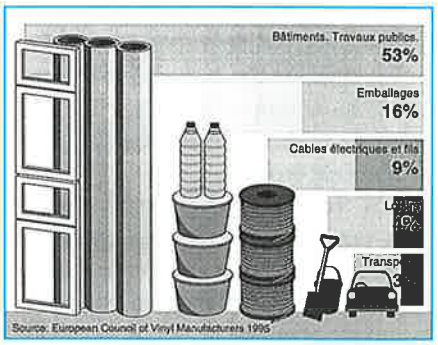


Figure 6 - **Les cinq premières branches industrielles utilisatrices du PVC en Europe de l'Ouest.**

et réutilisation des déchets sous forme de produits finis (tuyaux, murs antibruit, équipements routiers, etc.).

Les autres déchets ménagers de faible poids sont essentiellement incinérés avec les ordures ménagères où ils apportent une économie importante de combustible, tout en ne représentant que 0,65 % de l'ensemble des déchets ménagers.

D'importants projets sont en cours de réalisation pour augmenter le nombre des installations de recyclage, ainsi que pour développer la recherche d'une valorisation chimique des déchets.

L'incinération du PVC contenu dans les ordures ménagères avec récupération d'énergie est une voie essentielle de la valorisation des déchets de PVC. Elle contribue à "inerter" les ordures et à restituer seulement des déchets ultimes (mâchefers, cendres...).

Le PVC qui représente 0,65 % du total des ordures ménagères, ne constitue pas une source de contamination particulière. Les métaux lourds que l'on peut trouver dans les déchets urbains ne viennent que pour une très faible part du PVC, les principales sources étant les piles électriques, les encres et colorants.

De nombreuses études ont, par ailleurs, démontré que la quantité de dioxines formées est indépendante de la présence de PVC dans les ordures ménagères.

Par combustion, le PVC fournit de la vapeur d'eau, du gaz carbonique et du chlorure d'hydrogène. Au cours des opérations de traitement des gaz, le chlorure d'hydrogène généré par l'ensemble des ordures (on estime que la moitié du HCl provient du PVC) est neutralisé. Le sel ainsi obtenu est un produit parfaitement banal qui se retrouve dans les eaux de traitement, soit sous forme solide, soit en solution, en fonction des procédés utilisés.

Données économiques

Le PVC en France

En 1994, la progression de la consommation apparente de 7 % est supérieure à la progression de la consommation européenne (6 %) (*tableau II*).

Cette consommation est ventilée principalement dans 4 segments de marchés : bâtiment (440 kt), emballage (296 kt), électricité/électronique (70 kt), transport (50 kt), autres (39 kt).

Par ailleurs, les principales applications sont classées en rigide et souple (*tableau III*).

La part du PVC dans le total des matériaux plastiques consommés en France est de 21 %, répartis dans les marchés décrits ci-dessus (*figure 1*).

Concernant les échanges commerciaux, l'Allemagne reste le principal fournisseur et client (*figures 2* et *3*).

Le PVC en Europe

L'infographe élaboré par l'ECVM (European Council of Vinyl Manufacturers) en 1995 illustre bien la position du PVC dans la production en Europe de l'Ouest des produits fabriqués et des marchés concernés (*figures 4, 5* et *6*))

Le PVC dans le monde

La consommation mondiale, en 1993, est estimée selon les sources entre 17 et

19 millions de tonnes, soit environ 20 % de la production mondiale des matières plastiques.

La répartition des capacités de production et de consommation, estimée selon les grandes zones économiques, est représentée dans le *tableau IV*.

Dans tous les cas, le taux d'utilisation des unités de production est voisin de 90 % ; selon les zones économiques, le taux de croissance de la consommation du PVC a varié de 3 à 12 % environ, pour une moyenne mondiale de 5,5 % en 1994.

La consommation par habitant varie énormément : de 0,5 kg en Afrique à plus de 13 kg en Europe de l'Ouest.

Évolution de la demande mondiale d'ici la fin du siècle

Pour apprécier cette évolution, les économistes calculent en général les consommations par habitant, et les comparent au PNB de la zone considérée. En effet, comme le montre le graphique de la *figure 7*, la consommation par habitant est sensiblement proportionnelle, par habitant, au PNB de la zone considérée.

Ainsi, selon des hypothèses de croissance économique zone par zone et de choix de mode de vie, on peut extrapoler la demande en PVC.

Les différents consultants s'accordent, en général, sur une croissance mondiale de 5 % par an environ pour les années à venir, le taux d'utilisation des installations restant de l'ordre de 90 %.

Les freins que pourraient engendrer la pression environnementale ainsi que les hausses de prix récentes ne sont généralement pas considérés comme déterminants dans cette évolution. En effet, les prix sont supposés rester constants au delà de la hausse de 1994.

Tableau IV - **Situation économique du PVC dans le monde en 1993.**

	Population (millions)	PNB (milliards $)	Capacité de production (kt)	Consommation (kt)
Europe de l'Ouest	382	7 266	5 940	5 100
Europe de l'Est	484	893	1 915	1 500
Nafta*	381	7 685	6 700	5 000
Amérique latine	363	1 038	1 118	800
Afrique	629	429	335	300
Moyen Orient	139	363	350	400
Asie-Pacifique	2 964	7 257	6 110	6 000
Monde	5 342	24 931	21468	19 100

*le NAFTA (North American Free Trade Association) regroupe les États-Unis, le Canada et le Mexique dans un accord de libre échange.

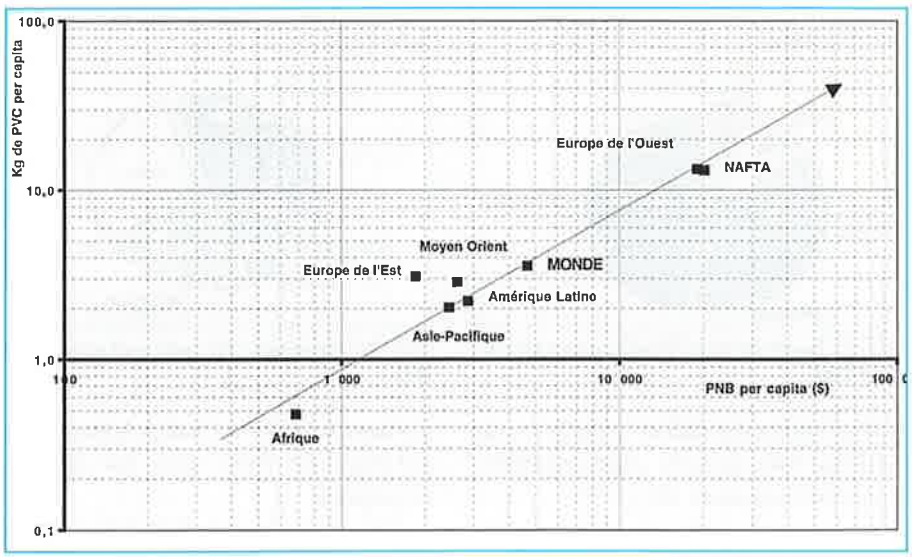


Figure 7 - **Consommation du PVC (par habitant) en fonction du PNB en 1993 (par habitant).**

Concernant l'environnement, les différentes actions des producteurs et des professionnels en général sont supposées "contrer" efficacement les attaques des organisations écologistes.

Références

Techniques de l'Ingénieur - **1993**.

Informations Chimie n° 305, mai **1989** ; n° 326, mars **1991** ; n°336, mars **1992**.

Le PVC et ses applications, Atochem, Techno-Nathan, **1991**.

Rapports d'activités économiques du SPMP, Paris-La Défense.

H. Gibello, *Le chlorure de vinyle et ses polymères*, Dunod, **1959**.

Encyclopedia of PVC, edited by L. I. Nass, 3 tomes, Dekker Inc. N.Y., **1976**.

Le dossier du PVC en collectif (GECOM ou CES), **1987**.

J. Dumont, J. Guignard, *Le PVC et ses applications*, Ed. Nathan, **1991**.

J. Bost, *Les matières plastiques*, 2 tomes, Techniques et documentation, 2e édition, **1992**.

Françoise Pardos, Plastindia 94 (International Conférence), 2 mars **1994**.

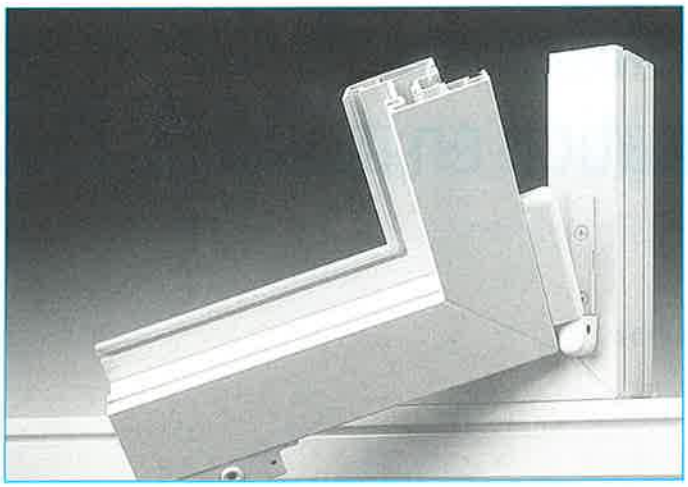
Le Sunprène et les Nakan-S

Avec la présentation du Sunprène et des Nakan-S sur le marché européen, Résinoplast ouvre largement la porte de l'innovation au PVC.

En effet, le Sunprène, qui associe des propriétés élastomériques à une exceptionnelle facilité de transformation est aujourd'hui utilisé dans des applications qui représentaient jusqu'à présent le domaine de prédilection des caoutchoucs vulcanisés.

Dans l'automobile, le Sunprène est utilisé dans la production de profilés lèche-vitre et de pièces d'étanchéité répondant aux exigences accrues des constructeurs en termes de qualité, de fiabilité, de prix et d'esthétique.

Le Sunprène se distingue en effet par une combinaison de propriétés fonctionnelles telles que la résistance à la flexion répétée, la résistance à l'abrasion, une faible déformation rémanente à la compression et une très bonne tenue en température et aux intempéries.



Profilés en Nakan-S.

C'est aussi par l'aspect qu'il apporte aux pièces produites que le Sunprène se distingue puisqu'il permet de produire des pièces dont la finition peut aller du mat intense au plus haut niveau de brillance. D'autre part, fort de sa très bonne tenue aux intempéries, le Sunprène permet de produire des pièces dans une gamme de coloris étendue.

Les Nakan-S sont des "compounds" vinyliques, préparés avec la technologie Sunprène, qui sont principalement destinés aux pièces d'aspect de l'automobile telles que les garnitures de portes, les enjoliveurs de pare-brise/vitre arrière et les baguettes de caisse.

La meilleure illustration des propriétés des Nakan-S réside, par exemple, dans la production de profilés décoratifs par coextrusion d'une couche mince sur un insert métallique en finition brillante ou mat (*photo*).

Dans ces applications, les Nakan-S associent les propriétés bien connues des compounds vinyliques à un niveau de qualité esthétique et de fiabilité/productivité unique en Europe.

Le Nakan-S est aussi utilisé pour la production de pièces présentant une finition métallisée.

Ainsi, les baguettes de caisse et profilés métallisés qui sont aujourd'hui produits par mise en peinture ou par laminage d'une feuille métallisée peuvent être réalisés avec le Nakan-S, par extrusion ou injection en une seule opération.

L'incidence sur la qualité et sur le coût des pièces finies est, bien sûr, importante, et permet d'envisager la production de ces pièces sur une plus grande échelle.

Christophe Maldeme*
chef produits Sunprene

La poudre Drysol dans le secteur automobile

D'abord réservé aux véhicules dits de haut de gamme dans les années 80, le PSM, (poudre slush moulding) appelé Drysol chez Elf Atochem, et fabriqué à Reims dans l'usine Résinoplast, s'est très vite intégré dans ceux de moyenne gamme. Demain (1997), on le trouvera dans la nouvelle Golf chez Volkswagen.

Cette poudre, mise en contact avec un moule grainé préalablement chauffé, se transforme en une peau qui, assemblée à d'autres constituants, va représenter la partie apparente d'une planche de bord, d'une console ou d'une frise de porte.

Outre ses caractéristiques mécaniques qui ne sont plus à démontrer, cette peau donnera un aspect de confort et un toucher très "soft".

Par ailleurs, cette poudre Drysol, associée à la technique du "slush moulding", présente un avantage majeur qui est celui de ne pas supporter de déformation mécanique respectant ainsi le grainage au niveau des zones anguleuses (pas d'écrasement par étirage).

Quant au coût de production, il est égal voire inférieur à celui d'un thermogainage.

Avec l'acquisition en 89 d'une licence japonaise (Zeon Kasei du groupe Nippon Zeon) pour le marché européen, Elf Atochem fournit des constructeurs automobiles comme Audi, BMW, Ford, PSA ou Volvo...

Si le marché représente un peu plus de 6 000 tonnes en 95 pour le secteur automobile, il ne cesse d'augmenter et devrait atteindre 9 000 tonnes en 99, compte tenu des développements actuels. Dans cette application, Elf Atochem apporte à l'automobiliste que nous sommes un cadre de confort, un aspect visuel et un toucher qui deviennent des facteurs déterminants de sélection dans le choix d'un véhicule et, en même temps, un produit très compétitif aux constructeurs automobiles.

Planche de bord de l'«Audi 80», réalisée avec la poudre Drysol (Nakan) associée à la technique du «slush moulding».

Geoffroy Simonnet*
chef marché automobile

* Résinoplast, ZI Sud-Est, chemin de Saint-Léonard, 51747 Reims Cedex. Tél. : 26.85.75.00. Fax : 26.85.75.01.

Récents développements dans le procédé de polymérisation en masse du PVC

Pierre Jentet* *responsable ventes de licences*

Le procédé de polymérisation en masse du chlorure de vinyle n'est certes pas une technologie qui vient de naître, mais le procédé - appartenant toujours au seul Elf Atochem - est toujours d'avant-garde, en raison tant de son principe (la polymérisation en masse a, en effet, depuis plusieurs années, complètement déplacé les procédés en suspension dans l'eau de nombreux autres polymères tels que polystyrène, etc.) que des récentes améliorations apportées par Elf Atochem à son procédé sous l'angle de l'environnement.

Elf Atochem, en effet, consacre environ 4,4 % de son chiffre d'affaires - qui a été supérieur à 50 milliards de francs l'année dernière - à la mise en œuvre de sa politique d'amélioration de la sécurité dans ses productions, dans l'utilisation de ses produits ainsi que dans la réduction importante des effluents générés par ses activités.

Situation d'Elf Atochem dans le PVC

Les dérivés du chlore constituent une portion importante de l'activité totale d'Elf Atochem et, parmi ces dérivés, la production du PVC représente la plus large part en résines, tant de spécialités que d'usages généraux.

Pour ces dernières, les procédés, suspension et en masse opérés dans les unités françaises, espagnoles et mexicaines totalisent une production annuelle d'environ 630 000 tonnes et les résines masse représentent environ 45 % de ce total. Les efforts de développement de ce procédé sont donc aussi importants que ceux apportés au développement du procédé suspension.

Chez Elf Atochem, les développements PVC intègrent le résultat des recherches dans les activités suivantes du groupe :

- 1. Recherche et production des produits chimiques tels que monomères, additifs de polymérisation (peroxydes organiques), additifs de transformation (stabilisants, modifiants choc, adjuvants spéciaux au procédé, etc.).
- 2. Large activité de production de compounds (filiale Dorlyl, compounds Nakan, mélanges maîtres MFS Durastrength, Thermolite, Thermocel) ainsi que dans le domaine de la transformation via la filiale Alphacan qui produit plus de 200 000 tonnes par an de tubes et profilés de bâtiment dans toute l'Europe.
- 3. Enfin, la riche expérience transférée de nos clients et des licenciés des procédés PVC masse, tubes Bipeau, profilés Celuka.

Le procédé PVC masse

Rappelons rapidement les caractéristiques du procédé PVC masse d'Elf Atochem.

La polymérisation s'opère, par "batchs" (procédé discontinu), en deux phases :

– prépolymérisation (dans un réacteur spécifique), très rapide (15 à 20 minutes), jusqu'à un degré de polymérisation d'environ 10 % ;
– polymérisation jusqu'à un degré de polymérisation de 60 à 80 % dans des réacteurs nourris par les prépolymérisats, un complément de monomère et les additifs ; on peut nourrir jusqu'à 6 réacteurs, compte tenu des temps de finition de la polymérisation (environ 3 heures), de transferts et de dégazage. En effet, une des caractéristiques du procédé masse est d'effectuer, dans les réacteurs, l'élimination de la majeure partie du monomère retenu dans les particules de PVC.

La résine PVC quitte ainsi la partie entièrement fermée de la production (le réacteur) :
– sèche,
– contenant moins de 10 ppm de monomère (qui seront éliminées plus tard dans le processus).

Amélioration des qualités de résines masse

Diminution de la quantité du monomère contenu dans les résines, blancheur et stabilité thermique

Il est désormais possible de dégazer les particules de PVC dans le réacteur à une température aussi haute que 85 °C grâce à l'emploi d'un additif protégeant le PVC contre la dégradation thermique. Le temps de dégazage n'est pas augmenté et les coûts de production ne sont donc pas affectés.

De plus, l'action protectrice de l'additif retenu se prolonge au-delà de la polymérisation (par absorption d'un éventuel

* Elf Atochem, Direction internationale, La Défense 10, 92091 Paris-La-Défense Cedex. Tél. : (1) 49.00.81.11. Fax : (1) 49.00.72.53.

excès du peroxyde et blocage des doubles liaisons : ces dernières sont, en effet, responsables de la dégradation éventuelle du PVC au cours de la transformation et de la vie du produit final).

Transparence, pureté des produits

La transparence des polymères obtenus en masse est supérieure à celle des polymères obtenus en suspension en raison de l'absence des colloïdes qui assurent la suspension du monomère dans l'eau pendant la polymérisation et qui ne sont pas entièrement éliminés pendant les phases de séchage des résines en suspension.

Cette particularité des résines "masse" est particulièrement appréciée dans les applications à l'emballage (bouteilles d'eau minérale, d'huile, blisters de médicaments (*photo 1*), etc.) ; dans le cas des eaux minérales, l'aspect "cristal" des bouteilles peut rivaliser avec celui présenté par le PET (polyéthylène téréphtalate) par exemple.

Dans certaines applications médicales (poches à sang, tubes de perfusions (*photo 2*), etc.), la "pureté" de la résine masse est également essentielle.

Dans le bâtiment, enfin, les plaques transparentes en PVC masse donnent une qualité inégalée au produit.

Afin de bénéficier au maximum de l'aspect transparent de la résine, il est nécessaire d'éliminer tous les grains "infondus" qui se forment à la polymérisation. Dans le cas du procédé masse, un nettoyage à l'eau haute pression (300 Bar) est effectué automatiquement et sans ouverture du réacteur après chaque batch ; les grains éventuellement collés à la paroi, et qui, surpolymérisés, seraient à l'origine des infondus, sont ainsi éliminés. La nouvelle technologie en réacteurs verticaux permet ce nettoyage intensif, tandis que l'emploi de nouveaux initiateurs et de procédures de polymérisation ont considérablement réduit la production de ces grains.

Photo 1 - **Blisters de médicaments.**

Environnement

L'aspect environnement représente, indéniablement, un avantage majeur du procédé masse pour l'avenir des polymérisations PVC. Dans le cas de la polymérisation en masse, en effet, la quantité d'effluents liquides est très réduite et n'a jamais posé de problème de traitement. Les effluents gazeux sont, par ailleurs, désormais traités par de nouveaux procédés, à la fois économiques et très efficaces.

• La consommation en eau n'excède pas 8 m³ par batch et les particules solides contenues dans le rejet peuvent être aisément séparées sur bande.

• Par ailleurs, d'une part les risques de fuites de monomère sont réduits dans le cas du procédé masse puisque le procédé se déroule en récipient clos jusqu'à la formation de la phase solide du polymère ; d'autre part, le monomère et les inertes, collectés dans l'unité, peuvent désormais être traités par différents procédés, voire une combinaison de ces derniers, choisis en fonction des coûts et des exigences écologiques ; ainsi :

– la condensation à basse température (- 35 °C par exemple) est un procédé efficace mais coûteux,

– l'incinération est possible, mais non économique,

– la combustion catalytique présente une amélioration par rapport à l'incinération, mais n'est pas encore économique,

– la séparation sur membrane du CVM et des inertes semble attractive,

– l'absorption sur charbons actifs est efficace mais chère ; nous utilisons ce procédé dans l'une de nos propres usines,

– l'absorption par solvant est efficace et bon marché ; nous utilisons désormais ce procédé dans une autre de nos usines.

Dans nos propres usines, et dans celles que nous proposons à nos licenciés, nous utilisons un système à 2 ou 3 étages :

• une condensation à l'aide d'eau à 7 °C qui permet de récupérer 85 % du monomère extrait,

• un second étage de condensation à - 35 °C qui permet de récupérer les 15% restant de monomère.

• On peut, enfin, soit compléter et assurer la sécurité de cette condensation par une absorption au solvant, soit se contenter de cette seule absorption en guise de second étage, quitte à compléter l'installation par une incinération des évents en sortie de colonne, si ces derniers ne peuvent pas être simplement renvoyés à une unité voisine CVM.

Photo 2 - **Poches de sang.**

Conclusion

Les consommations de monomère, d'utilités, d'additifs par tonne de PVC produite observées dans les unités masse sont actuellement les suivantes :

monomère :	1 001,9 kg
vapeur :	300 kg
électricité :	270 kWh
eau :	6 à 10 m³ (recirculation)
additifs :	2 kg (densifiant, antioxydant, etc.)
	45 g d'initiateurs (exprimés en oxygène actif).

Les avantages présentés par les nouveaux développements du procédé masse ont ainsi amené deux investisseurs chinois à le retenir, de préférence aux meilleurs procédés suspension présentés par nos confrères ; un des projets devrait démarrer début 1996 (20 000 tonnes, expansible immédiatement à 60 000 tonnes et intégrant une unité de compounds pour cablerie), l'autre pourrait démarrer fin 1997 (60 000 tonnes, expansible à 100 000 tonnes, destiné à fournir des unités de tubes et de profilés). Enfin, cette année, la société américaine Certain Teed, filiale de Saint Gobain, a décidé d'ajouter une capacité de 70 puis 140 000 tonnes de résines masse à son usine existante de 140 000 tonnes de Lake Charles (Louisiane), les résines étant toujours destinées aux unités de transformation intégrées de Certain Teed qui est un leader du marché US en tubes d'adduction d'eau, en profilés de bardage et de fenêtres.

Tissus techniques pour structures textiles

Anne Helouis* *délégué bâtiment adjoint*

L'historique de la toile remonte à l'Antiquité où elle est une simple tente, ce qu'elle demeurera jusqu'au siècle dernier. La protection de la toile par un ou plusieurs polymères grâce à des technologies de plus en plus perfectionnées va transformer la toile d'origine en un matériau de haute technicité. Les caractéristiques spécifiques de ce matériau devenu pérenne - légèreté, souplesse, translucidité, autoportance grâce aux lignes de force apportées par les soudures - vont permettre le développement d'un nouveau mode d'expression architecturale.

Les tissus enduits

De la simple toile obtenue par tissage d'une fibre textile naturelle à l'origine (coton, laine, lin) puis synthétique (rayonne, nylon, polyester), le progrès technologique a permis de faire un matériau technique capable de durer dans le temps et d'apporter des solutions dans des domaines d'applications nouveaux comme le transport routier (bâches de remorques) ou l'architecture textile (toiles de structures autoportantes).

L'évolution vers un textile technique pour bâtiment a commencé avec la mise en œuvre de la technologie d'enduction qui confère à la toile les performances nécessaires en matière de résistance aux intempéries et d'ignifugation.

De façon générale, tous les tissus enduits comportent un support textile assurant les caractéristiques mécaniques (résistance à la rupture en particulier) et une enduction recouvrant les deux faces de ce support garantissant une protection de celui-ci contre les intempéries, une ignifugation dans la masse suivant les normes de chaque pays, la coloration finale, la résistance à la pollution atmosphérique et, bien sûr, la possibilité de faire des assemblages étanches par soudure.

Les toiles les plus couramment utilisées en Europe sont constituées d'un support en fils de polyamide ou de polyester haute ténacité (multiéléments continus) et une enduction à base de polychlorure de vinyle (PVC) souple. Les traitements de surface sont à base de polymères acryliques modifiés ou à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF). Il existe également des tissus plus rigides utilisant le polyamide, la fibre de verre et le polytétrafluoréthylène (PTFE) ou la fibre aramide.

De l'abri temporaire à l'édifice permanent

Aux structures itinérantes (ou abris toile temporaires) : tentes, chapiteaux, stands d'exposition... se sont ajoutées les structures statiques qui, pour la plupart, assurent une liaison harmonieuse entre l'extérieur et le bâti traditionnel : atriums, circulations, lieux de rencontres... et, plus récemment, aires sportives, enceintes culturelles, parcs de loisirs, espaces panoramiques, structures modulables, etc.

Propriétés des structures textiles

- Grande souplesse d'utilisation et d'adaptabilité - panneaux modulaires,
- solution décorative contemporaine : intérêt architectural, grande liberté de pose, large choix de coloris (plafonds tendus), excellente tenue à la lumière,
- résistance au feu M2 auto-extinguible, sans gouttelettes, sans dégagement de gaz nocifs permettant l'utilisation dans les lieux publics,
- rapidité de mise en œuvre,
- structures légères souples,
- translucidité de certaines toiles (éclairage zénithal),
- intégration possible de réseaux divers (dans le cas de double enveloppe),
- contraintes thermiques et acoustiques mineures, possibilité de trouver une solution adaptée cas par cas,
- haute résistance mécanique des toiles aujourd'hui utilisées,
- forte stabilité dimensionnelle si les poches et les fluages sont évités,
- imperméabilité aux gaz et à l'eau,
- grandes portées,
- bonne résistance à la pollution, aux agents chimiques et à l'air salin (après traitement de surface).

* Elf Atochem, Délégation bâtiment, La Défense 10, 92091 Paris-La-Défense Cedex. Tél. : (1) 49.00.88.41. Fax : (1) 49.00.88.42.

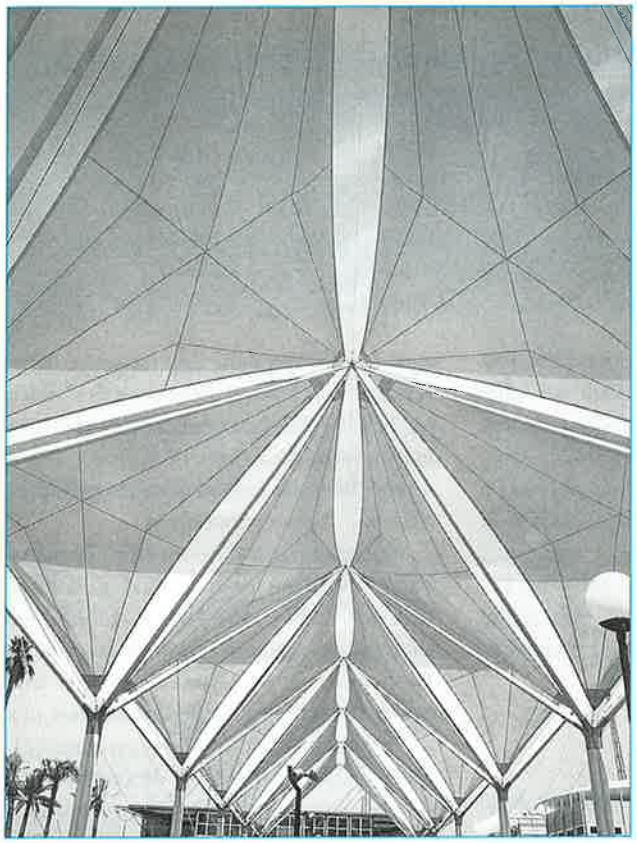


Photo 1 - **Entrée de l'exposition universelle de Séville (1992). La couverture est en toile enduite PVC obtenue par le système Précontraint Ferrari (Soltis).**

Depuis quelques années, des architectes de plus en plus audacieux dans leurs conceptions s'emploient à imposer la "structure textile" non plus comme une alternative mais comme un ouvrage à part entière. Sous l'appellation «structures textiles architecturales», les membranes composites de grande portée connaissent un développement considérable. Leurs propriétés spécifiques et leur intérêt économique ont par ailleurs élargi leur champ d'application à des industries comme l'aéronautique, les chantiers navals, le matériel roulant ferroviaire.

Le marché de la construction textile

"Les matériaux poussent le marché" qui se développe rapidement...

L'Europe est le numéro un de la construction textile. A l'origine, sa production était répartie de la façon suivante :

- Allemagne : armature polyester, enduction PVC,
- France : armature polyamide, enduction PVC.

Actuellement, le complexe polyester/PVC domine largement en France et en Allemagne qui représentent à elles deux 70 % du marché européen, soit 10 millions de m²/an vendus pour les seules structures statiques (90 % réalisées en polyester/PVC).

D'autres fibres sont utilisées depuis peu : carbone, verre, aramide, Batyline (Taraflex), etc., tissées, tricotées ou tressées.

Autres productions :
– Amérique du Nord : armatures polyamides enduites d'élastomères synthétiques, polyester/PVC, verre, PTFE.
– Japon : coton synthétique à base d'alcool de polyvinyle.

Dans la majeure partie des cas et lorsqu'il s'agit de structures textiles tendues, le complexe est constitué d'une double membrane à courbure inverse, en tissu polyester avec enduction double face PVC.

Principe de la structure textile tendue

La membrane composite est tendue et maintenue en place par un réseau de câbles, une résille... sur une structure de nature variable : acier inox, aluminium, bois lamellé collé, etc.

Deux types de toiles

1. Toile polyester enduite PVC ou PVC/Kynar PVDF (90 % en Europe), poids : 750 à 1 250 g/m².
2. Fibre de verre ou fibres aramide enduites Teflon PTFE, poids : 1 500 g/m² (verre), 2 000 g/m² (aramide).

Modes d'accroche

Trois modes d'accroche sont possibles : structures gonflabes (1) ou portées (2) (3),

Prétension surfacique (1)
– Utilisation de l'air comme élément porteur.

Prétension linéaire (2) (s'exerçant sur une ligne)
– Toile préformée en usine (patron)
– Rives rigides - mise en tension périphérique par des barres de tirage, câbles, treuils, cabestans, tendeurs à cage, mousquetons...
– La tension est inférieure à 1/5e de la traction provoquant la rupture.

Prétension ponctuelle (3)
(s'exerçant sur des points de renfort)
– Les forces de la membrane sont transmises aux ancrages par des câbles composites légers du type Kevlar aramide ou en acier inoxydable passant dans des fourreaux.
(De plus en plus souvent, haubanage en câbles Kevlar 49).

La performance technologique

Les tissus à usage technique, appellation moderne des produits textiles de haute technicité, sont en voie d'acquérir leurs lettres de noblesse. Pour ce faire, il aura fallu surmonter certaines difficultés techniques et maîtriser certains points délicats sans lesquels l'œuvre architecturale ne saurait perdurer.

Deux avancées technologiques ont permis d'acquérir cette maîtrise dans le cas des composites polyester/PVC.

Challenge technique des structures textiles tendues

– Assurer la stabilité de la membrane une fois mise en tension, vis-à-vis des actions climatiques,
– favoriser une réduction des frais de maintenance,
– protéger la toile du vieillissement d'aspect dû à l'adhérence des suies et poussières,
– veiller à la régularité de l'enduction et de la tension afin d'éviter toute modulation de la lumière,
– contrôler périodiquement la prétension dans le cas de courbure,
– calculs délicats dans le cas de structures complexes.

La précontrainte

Cette technique innovante, brevetée par la société française Ferrari, permet d'améliorer les caractéristiques des tissus enduits.

Avec les procédés classiques d'enduction, ces tissus constitués de gros fils espacés subissent dans un sens des déformations importantes. En effet, pendant les opérations d'enduction, de calandrage, de thermo-fixation, voire de finissage, les tissus sont fortement tendus dans le sens longitudinal (chaîne) et, par contre, la tension dans le sens transversal (trame) n'est pas ou peu contrôlée.

En conséquence, sur le tissu fini, les fils de chaîne sont droits et les fils de trame ont une forte sinuosité, d'où certains inconvénients :

- variation d'épaisseur de couches d'enduction entre la crête des fils et les creux,
- différence importante d'allongement sous charge entre la chaîne et la trame,
- manque de stabilité dimensionnelle dans un sens, équerrage mal contrôlé,
- fil de trame comportant parfois un arc important occasionnant des poches.

A l'inverse, le système Précontraint Ferrari contrôle la tension dans le sens trame sans discontinuité pendant toutes les opérations d'enduction, de calandrage et de fixation.

De ce fait, la sinuosité des fils est pratiquement la même en chaîne et en trame.

Tableau I- **Résistance à la rupture des composites polyester/PVC.**

Tissus	Poids g/m²	Épaisseur d'enduction à la crête des fils	Résistance à la rupture ch/trdaN/5cm
Tissu enduit classique	610	40-50 µm	280/280
Précontraint 402	430	85 µm	240/210
Précontraint 502	550	140 µm	280/260
Tissu enduit classique	700	70-80 µm	300/300
Précontraint 702	750	240 µm	300/280
Tissu enduit classique	1 100	280 µm	570/500
Précontraint 1002	1 050	350 µm	420/420

L'épaisseur du fil support est moindre, son recouvrement par l'enduction est plus régulière et les caractéristiques mécaniques sont identiques dans les deux sens.

En outre, la précontrainte permet, à poids égal par m² et à résistance à la rupture égale, d'obtenir une épaisseur protectrice d'enduction à la crête des fils trois fois supérieure, d'où une tenue mécanique supérieure dans le temps et une meilleure imperméabilité.

Le traitement de surface

Parallèlement à une amélioration de la structure même de la toile, la recherche technologique a conduit à l'utilisation de traitements de surfaces à base de PVDF réduisant les coûts de maintenance et résolvant les problèmes de vieillissement d'aspect.

Ce traitement de surface à base de polymères fluorés n'est pas un film laminé, mais une enduction fusionnée avec le PVC qui évite tout risque de délamination. Les polymères fluorés utilisés ont bénéficié de la recherche Elf Atochem et sont formulés à partir de Kynar, produit réputé dans son emploi dans les peintures extérieures pour le bâtiment.

Comparé à un tissu en fibre de verre PTFE, le tissu enduit PVC et PVDF (Fluotop) a des avantages économiques indéniables (6 à 10 fois moins cher). Bien que la soudure demande une certaine technicité, elle ne requiert pas un investissement coûteux en matériel. Dans le cas du tissu fibre de verre PTFE, un équipement spécial haute température est nécessaire et le gaz dégagé lors de la soudure doit être traité.

Une nouvelle liberté d'expression architecturale

Indépendamment de leur intérêt économique et de leurs caractéristiques mécaniques et de surface, les textiles techniques offrent aux architectes de nouvelles possibilités d'expression avec une utilisation optimisée de la lumière zénithale. Leurs créations mettent en évidence l'effet "voile", "aile de papillon" des structures textiles tendues. Parmi les nombreuses réalisations récentes en France, on peut citer en particulier :

- les gares TGV Atlantique et Sud-Est de la SNCF,
- le hall Air France et BOP à Roissy,
- l'Institut International des Arts et Techniques des Polymères à Grillon,
- le lycée des métiers de la mer à Gujan Mestras,
- l'école maternelle de Moirans,
- divers stades, dont celui de Rennes,
- l'extension du parc des expositions de Bordeaux,
- la Grande Arche de La Défense,
- le centre de recherches Bull à Paris,
- la Cité des Voiles à Graveline,
- le Zénith,
- les arènes de Nîmes.

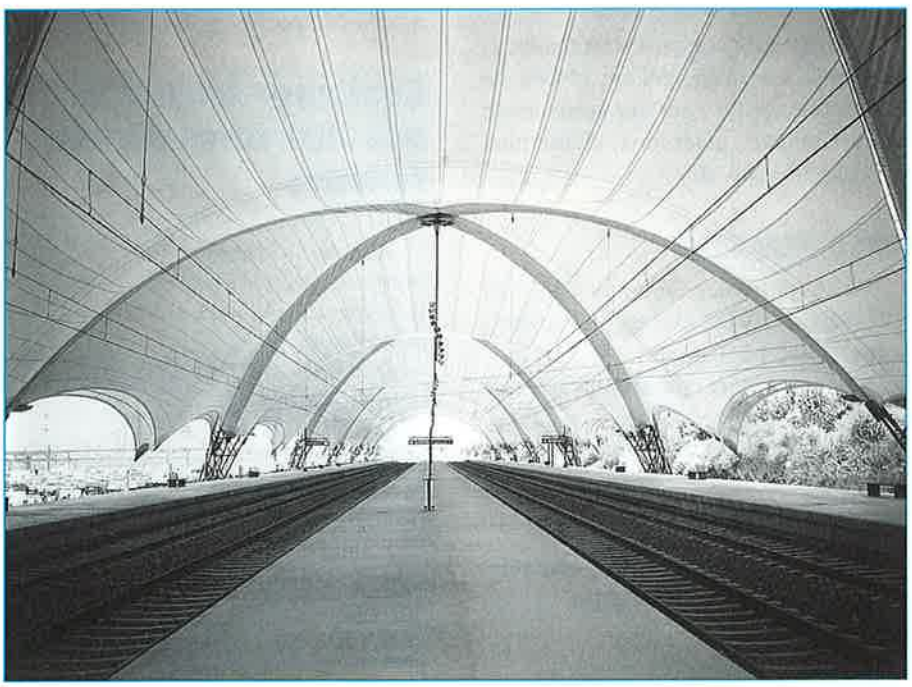


Photo 2 - **Couverture en toile textile enduite PVC réalisée par la technique Ferrari (Soltis) pour la gare TGV de l'exposition universelle de Séville (1992).**

Les α-cyanoacrylates : propriétés et utilisations

Valérie Sailhan* *docteur ès sciences,* **Louis Giral*** *professeur,* **Claude Montginoul*** *maître de conférences,* **François Schué*** *professeur*

Depuis que les propriétés adhésives des cyanoacrylates ont été découvertes dans les années 50 par les chercheurs de la société Tennessee Eastman, ces composés ont fait l'objet de nombreux travaux.

Utilisés dans un premier temps comme adhésifs pour coller de nombreuses substances (verre, métal, plastic, caoutchouc, bois, papier...), les cyanoacrylates ont par la suite été utilisés en chirurgie par le fait qu'ils adhèrent parfaitement aux tissus vivants, qu'ils sont dotés de propriété hémostatique et que leurs polymères sont biodégradables.

Plus récemment [1], grâce au développement de la galénique, on a pensé que les cyanoacrylates pourraient également être utilisés en tant que nanoparticules biodégradables, permettant ainsi de transporter des médicaments sur des sites précis.

Les cyanoacrylates ont également permis d'obtenir des polycyanoacrylates qui furent étudiés en microlithographie afin de voir si de tels polymères ne seraient pas dotés de meilleures propriétés que les résines microlithographiques actuellement sur le marché.

C'est pourquoi, il nous a paru bon de décrire assez brièvement les études qui ont été réalisées avec les cyanoacrylates en vue de leur utilisation dans ces trois domaines que sont la microlithographie, les nanoparticules et les adhésifs.

Synthèse de poly(α-cyanoacrylates) en vue d'une utilisation en microlithographie

On essaye de plus en plus de miniaturiser les circuits intégrés par des procédés microlithographiques adéquats qui font intervenir des résines convenables [2, 3] telles que des résines à base de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [4].

Des études antérieures [3] ont montré que pour améliorer les propriétés de cette résine et en particulier pour augmenter sa sensibilité, il fallait favoriser l'efficacité de la scission des chaînes du polymère sous l'impact de l'irradiation.

Ceci peut être obtenu en remplaçant le radical méthyle présent dans le PMMA par le groupement cyano et en utilisant des polymères de masses molaires moyennes convenables.

C'est pourquoi les α-cyanoacrylates d'alkyle ont été utilisés pour synthétiser les poly(α-cyanoacrylates d'alkyle) nécessaires.

Il nous a donc paru important de rappeler brièvement les différents type de polymérisation de ces monomères qui permettent d'obtenir de telles résines microlithographiques et de décrire succinctement les méthodes de caractérisation des polymères ainsi obtenus et leur comportement sous irradiation.

Les différents types de polymérisation des α-cyanoacrylates

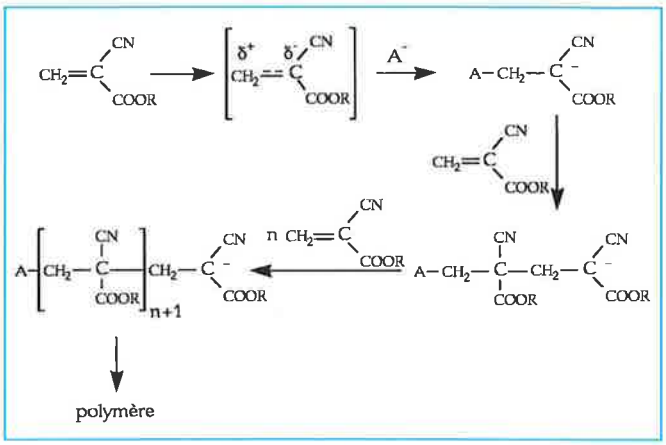
La polymérisation anionique

La polymérisation anionique des cyanoacrylates d'alkyle [5 -8] peut être amorcée, même à basse température, par des bases faibles telles que l'eau et l'alcool.

Ce type de polymérisation est caractéristique des monomères éthyléniques de formule :

dans laquelle les substituants X et Y, tels que les radicaux CN et CO_2R, sont d'excellents groupements électroattracteurs.

Le mécanisme de polymérisation est le suivant [5] :



* Centre d'Étude des Matériaux Organiques et Polymères, université Montpellier II, place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05. Tél. : 67.14.38.51. Fax : 67.14.38.88.

La réaction est réalisée dans un système ouvert en additionnant goutte à goutte du monomère à de l'eau ou à de l'alcool agité en permanence. Un polymère de faible masse est alors formé (10^4 g.mol^{-1}), par le fait que l'on utilise un excès d'amorceur.

D'autres amorceurs de polymérisation anionique peuvent aussi être utilisés. C'est ainsi que l'on utilise des composés usuels tel que le butyllithium, ou des réactifs tel que l'iodure de sodium complexé par un éther couronne.

La polymérisation radicalaire

Habituellement, les radicaux libres formés à partir de composés tels que l'azobisisobutyronitrile ou le peroxyde de benzoyle sont utilisés pour amorcer la polymérisation radicalaire des monomères acryliques.

Dans le cas des cyanoacrylates, la polymérisation radicalaire a été essentiellement étudiée avec le cyanoacrylate de méthyle [9, 10].

La préparation de tels polymères par amorçage radicalaire exige que les monomères contiennent des acides de Lewis qui permettent d'éviter la polymérisation anionique. Cette dernière est également évitée en opérant en l'absence de toute trace d'humidité.

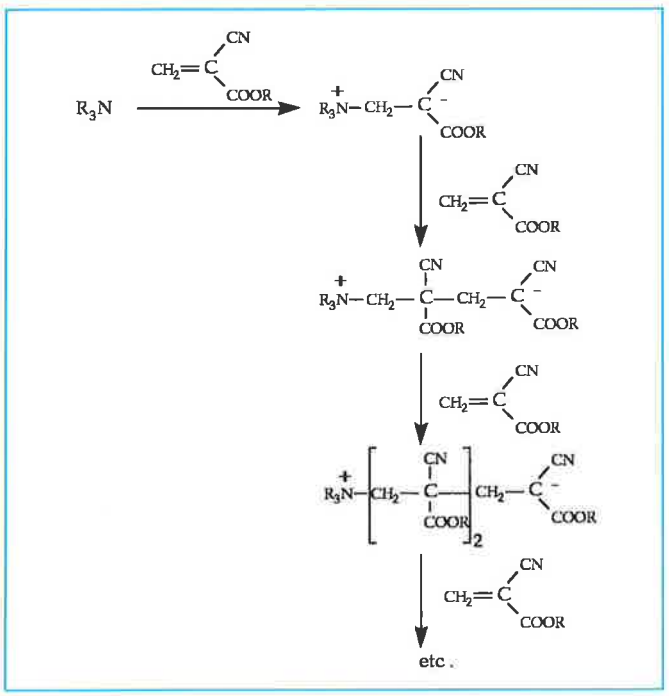
La polymérisation est généralement réalisée en solution. Cependant, dans ces conditions, la possibilité d'un amorçage anionique par des impuretés présentes ne peut être écartée [5].

La polymérisation zwittérionique

Plus récemment, D. C. Pepper et coll. [11] ont polymérisé les cyanoacrylates d'alkyle par voie zwittérionique.

En raison de leur grande réactivité, la polymérisation peut être amorcée par des phosphines tertiaires, par de la pyridine et par des amines, entraînant la formation de zwittérions. Des polymères de masses molaires élevées sont alors synthétisés (10^6 g.mol^{-1}).

Une mise au point sur la polymérisation zwittérionique [12] a conduit à proposer le mécanisme général suivant, illustré à partir d'une amine tertiaire et d'un monomère vinylique :



Il y a formation d'un macrozwittérion. Toutefois, suivant le type d'amorceur, on n'obtient pas la même cinétique de polymérisation [3] [11]. C'est ainsi, par exemple, qu'avec la pyridine, l'amorçage est lent et la vitesse de polymérisation ne devient rapide qu'après addition de deux à trois molécules de monomères. Il en n'est pas de même avec les phosphines.

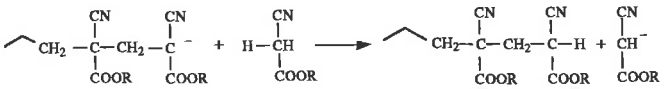
Le solvant utilisé intervient par sa polarité dans ce type de polymérisation zwittérionique des cyanoacrylates par le fait qu'il peut réduire les interactions inter- et surtout intramoléculaires entre les pôles des zwittérions.

C'est ainsi que si on utilise, par exemple, comme solvant le nitrobenzène, qui a un pouvoir solvatant et une constante diélectrique élevés, les forces d'attraction électrostatique entre les ions de charges contraires du zwittérion sont affaiblies. De ce fait, on obtient des vitesses de propagation plus élevées [3].

Par contre, si on opère en présence de solvant comme le chloroforme qui solvate alors l'anion, on diminue la vitesse de propagation de la polymérisation des cyanoacrylates amorcée par une amine.

Il faut noter également, que si on réalise une polymérisation zwittérionique d'un cyanoacrylate en présence de cyanoacétate de n-butyle comme solvant, et d'une amine comme amorceur, on obtient des polymères qui ont des masses molaires plus faibles que celles des polymères obtenus en opérant avec le tétrahydrofurane comme solvant.

En effet, dans ce cas, le cyanoacétate joue le rôle d'agent de transfert et le carbanion ainsi formé est alors capable d'amorcer la polymérisation.



Conclusion

A la lecture de ce qui précède, on peut dire que par polymérisation zwittérionique des cyanoacrylates, on obtient des polymères de masses molaires élevées. C'est pourquoi, ce type de polymérisation a été utilisé pour synthétiser les polycyanoacrylates retenus pour des études microlithographiques.

En effet, comme nous allons le montrer brièvement, ces polymères sont ceux qui possèdent les meilleures propriétés microlithographiques.

Caractéristiques des polycyanoacrylates étudiés en tant que "résist"

Les polycyanoacrylates qui ont été étudiés comme "résist", sont des résines positives car, sous l'effet d'un rayonnement, ces résines se fragmentent et la partie irradiée, constituée ainsi par des polymères de plus faible masse, est soluble dans les solvants de développement [2, 3], ce qui permet de l'éliminer.

Ce type de résines est caractérisé par deux paramètres, la sensibilité et le contraste [3].

Des travaux [3] ont permis de montrer que ces deux paramètres étaient étroitement liés à la masse molaire moyenne en nombre ($\overline{Mn}$) du polymère utilisé.

En effet, une résine positive possédera une sensibilité et un contraste élevés si la valeur de la masse molaire moyenne en nombre $\overline{Mn}$ est élevée.

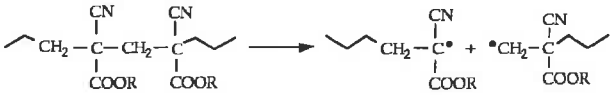
Par conséquent, le type de polymérisation des cyanoacrylates d'alkyle sera déterminé en fonction de la masse molaire du polymère désirée.

Comportement des polycyanoacrylates vis-à-vis des irradiations gamma, électroniques et par rayon X

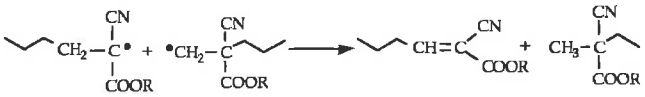
Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'irradiation des polycyanoacrylates par des radiations gamma ou électroniques ou par rayons X provoque la scission des chaînes des polymères et conduit à des fragments de polymères de masses molaires plus faibles, donc plus solubles.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour rendre compte de la dégradation de tels polymères.

Un premier mécanisme fait intervenir une coupure au niveau de l'atome de carbone quaternaire de la chaîne principale [13] :

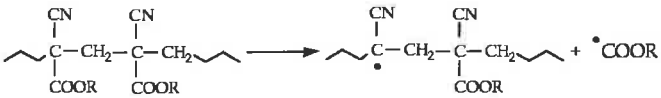


Les deux radicaux ainsi formés, restent dans un voisinage proche, en raison de la lenteur des phénomènes de diffusion à l'état solide. Il y a alors une réaction de dismutation qui conduit à la rupture définitive de la chaîne :

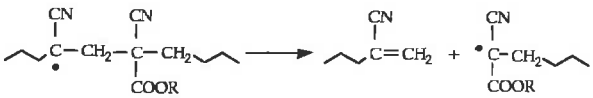


On a proposé, également, un autre mécanisme de l'irradiation des polycyanoacrylates à température ambiante [14].

Il y aurait, comme l'indique le schéma suivant, formation dans la chaîne d'un radical libre par coupure homolytique de la liaison C-CO_2R.



A partir du radical formé, on obtiendrait par scission, un polymère de plus faible masse et un nouveau radical qui, par la perte d'un hydrogène, conduirait à un nouveau polymère.



Conclusion

Comme nous venons de le mentionner, les cyanoacrylates d'alkyle peuvent être polymérisés, en fonction de l'amorceur utilisé, par polymérisation radicalaire, anionique ou zwittérionique.

On obtient alors des polycyanoacrylates de masses molaires différentes.

Des études microlithographiques effectuées sur des résines constituées de poly(cyanoacrylates d'alkyle) ont montré que des polycyanoacrylates de masses molaires moyennes en nombre élevé, obtenus par polymérisation zwittérionique, se fragmentaient sous irradiation pour donner de très bons profils de masquage.

Toutefois, leur faible résistance à la gravure permettant de transférer au substrat de silicium une image [3] n'a pas permis d'utiliser ces polycyanoacrylates comme "résist" pour réaliser des circuits intégrés.

Élaboration de nanoparticules à partir de cyanoacrylates d'alkyle

Les médicaments traditionnels se répartissent dans l'organisme sans faire suffisamment de distinction entre les cibles biologiques qu'ils doivent atteindre et les sites tissulaires très variés qu'ils rencontrent au passage. Ainsi, dépourvus de tropisme spécifique pour la cible visée, ils se distribuent dans tout l'organisme uniquement en fonction de leurs seules propriétés physico-chimiques.

L'une des voies les plus prometteuses, permettant d'obtenir une thérapeutique plus traditionnelle et mieux adaptée, fait appel au concept de vectorisation des principes actifs. Au lieu d'être à l'état libre, le médicament est associé à un vecteur qui a pour mission d'accroître son affinité pour la cible à atteindre [15].

Ainsi, comme le montre la *figure 1* l'association des médicaments à un vecteur approprié permet :

– La protection de la molécule médicamenteuse contre l'inactivation chimique, enzymatique ou immunologique entre le site d'administration et la cible biologique visée.

– L'accroissement de la pénétration dans les cellules visées de façon que de telles substances actives puissent atteindre des sites qui seraient sans cela inaccessibles.

– L'amélioration de la spécificité d'action par le fait que de tels principes actifs atteignent la cible plus sélectivement, entraînant ainsi une réduction éventuelle de la toxicité due à la sensibilité des autres sites vis-à-vis du médicament administré.

L'encapsulation est donc une étape importante car d'elle dépendra en grande partie l'efficacité d'un médicament.

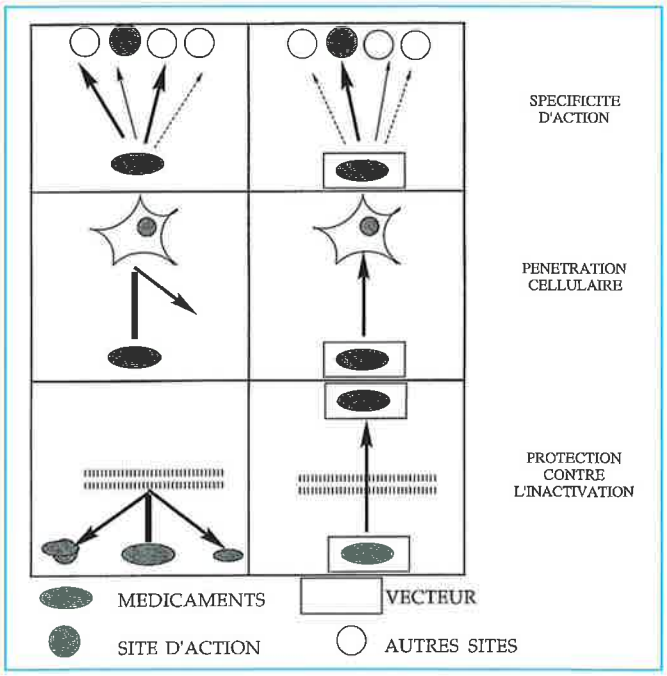


Figure 1 - **Principaux avantages résultant de l'association de médicaments à des vecteurs colloïdaux [15].**

A cette fin, on a utilisé des matériaux tels que des cyanoacrylates [16] qui conduisent par polymérisation à froid à des polycyanoacrylates stables vis-à-vis de la molécule active et biodégradables permettant la libération de cette dernière au niveau du site d'action pharmacologique [17].

Techniques d'encapsulation à partir des cyanoacrylates

L'encapsulation comporte un ensemble de techniques qui permettent d'inclure les substances actives au sein d'un matériau support.

Elle regroupe la microencapsulation qui permet l'obtention de particules individuelles dont la taille est de l'ordre du micromètre et la nanoencapsulation qui conduit par des techniques appropriées à des particules de tailles bien inférieures au micromètre.

Les microparticules et les nanoparticules ainsi obtenues peuvent être divisées, comme le montre la *figure 2*, en deux groupes :

– Les microcapsules et les nanocapsules qui sont des particules sphériques constituées d'une enveloppe solide contenant un liquide, un solide ou une substance pâteuse. Chaque particule constitue un réservoir.

– Les microsphères et les nanosphères qui sont des particules, également sphériques, mais constituées d'un réseau continu de matériau support dans lequel est dispersée la substance à encapsuler.

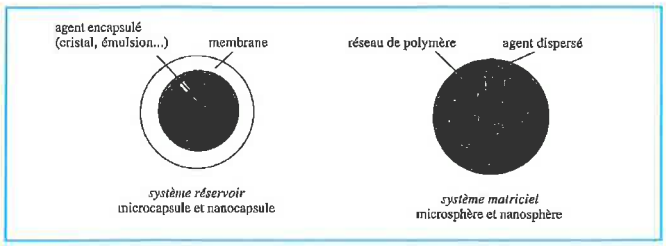


Figure 2 - **Structure des systèmes obtenus par micro- et nanoencapsulation [18].**

Les différentes techniques d'encapsulation à base d'α-cyanoacrylates

Selon le matériau support utilisé, on peut effectuer la microencapsulation et la nanoencapsulation en utilisant un procédé physico-chimique, un procédé mécanique ou un procédé chimique [18].

Parmi ces procédés, de nombreuses méthodes ont été décrites [18] permettant d'obtenir des microcapsules, des nanocapsules, des microsphères ou des nanosphères.

Nous ne citerons, dans ce qui suit, que quelques méthodes d'encapsulation qui sont utilisées pour obtenir, à partir des cyanoacrylates, des nanoparticules.

L'encapsulation par polymérisation en émulsion

Cette technique d'encapsulation, décrite par N. Al. Khouri Fallouh [19-20], permet d'obtenir des nanocapsules dont l'enveloppe est constituée par le poly(cyanoacrylate d'alkyle) résultant de la polymérisation de l'α-cyanoacrylate d'alkyle et dont la cavité centrale renferme l'agent encapsulé (huile ou solution huileuse du principe actif).

Ce procédé consiste à dissoudre dans un solvant approprié tel que l'éthanol une huile ou une solution huileuse contenant le principe actif et l'α-cyanoacrylate. Cette solution est ensuite injectée dans une phase aqueuse, sous agitation, et l'encapsulation se fait alors immédiatement.

Cette méthode a été souvent utilisée par de nombreux auteurs [21-27], pour préparer des nanocapsules à base de polycyanoacrylate.

Il est également possible de préparer, selon cette technique, des nanosphères. Cependant, pour obtenir de telles particules, le principe actif ne doit pas être une huile, ni être en suspension dans un support huileux [19].

L'encapsulation par polymérisation anionique

Ce procédé permet d'obtenir des nanosphères formées d'un réseau de polymère dense à base de polycyanoacrylate.

La substance biologiquement active est dissoute dans une solution aqueuse à laquelle est ajoutée, sous agitation, le cyanoacrylate d'alkyle. Quand tout le monomère introduit dans le milieu réactionnel s'est transformé en particules submicroscopiques, l'agitation est arrêtée et cette suspension est filtrée.

Les nanosphères ainsi obtenues [28-32], présentent un diamètre inférieur à 600 nanomètres.

L'encapsulation par adsorption du principe actif

A la différence des techniques d'encapsulation précédemment décrites, cette méthode ne fait intervenir le principe actif qu'une fois les nanosphères formées [33-35].

La préparation de ces particules consiste à disperser dans une solution aqueuse contenant un ou plusieurs tensioactifs, l'α-cyanoacrylate. Quand la polymérisation est terminée, la suspension colloïdale est ajustée à pH 7 et les substances actives telles que les protéines sont introduites de manière à être adsorbées par les nanoparticules.

Conclusion

Ces techniques d'encapsulation citées précédemment sont celles qui sont le plus souvent utilisées pour élaborer, à partir des α-cyanoacrylates des transporteurs de médicaments.

On décrit également dans la littérature [18] [20] [29] [35] [36] d'autres techniques qui font appel à d'autres modes d'incorporation de la substance active et qui conduisent à des nanoparticules de poly(cyanoacrylate d'alkyle) de tailles différentes.

Toutefois, c'est le procédé décrit par N. Al. Khouri Fallouh [19-20] qui permet d'obtenir des nanocapsules de polycyanoacrylate de diamètre homogène et dont la taille s'échelonne entre quelques dizaines et plusieurs centaines de nanomètres.

Quelques applications des nanoparticules

Les nanoparticules ainsi obtenues à partir des α-cyanoacrylates d'alkyle ont été utilisées pour réaliser des études dans différents domaines tels que les domaines pharmaceutiques, biomédicaux et de l'agro-alimentaire...[18].

Nous ne donnerons ici que quelques résultats obtenus dans les domaines pharmaceutiques et biomédicaux.

Avantages de l'encapsulation dans les domaines pharmaceutiques et biomédicaux

Applications pharmaceutiques

L'encapsulation de substances actives assure une protection du médicament vis-à-vis de différents agents chimiques ou

physiques tels que l'humidité, la chaleur, les oxydants ou autres réactifs incompatibles.

De plus, l'encapsulation permet d'envoyer sur la cible à atteindre des principes actifs qui sont habituellement à l'état liquide ou de poudre, donc de les manipuler plus facilement et de diminuer la toxicité de certaines produits vis-à-vis d'autres sites.

L'encapsulation augmente également le confort thérapeutique des patients en masquant la saveur et l'odeur de certaines substances actives, et surtout en permettant de prolonger dans le temps la vitesse de libération du médicament dans l'organisme. La fréquence des administrations peut alors être considérablement réduite.

En effet, le contrôle de la vitesse de libération des médicaments encapsulés à l'aide de nanosphères ou de nanocapsules permet de moduler la biodisponibilité des principes actifs.

Ceci peut être réalisé en agissant sur un nombre important de paramètres tels que la nature du matériau support, la proportion de principes actifs, la taille des particules, l'épaisseur de l'enveloppe des nanocapsules et la porosité du réseau de polymère des nanosphères.

Dans le *tableau I,* on a reporté quelques exemples de microencapsulation utilisée dans le domaine thérapeutique. Il montre l'étendue des possibilités offertes par l'encapsulation.

Quels que soient leurs types, les vecteurs de médicaments conçus pour véhiculer le principe actif jusqu'à la cible doivent être choisis en fonction de leur aptitude à établir un lien suffisamment stable avec la molécule active [15].

Devant libérer cette dernière pour assurer une bonne efficacité thérapeutique, ils doivent cependant être tels que l'association puisse être rompue au niveau du site d'action pharmacologique.

Toutes ces considérations impliquent l'obligation de faire appel à des vecteurs biodégradables.

Applications biomédicales

L'encapsulation a permis de réaliser d'importants progrès dans le domaine biomédical avec la mise au point de cellules artificielles qui s'avèrent être des microcapsules constituées d'une membrane ultrafine non dégradable et retenant un matériel biologique (enzymes, fractions subcellulaires).

Cette membrane est perméable à certaines substances qui sont susceptibles de réagir avec l'agent enrobé [18].

Ces cellules artificielles permettent donc d'assurer une fonction biologique donnée, tout en protégeant les produits enrobés d'une réaction immunitaire de rejet [18].

A l'heure actuelle, ces systèmes ont beaucoup évolué et sont sur le point être expérimentés en clinique.

Il faut souligner que ces domaines d'utilisation des microparticules et des nanoparticules ne sont que quelques exemples étant donné l'étendue de leur possibilité d'application.

Ces domaines sont d'ailleurs appelés à s'étendre par le fait que l'encapsulation paraît être une technique de pointe.

C'est pourquoi, on a réalisé des encapsulations avec de nouveaux matériaux à base de polymère tels que les polycyanoacrylates afin de voir si de telles nanoparticules ne seraient pas dotées de meilleures propriétés que celles obtenues avec d'autres monomères.

Exemples de nanoparticules à base de poly(α-cyanoacrylates d'alkyle)

Les vecteurs de médicaments actuellement en cours d'évaluation clinique, sont à base de liposomes [1] [17] [37].

Des matériaux synthétiques permettant d'obtenir des particules individualisées dont la taille est inférieure au micromètre et dont la préparation est beaucoup plus stable ont été également proposés.

Les premiers vecteurs constitués par des nanoparticules biodégradables furent développés par P. Couvreur [1]. Préparés à base de poly(α-cyanoacrylates d'alkyle), ces nanosphères ont une taille de l'ordre de 0,3 µm [38]. Elles ont l'avantage d'être stables et de pouvoir transporter, comme le montre le *tableau II,* une plus grande quantité de substances actives que celle véhiculée par des capsules à base de liposomes [17] [27].

De plus, comme la vitesse de bioérosion du polycyanoacrylate présent dépend de la longueur de la chaîne alkyle portée par la fonction ester, la cinétique de libération du médicament peut être maîtrisée en utilisant différents groupements alkyles [27].

On a constaté que si on utilisait comme vecteur de médicaments anticancéreux [19] [27] [31] [40], antibiotiques [16] [19] et antiparasitaires, ce type de nanoparticules à base de poly(α-cyanoacrylate), on améliorait généralement l'efficacité du médicament, tout en réduisant sa toxicité souvent de manière spectaculaire [16] [30].

Substances médicamenteuses encapsulées à l'aide de cyanoacrylates

Parmi les substances biologiquement actives qui ont été encapsulées en utilisant comme monomères les α-cyanoacrylates, on trouve :

– les substances antimitotiques ou antinéoplasiques, comme la méthotrexate, la bléomycine, la vincristine ou l'actinomycine D,
– les hormones stéroïdiques comme la progestérone.

Ces substances médicamenteuses peuvent être également des composés chimiques à haut poids moléculaire comme l'insuline ou l'héparine, mais aussi des produits biologiques comme les antigènes, les allergènes, les enzymes, les protéines ou les virus.

Quelques exemples illustrant les effets thérapeutiques des nanoparticules à base de polycyanoacrylates et les sites atteints

De nombreuses études [16] [19] [27] [30] [31] [40] ont mis en évidence que des nanoparticules à base de polycyanocrylates et contenant comme principe actif des drogues cyto-

Tableau I - **Exemples illustrant l'intérêt thérapeutique de l'encapsulation [18].**

Matériau support	Voie d'administration	Principe actif encapsulé	But recherché
Éthyl cellulose	orale	Aspirine	l'amélioration de la tolérance gastrique
	percutanée	Dexaméthasone	l'amélioration de la biodisponibilité
	intra-artérielle	Mitomycine C	contre l'embolie
Polyacrylamide	orale	Théophylline	libération prolongée
Poly(acide lactique)	sous-cutanée	Dibucaïne	anesthésie locale prolongée

toxiques permettent de diminuer les concentrations de la substance active dans les tissus et, par là, de réduire sa toxicité.

C'est ainsi que l'on diminue la toxicité cardiaque de la doxorubicine ou de la vinblastine, substances anticancéreuses, si on les utilise enrobées au sein d'une nanoparticule à base de polycyanoacrylate [30].

On a constaté, également, que le fait d'introduire le principe actif dans une nanoparticule peut modifier son affinité pour tel ou tel tissu [38].

C'est ainsi, par exemple, que l'absorption de la vinblastine par le petit intestin est bien plus importante lorsqu'elle est injectée en étant introduite dans une nanoparticule qu'à l'état pur.

Ces constatations ont amené les chercheurs [30] [41] à étudier si des nanoparticules à base de polycyanoacrylate et contenant comme principe actif des composés anticancéreux cytotoxiques ne pourraient pas être utilisées en chimiothérapie.

Les résultats satisfaisants, obtenus en encapsulant des centres actifs à l'aide de polycyanoacrylate ont incité C. Damgé [25] à encapsuler l'insuline. Des essais réalisés *in vivo* ont permis de mettre en évidence que de telles nanoparticules, administrées par voies sous-cutanée ou orale, prolongeaient l'effet thérapeutique de l'insuline et réduisaient l'hyperglycémie chez un diabétique. Par contre, administrée selon ces mêmes voies, l'insuline non encapsulée n'affectait pas la glycémie.

C'est pourquoi, il a été suggéré que l'effet hypoglycémique, obtenu à long terme par l'administration orale de ces nanoparticules pouvait être attribué à leur arrivée progressive de l'estomac à l'intestin et que de telles nanoparticules devaient protéger l'insuline dans le parcours gastro-intestinal.

Des études plus récentes ont été réalisées par N. Ammoury et coll. [24], sur des nanocapsules de poly(α-cyanoacrylate d'isobutyle) renfermant de l'indométhacine. Les résultats obtenus *in vitro* ont montré que la libération de l'indométhacine dépendait du pH du milieu.

De plus, administrées par voie orale, de telles nanoparticules protégeaient la muqueuse gastro-intestinale de l'effet irritant induit par l'indométhacine libre, sans affecter son activité pharmacologique, à savoir une réduction du flux sanguin cérébral.

Toutefois, de telles études n'ont pas permis de mettre en évidence que les nanoparticules d'indométhacine traversaient intactes la muqueuse gastro-intestinale.

Comme on vient succinctement de l'indiquer, toutes les études réalisées sur les nanoparticules à base de polycyanoacrylate, utilisées comme transporteur de médicaments, ont montré que ces matrices permettaient de protéger les substances actives des effets néfastes de certains systèmes biologiques et stimulaient l'action thérapeutique du médicament tout en protégeant l'organisme de sa toxicité.

En effet, en libérant progressivement le médicament par dégradation du polymère au niveau de son site thérapeutique tel que le foie, la rate, les poumons, le sang, le petit intestin ou les reins..., ces nanoparticules protègent ainsi le principe actif avant d'atteindre la cible et le rendent alors plus efficace. De plus, dans certains cas, ceci a pour conséquence d'en diminuer sa toxicité.

Toutefois, pour atteindre tel ou tel site, il faut choisir convenablement le principe actif à introduire dans la nanoparticule et le mode d'administration qui vont induire une différence de distribution tissulaire de la drogue.

Cependant, un des problèmes qui n'a pas encore été résolu est le passage de la paroi intestinale après injection sous-cutanée ou administration orale par ce type de transporteur de médicament.

Si on arrivait à le résoudre, ceci permettrait d'administrer par voie orale de nombreuses substances actives apportant ainsi un plus grand confort au patient.

Utilisation des cyanoacrylates d'alkyle en tant qu'adhésif

Depuis que l'on a découvert, en 1951, que les cyanoacrylates sont dotés d'excellentes propriétés adhésives [7] [42], ces composés ont été utilisés dans de nombreux domaines.

Le premier cyanoacrylate commercialisé en tant qu'adhésif en 1958, sous le nom d'Eastman 910, fut le cyanoacrylate de méthyle.

Par la suite, d'autres colles, désignées Krazy glue, Super glue, Permabond..., et composées de cyanoacrylates d'alkyle différents, furent introduites sur le marché [43].

Étant donné que de tels adhésifs permettent de coller une grande variété de substances en très peu de temps, ils ont été utilisés pour des applications industrielles où la rapidité de collage est essentielle [44] et qui nécessitent un minimum de préparation de la surface.

De plus, comme les cyanoacrylates se polymérisent rapidement au contact de l'eau présente dans les tissus vivants et que les polymères ainsi obtenus sont biodégradables, ces composés ont également été utilisés comme colles chirurgicales [45].

D'ailleurs, ces colles synthétiques sont appelées à remplacer les colles biologiques à base de plasma sanguin

Tableau II - **Taux d'adsorption de différents médicaments sur des nanoparticules à base de poly(α-cyanoacrylate d'alkyle) et de liposome [17] [27] [39].**

Médicament	concentration (mg/ml)	adsorption en (% en poids) sur des nanoparticules à base de			
		polycyanoacrylate			liposome
		de méthyle	d'éthyle	d'isobutyle	
Adriamycine	1 000	-----	-----	94	-----
Actinomycine	55	92	86	70	2,3 à 11,6
Méthotrexate	200	15	40	-----	4
	20	25	66	46	18
Vinblastine	1000	58	66	46	-----
Vincristine	300	-----	-----	57	-----
Levamisole	800	23	28	-----	-----
Insuline	12 UI	85	44	40	-----
	5	-----	75	-----	-----
Daunorubycine	50	85	-----	-----	-----
	1000	-----	-----	94	-----
Pénicilline V	1000	50	37	-----	-----
	20	-----	-----	24	-----
Triamcinolone	100	79	-----	-----	-----

qui sont les principales colles chirurgicales utilisées de nos jours et qui risquent actuellement d'être retirées du marché à cause des effets néfastes qu'elles sont susceptibles de créer.

Les colles à base de cyanoacrylates d'alkyle

A la suite de la découverte, en 1951 par H.W. Coover et coll. [42], des propriétés adhésives des cyanoacrylates, on a montré qu'ils pouvaient être utilisés pour coller différents matériaux tels que du verre, du métal, du plastic, du caoutchouc, du bois, du ciment, du papier, du cuir, des alliages, des os ou des dents...

On a remarqué que les forces d'adhésion de ces colles dépendaient de la nature des matériaux sur lesquels elles étaient appliquées.

En effet, comme ces colles sont constituées uniquement de cyanoacrylate, il est nécessaire très souvent d'ajouter au monomère un stabilisant, un plastifiant ou un colorant afin d'améliorer leurs propriétés adhésives et de faciliter leurs applications.

Types de colles à base de cyanoacrylate utilisées dans le domaine industriel

– Les cyanoacrylates peuvent coller parfaitement de l'acier, de l'aluminium, de l'argent ou du cuivre [44].

– Ils permettent, également, de coller la plupart des matériaux en plastic ou en caoutchouc [42] [44].

Cependant, si le substrat est en polyéthylène, en polypropylène ou en Teflon, il faut alors pour obtenir un collage, traiter au préalable la surface par un amorceur ou un agent de couplage [44] [46-50]. Il en est de même sur des surfaces en silicone qui nécessitent un prétraitement, par exemple, par une solution basique [44].

– De même, on a remarqué que, si on utilisait du cyanoacrylate pur pour coller du verre, il était nécessaire d'améliorer l'adhésion en appliquant sur la surface, une solution qui renferme un ou plusieurs composés possédant des groupements hydroxyles [42] [51].

– Dans le cas de bois vert, de contre-plaqués ou de résine phénolique, on a constaté que pour coller de tels matériaux il fallait utiliser, comme colle, un mélange renfermant un cyanoacrylate et, par exemple, un catalyseur basique ajouté juste avant l'application [8] [44] [52].

Par conséquent, suivant les matériaux à coller, la colle sera constituée uniquement de cyanoacrylate ou renfermera d'autres composés tels qu'un amorceur, un agent de couplage, un stabilisant, un plastifiant ou un colorant, afin d'augmenter l'efficacité du collage. De plus, dans certains cas, il sera nécessaire de traiter au préalable, par de tels composés, la surface à coller.

Il faut remarquer que de tels traitements entraînent une prise rapide de l'adhésif, ce qui oblige à ne pas faire d'erreurs lors de la manipulation.

Ainsi, les cyanoacrylates sont utilisés dans de nombreux domaines : réparations d'appareils Hi-Fi, collages de pièces automobiles, de bijoux, de circuits électroniques, de pièces mécaniques etc.

Types de colles à base de cyanoacrylate utilisées dans le domaine biologique

– Les cyanoacrylates ont été également utilisés comme adhésif pour des applications sur des végétaux. C'est ainsi que par collage avec un cyanoacrylate commercialisé sous le nom d'Aron α-232, on a greffé des tiges de concombre sur des courges [53].

– Récemment, ils ont été étudiés en chirurgie dentaire. Ainsi, avec un cyanoacrylate, on a pu coller un alliage Au-Ag-Pd à une dent. Ce type d'adhésif, jouant alors le rôle de ciment dentaire, a permis d'obtenir une force d'adhésion supérieure aux ciments dentaires actuellement utilisés.

– Appliqués comme adhésifs pour la réparation de fractures osseuses [54] [55] ou pour la fixation d'endoprothèses [56], les cyanoacrylates d'isobutyle et de n-amyle ont permis d'obtenir d'excellentes forces d'adhésion sur les os. Cependant, après avoir étudié l'influence du milieu, on a constaté que si l'os ainsi collé se trouvait dans un environnement aqueux, la force d'adhésion diminuait [7].

– C'est dans les années 60, que des colles à base de cyanoacrylates de méthyle et de n-butyle, commercialisées respectivement sous le nom de Eastman 910 et Histoacryl-bleu ont été utilisées en chirurgie du nez, des oreilles, des yeux, de la peau, etc.

En effet, ces produits polymérisent rapidement quand ils sont appliqués à la surface des tissus biologiques. De plus, à cause de leurs propriétés hémostatiques, on a essayé de les utiliser en chirurgie viscérale (foie, poumon, rate) [44] [56].

Ce type de colle chirurgicale est intéressant car il forme entre les tissus adjacents une barrière impénétrable et permet à la plaie de se cicatriser naturellement au fur et à mesure de la biodégradation de l'adhésif.

Cependant, on a constaté qu'ils provoquaient des nécroses au voisinage des plaies.

Ainsi, du fait qu'ils présentent une certaine toxicité, actuellement ces colles chirurgicales sont uniquement utilisées pour renforcer les sutures et en «spray», comme agent hémostatique.

Étant donné que ce type d'adhésifs chirurgicaux est plus connu et qu'il est probablement appelé à se développer pour remplacer les colles biologiques actuellement utilisées, il nous a semblé utile de donner quelques compléments d'information sur ces colles chirurgicales synthétiques.

Types de colles chirurgicales utilisées

Une colle chirurgicale doit posséder certaines qualités [57].

– Elle doit s'appliquer facilement et avoir une bonne efficacité en présence d'humidité.

– Le temps de polymérisation doit être suffisamment long pour permettre le travail du chirurgien.

– De plus, elle doit adhérer parfaitement, être biodégradable, biocompatible et surtout peu ou pas toxique.

A l'avenir de telles colles chirurgicales devraient pouvoir améliorer et simplifier les procédures chirurgicales puisqu'elles peuvent prétendre à se substituer aux sutures.

Les deux principaux types d'adhésifs chirurgicaux couramment utilisés sont les colles synthétiques à base de cyanoacrylate et les colles biologiques dérivées du plasma sanguin.

Chaque type d'adhésif possède des propriétés physico-chimiques spécifiques qui conditionnent leur mode d'utilisation. De toute manière, ils doivent adhérer convenablement sur les tissus.

Actuellement, les colles chirurgicales ou tissulaires utilisées sont tous les produits qui permettent de réaliser un collage suffisamment fort entre deux tissus vivants.

Les colles chirurgicales biologiques

L'utilisation des colles biologiques pendant la dernière décennie a clairement mis en relief l'efficacité de ces produits dans le remplacement partiel ou total de sutures.

Les premières tentatives d'utilisation d'une colle chirurgicale d'origine biologique remontent au début du siècle. C'est à cette époque que l'on a constaté qu'un extrait sec de plasma sanguin était doté d'un pouvoir hémostatique. Les expériences se sont alors poursuivies vers les années 40 et, par la suite, grâce à la découverte du fractionnement des protéines plasmatiques qui a permis de préparer un concentré plasmatique enrichi en fibrinogène et qui peut être activé par la thrombine [58].

Ainsi, ces colles biologiques, généralement constituées de fibrinogène, de facteur XIII et de fibronectine [57] [59] ont une action essentiellement hémostatique, adhésive, cicatrisante et probablement antiseptique.

Bien que toutes les colles biologiques aient été obtenues à partir du plasma sanguin, elles sont commercialisées sous plusieurs noms. On trouve sur le marché la colle Bériplast commercialisée par Behring (Allemagne), la colle Tissucol commercialisée par Immuno (Autriche) et la colle Transglutine commercialisée par le CRTS de Strasbourg.

Les propriétés fondamentales de ces colles biologiques qui sont liées à leur composition peuvent être illustrées par quelques exemples d'application clinique.

Ainsi, le pouvoir adhésif de ces colles, dû à la présence combinée de fibrinogène et de facteur XIII, permet de recoller certains organes tels que le poumon ou l'intestin, tout en assurant une étanchéité des surfaces collées.

Le pouvoir hémostatique, attribuable également au fibrinogène et au facteur XIII, a été démontré lors d'excisions et de greffes de la peau, opérations particulièrement hémorragiques.

Bien que ces colles soient utilisées couramment en Europe, elles sont interdites aux États-Unis par le fait que, compte tenu de leur origine, elles risquent de transmettre des maladies [57].

Actuellement, en France, le ministère de la Santé a décidé de retirer provisoirement du marché la colle Tissucol, estimant qu'il fallait vérifier l'origine des plasmas sanguins à partir desquels elle a été obtenue.

A cause des effets néfastes que ces colles biologiques peuvent entraîner, on essaye d'élaborer de nouvelles méthodes d'extraction des composés sanguins.

En attendant de prouver que ces colles biologiques ne présentent aucun risque, on se tourne de plus en plus vers des colles synthétiques qui connaissent actuellement, un essor considérable.

Les colles chirurgicales synthétiques à base de cyanoacrylates

Le premier cyanoacrylate utilisé comme adhésif chirurgical fut le cyanoacrylate de méthyle. Cet adhésif, découvert par Tennessee Eastman Co., fut commercialisé en 1960 sous le nom de Eastman 910.

Cependant, on a constaté qu'un tel produit provoquait des nécroses. De ce fait de nombreux tests cliniques et en laboratoire se sont focalisés sur les homologues supérieurs du cyanoacrylate de méthyle [60].

C'est pourquoi, on s'est intéressé à l'α-cyanoacrylate d'isobutyle que l'on trouve dans les colles commercialisées sous le nom de Bucrylate, Cyanodont ou IBC-2-Ethicon, respectivement par la société Vigor Co., la société Septodont ou les laboratoires Ethnor. Il en est de même de l'α-cyanoacrylate de n-butyle que l'on trouve dans la colle commercialisée sous le nom de Histoacryl-bleu par les laboratoires Bruneau.

En effet, de telles colles s'avèrent intéressantes par le fait qu'elles sont dotées d'une activité hémostatique et qu'elles polymérisent instantanément sur les substrats protéiniques pour donner des polymères insolubles dans les milieux biologiques [61].

Cependant, même si le pouvoir adhésif de ces colles est excellent, leur toxicité vis-à-vis de certains tissus vivants en limite leur utilisation.

Des études d'histotoxicité réalisées avec ces colles ont révélé que les adhésifs constitués par des α-cyanoacrylates d'alkyle à longue chaîne étaient moins toxiques que ceux à base de cyanoacrylate de méthyle (Eastman 910) ou d'éthyle (Krazy-blue) alors qu'ils possèdent des propriétés adhésives à peu près identiques.

Ces différences de toxicité seraient dues au fait que les composés ayant des groupements alkyles à courte chaîne se dégraderaient plus rapidement, ce qui aurait pour conséquence d'entraîner une plus grande accumulation des produits de dégradation dans l'organisme, provoquant une inflammation importante [45] [62-64].

C'est pourquoi les médecins généralistes et les services d'urgence préfèrent coller les plaies du visage et du cuir chevelu avec l'Histoacryl-bleu à base de cyanoacrylate de n-butyle compte tenu de plus que la cicatrisation se fait alors très rapidement [57].

Les autres colles chirurgicales synthétiques

En dehors des colles chirurgicales à base de cyanoacrylate, on a utilisé, dans le passé en chirurgie osseuse, un certain nombre d'autres colles synthétiques. Parmi celles-ci, on trouve les adhésifs à base de polyuréthanes, de résines époxydes ou de poly(méthacrylate de méthyle) [56].

Toutefois, de telles colles, comme nous allons le voir, n'ont pas donné satisfaction.

Les colles à base de polyuréthanes

Elles ont été étudiées dans les années 60 comme adhésif des os. C'est ainsi qu'elles furent développées sous l'appellation d'Ostamer.

Par la suite, on s'est rendu compte que de telles colles ne donnaient pas satisfaction par le fait que l'on observait après leur application de nombreux cas d'infection.

Les colles à base de résines époxydes

Les colles chirurgicales à base de résine époxydes ont été utilisées pour la première fois en 1958 en chirurgie osseuse.

Toutefois, ces colles ont été rapidement abandonnées à cause de la présence dans ces colles de catalyseurs de polymérisation toxiques et par le fait qu'il se produit, après leur application, une réaction exothermique.

De plus, certaines, comme l'Araldite, ont montré un très faible pouvoir adhésif lors de travaux réalisés en ostéosynthèse.

Les colles à base de poly(méthacrylate de méthyle)

On a également utilisé des colles à base de poly(méthacrylate de méthyle) comme ciment orthopédique. Elles ont été commercialisées sous le nom d'Enamite ou de Bonemite qui sont des mélanges de méthacrylate de méthyle et de tributylborane

De telles colles ne permettent pas d'obtenir un pouvoir adhésif suffisant, malgré l'addition de tributylborane qui augmente considérablement les propriétés adhésives d'un tel matériau.

Composition et propriétés exigées des adhésifs chirurgicaux à base de cyanoacrylate d'alkyle

L'adhésif chirurgical idéal doit être capable de créer des liaisons uniformes et suffisamment solides sur toute la surface à coller. Mais il doit également répondre à d'autres critères.

Il ne doit pas être toxique et cancérogène, même à long terme. Il doit, dans certain cas, être biodégradable et ainsi avoir disparu lorsque la cicatrisation est terminée, adhérer rapidement aux tissus en présence d'humidité et à la température à laquelle on opère, et être doté d'un bon pouvoir hémostatique. Enfin, il doit pouvoir être facilement utilisé et stérilisé [56].

Pour utiliser un tel adhésif, il faudra donc qu'il possède le plus grand nombre des qualités précédemment citées.

Ainsi, on a pu constater, comme nous l'avons déjà signalé, que pour diminuer la toxicité de ces α-cyanoacrylates d'alkyle, il fallait utiliser comme adhésif chirurgical des cyanoacrylates renfermant des groupements alkyles à longue chaîne [62].

Si de tels adhésifs sont moins toxiques, par contre, ils possèdent des propriétés adhésives moins importantes que des colles à base de cyanoacrylate de méthyle. Si l'on veut réaliser avec de tels adhésifs des greffes ou des prothèses, la surface à coller devra être prétraitée afin d'obtenir une adhésion convenable.

Les adhésifs chirurgicaux doivent être également stables pendant un temps suffisamment long pour être facilement manipulés. Pour cela, on utilise des adhésifs renfermant des stabilisants non toxiques et qui ne modifient pas les autres propriétés.

Ainsi, on peut constater que les conditions d'utilisation des adhésifs à base de cyanoacrylate dépendent du type d'intervention que l'on veut réaliser (nature de la surface, région opératoire...), de la stabilité de l'adhésif, de sa toxicité, de sa capacité à coller et de son mode de dégradation après son application.

De tels adhésifs sont dotés d'un bon pouvoir hémostatique.

Nous allons passer en revue quelques unes des propriétés physico-chimiques des adhésifs à base de cyanoacrylate.

Propriétés physico-chimiques des adhésifs à base de cyanoacrylate

Il est important de connaître les propriétés physico-chimiques des cyanoacrylates d'alkyle pour définir leur mode d'utilisation en chirurgie.

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant de développer certaines de ces propriétés qui les caractérisent à savoir leur viscosité, leur force d'adhésion, leur stabilité, leurs propriétés hémostatiques, leur aptitude à se dégrader, leur pureté et leur toxicité de façon à pouvoir définir l'adhésif qui conviendra le mieux pour telles ou telles applications chirurgicales.

Viscosité des monomères

L'efficacité des cyanoacrylates utilisés en tant que colle pour des applications industrielles est depuis longtemps assez bien connue. Par contre, ce type de monomère n'a été retenu comme adhésif chirurgical que bien plus tard pour réparer des fractures osseuses, pour remplacer les sutures, pour ralentir le flux sanguin ou pour réaliser d'autres interventions.

Cependant, un des problèmes qui se pose quand on utilise ces composés comme colle industrielle ou comme adhésif chirurgical est lié à leur viscosité qui ne permet pas toujours de les appliquer convenablement sur les surfaces à coller.

C'est ainsi, par exemple, que pour coller des surfaces poreuses, il vaut mieux utiliser une colle ayant une viscosité suffisante pour ne pas en utiliser une trop grande quantité par le fait qu'elle pénétrerait trop facilement dans les pores. Par contre, le fait d'utiliser ce type de colle diminue l'adhésion au support poreux [42]. Un compromis reste donc à trouver.

Il en est de même lorsqu'on veut coller un support non poreux. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser un adhésif doté d'une faible viscosité pour qu'il puisse pénétrer et s'étaler parfaitement sur la surface à coller de manière à obtenir le maximum d'adhésion [42].

Pour augmenter la viscosité d'un adhésif, on peut ajouter à l'α-cyanoacrylate de très faibles quantités de composés solubles tels que du poly(cyanoacrylate d'alkyle), du poly(méthacrylate de méthyle), des esters de cellulose [46] ou tout autre substance épaississante convenablement choisie. Toutefois, il faut qu'elle soit non toxique et qu'elle puisse se dégrader en donnant des produits qui peuvent être éliminés facilement par l'organisme [65-72].

Forces d'adhésion

Une des propriétés des cyanoacrylates d'alkyle est leur facilité à adhérer rapidement une fois polymérisés à de nombreuses surfaces, ce qui explique qu'ils sont utilisés comme colle dans de nombreux domaines.

Ainsi, pour tester leur efficacité, on a déterminé les forces d'adhésion de ces matériaux polymérisés sur différents substrats.

On a constaté que les cyanoacrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, d'isobutyle et de n-amyle sont généralement des adhésifs efficaces [42]. Mais si on veut augmenter le pouvoir adhésif, on peut utiliser un α-cyanoacrylate renfermant un radical alcényl ou alcynyl. Dans ce cas, on augmente également sa résistance thermique [73-76]. Par contre, si la fonction ester de l'α-cyanoacrylate renferme des atomes de fluor, on diminue les forces d'adhésion [77].

Toutefois, pour certaines applications industrielles [44] [46] [62] [78] où il faut obtenir des forces de liaisons importantes, on utilise des adhésifs qui renferment en plus d'un α-cyanoacrylate, un ou plusieurs composés tels que de l'acide acétique utilisé comme promoteur d'adhérence, ou du styrène, ou des composés bis-fonctionnels qui jouent alors le rôle d'agent de réticulation. Ainsi, de tels adhésifs adhèrent parfaitement à du verre, à du plastic, à du caoutchouc, à du bois, à du papier ou à des surfaces en polyéthylène ou en polypropylène.

De nombreuses recherches ont été réalisées dans le but de voir si on ne pourrait pas utiliser les adhésifs à base d'α-cyanoacrylate en chirurgie osseuse [7] [56] [79]. On a alors constaté qu'en général les adhésifs constitués de cyanoacrylate d'alkyle adhéraient assez mal à l'os si on ne traitait pas au préalable la surface par des agents tels que la N,N-diméthylparatoluidine [7] jouant alors le rôle d'amorceur de polymérisation. On a, de plus, vérifié que si on ajoutait de l'hydroxyapatite dans des proportions inférieures à 15 % en poids, on augmentait le pouvoir adhésif de ces composés [79].

Ces différentes études ont également montré que l'intensité des forces d'adhésion à l'os diminuait au fur et à mesure que la longueur de la chaîne du groupement ester augmentait.

Compte tenu de ces résultats, on a utilisé les adhésifs à base d'α-cyanoacrylate en chirurgie osseuse. Ce même type d'adhé-

sif a été également utilisé en chirurgie de la peau pour remplacer les sutures ou comme agent hémostatique [60]. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de traiter au préalable la surface car la polymérisation se fait instantanément au contact de la peau [7] [68] donnant ainsi des liaisons suffisantes et supérieures à celles obtenues avec les sutures pendant la première semaine qui suit l'opération [60].

Toutefois, l'adhésion à la peau de l'adhésif polymérisé est fonction de l'environnement. On obtient ainsi une adhésion forte, rapide et durable si la peau n'est pas imprégnée de sang. Par contre, dans le cas contraire, l'adhésion est rapide mais moins bonne.

Comme on peut s'en rendre compte, il faut convenablement choisir l'adhésif en fonction des applications industrielles ou chirurgicales que l'on veut réaliser. Ainsi, si on veut utiliser un tel adhésif en chirurgie de la peau, on doit utiliser un cyanoacrylate pas ou peu toxique, susceptible de donner des liaisons fortes, et biodégradable. Donc un compromis doit être fait. Il faut utiliser des monomères qui possèdent des chaînes ester relativement courtes compte tenu que, comme nous l'avons dit précédemment, l'adhésion est inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne ester. L'addition au monomère d'un ou plusieurs produits judicieusement choisis pourra améliorer les propriétés adhésives et faciliter leur application.

Stabilité des α-cyanoacrylates

Les α-cyanoacrylates d'alkyles sont très sensibles à l'humidité, à une température élevée et à certains solvants et produits. En général, ils évoluent par polymérisation anionique et radicalaire et donnent alors des polymères qui perdent toute propriété adhésive.

Pour les conserver, on les stocke en atmosphère inerte et dépourvue de trace d'humidité et à une température de - 20 °C.

Néanmoins, ces seules précautions ne sont pas suffisantes pour empêcher un vieillissement des adhésifs qui polymérisent instantanément dès qu'on les utilise. Pour éviter cela et pour pouvoir les utiliser à température ambiante en tant qu'adhésifs chirurgicaux, notamment, on ajoute souvent aux cyanoacrylates des inhibiteurs de polymérisation qui peuvent être des stabilisants acides ou des pièges à radicaux.

– Les stabilisants les plus utilisés pour éviter la polymérisation anionique qui se produit en général lors d'un mauvais stockage [80-81], sont le dioxyde de soufre, les acides phosphoriques, le pentaoxyde de phosphore, l'acide ou l'anhydride maléique, l'acide diglycolique, l'acide lactique ou d'autres acides organiques ayant des pKa compris entre 1 et 3 [44] [72] [82-84].

Les quantités utilisées sont généralement de l'ordre de 5.10^{-4} à 3.10^{-3} pour cent en poids dans le cas où les adhésifs sont destinés à des fins industrielles.

Pour des applications chirurgicales, les proportions en stabilisants sont comprises entre 4.10^{-3} et 25.10^{-2} pour cent en poids [65].

– Les pièges à radicaux, les plus couramment utilisés comme inhibiteur de la polymérisation radicalaire sont l'hydroquinone, des dérivés de l'hydroquinone, le catéchol et le butoxytoluène. On les utilise dans des proportions comprises entre 0,08 et 0,15 pour cent en poids [65].

Néanmoins, pour des utilisations chirurgicales, il faut utiliser des inhibiteurs de polymérisation peu ou pas toxiques vis-à-vis des tissus vivants et en faible pourcentage afin d'éviter une toxicité supplémentaire liée à une trop grande quantité d'inhibiteur présent.

Il faut également noter que, pour augmenter la stabilité de l'adhésif, on peut utiliser comme cyanoacrylate des monomères renfermant dans le groupement ester des radicaux à longue chaîne ou des atomes de fluor qui polymérisent moins rapidement que l'α-cyanoacrylate de méthyle [68]. Toutefois, comme nous l'avons précédemment signalé, de tels composés adhèrent moins [85].

Propriétés hémostatiques

L'utilisation des cyanoacrylates d'alkyle comme adhésifs chirurgicaux a poussé les chercheurs à étudier leurs propriétés hémostatiques.

En effet, l'hémostase est indispensable en chirurgie car la persistance d'un saignement, même minime, nécessite non seulement un drainage, mais surtout entraîne des complications postopératoires : hématomes, abcès...

Or on s'est rendu compte que les α-cyanoacrylates étaient dotés de propriétés hémostatiques dues à leur thrombo-génicité. C'est pourquoi, ils ont été retenus non seulement pour remplacer ou consolider les sutures en chirurgie mais également comme agent hémostatique [55] [64] [86].

C'est ainsi, par exemple, que si on vaporise superficiellement de l'α-cyanoacrylate d'isobutyle sur les plaies produites par l'extraction d'une dent, on évite toute hémorragie postopératoire et on améliore le processus de cicatrisation.

Comportement des polycyanoacrylates après collage

Pour pouvoir apprécier les avantages et les inconvénients des adhésifs à base d'α-cyanoacrylates, il s'est avéré nécessaire de connaître le comportement des polycyanoacrylates obtenus après collage.

– En ce qui concerne les adhésifs à base d'α-cyanoacrylates utilisés pour des applications industrielles, de nombreuses études ont montré que l'adhérence de ces colles au substrat était affectée par l'humidité, la chaleur ou les solvants [7] [46] [87-89].

C'est ainsi, par exemple, que l'on a constaté que, sous l'action de l'humidité, on détériore rapidement le polymère obtenu après collage de deux morceaux de verre, de métal ou de plastique rigide. Par contre, on n'observe pas un tel phénomène après collage de deux morceaux de caoutchouc même après plusieurs années.

On s'est rendu compte également que certains solvants comme l'acétone, le nitrométhane ou le diméthylsulfoxyde dissolvaient les polycyanoacrylates formés lors du collage.

On a constaté également qu'une température trop élevée dégradait les polymères formés. C'est ainsi qu'il ne faut pas utiliser ce type d'adhésif si l'on doit placer les matériaux collés à des endroits où règne une température supérieure à 70 °C.

Ainsi, pour utiliser convenablement un adhésif à base d'α-cyanoacrylate pour des applications industrielles, et obtenir ainsi un maximum d'efficacité, il est important de connaître le comportement des polycyanoacrylates formés par collage.

– En ce qui concerne les adhésifs à base d'α-cyanoacrylates utilisés en chirurgie de la peau, on a constaté que les polymères formés lors du collage étaient biodégradables et pouvaient être remplacés au fur et à mesure de la cicatrisation par le tissu vivant.

De ce fait, de nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer le mécanisme de dégradation des α-cyanoacrylates polymérisés [6] [17] [63] [90-95].

Dégradation in vitro

• L'un des premiers chercheurs qui s'est intéressé à la dégradation des poly(α-cyanoacrylates d'alkyle) fut F. Léonard en 1966 [6] [45].

Il a réalisé l'étude *in vitro* dans différents milieux aqueux de la dégradation de poly(α-cyanoacrylates d'alkyle) obtenus par polymérisation anionique des monomères correspondants. Il a montré ainsi qu'on obtenait du formaldéhyde et du cyanoacétate. La quantité de formaldéhyde obtenu variant différemment en fonction du temps avec le pH du milieu, il en a déduit que la dégradation des polymères se faisait lentement en milieu neutre et qu'elle était bien plus rapide à pH égal à 8. Le mécanisme de dégradation qu'il propose alors est reporté sur la *figure 3*.

De plus, il a remarqué que la vitesse de dégradation diminuait considérablement lorsqu'on utilisait des polycyanoacrylates qui ont des groupements ester avec des longues chaînes.

• W. R. Vezin et coll. [95] ont recherché plus particulièrement quels étaient les facteurs qui pouvaient agir sur la dégradation des poly(α-cyanoacrylates).

Ils ont pour cela utilisé des poly(α-cyanoacrylates d'éthyle) de masses molaires différentes qui avaient été synthétisés par polymérisation anionique.

Ils ont constaté que leur vitesse de dégradation était inversement proportionnelle à la masse molaire des polymères. Avec le poly(cyanoacrylate d'éthyle) de masse molaire voisine de 50 000, ils ont observé une dégradation pratiquement inexistante.

Des études similaires réalisées sur des nanoparticules de poly(cyanoacrylate d'isobutyle) ont conduit aux mêmes conclusions [91-92].

Pour expliquer le fait que la vitesse de dégradation était fonction de la masse molaire du polymère, ces auteurs ont alors pensé que contrairement au mécanisme reporté sur la *figure 3*, l'ion hydroxyde attaquait non pas au milieu mais en bout de chaîne comme indiqué sur la *figure 4*, ce qui conduit à du formaldéhyde et à du cyanoacétate.

• Toutefois, un tel mécanisme n'est pas encore satisfaisant. En effet, P. Couvreur et coll. [16] [39] [63] [92] [93] [96-99] ont montré, en identifiant les produits formés, que des nanoparticules constituées de poly(cyanoacrylate d'isobutyle), mises dans des milieux tamponnés à pH égal à 7 ou à pH égal à 12, se dégradaient pour donner essentiellement l'isobutanol et l'acide polycyanoacétique ; par contre, on obtenait très peu de formaldéhyde.

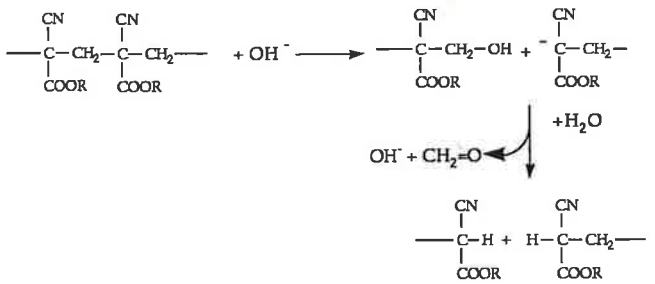


Figure 3 - **Mécanisme de dégradation d'un poly(α-cyanoacrylate) proposé par F. Léonard et coll. [6].**

Ils ont constaté également, que la vitesse de dégradation diminuait lorsqu'on augmentait la longueur de la chaîne du groupement alkyle et/ou la masse molaire du polymère. Par contre, cette vitesse croit lorsque le pH du milieu augmente.

Pour expliquer ces résultats, P. Couvreur et coll. [16] pense que la dégradation des poly(α-cyanoacrylates) se fait selon deux mécanismes représentés sur la *figure 5*.

D'après ce schéma, quelle que soit la voie utilisée, il se produit une hydrolyse de la fonction ester et on obtient toujours une grande quantité d'alcool et de l'acide polycyanoacétique. Si la dégradation se fait selon la voie 1, une faible quantité de formaldéhyde est en plus obtenue.

Il est à noter, cependant, qu'un tel mécanisme de dégradation n'est pas forcément celui qui intervient avec un polycyanocrylate issu d'une opération chirurgicale. En effet, les études de dégradation citées précédemment ont été réalisées à partir de poly(α-cyanoacrylates) obtenus dans des conditions bien différentes de celles que l'on rencontre en chirurgie et leur mode de dégradation a été étudié dans des milieux différents.

De ce fait, les mécanismes de dégradation proposés *in vitro* ne peuvent expliquer avec certitude, le comportement *in vivo* des polycyanoacrylates [100].

Dégradation in vivo

Des études de dégradation des poly(cyanoacrylates d'alkyle) furent réalisées *in vivo*, en injectant chez des animaux, des polymères marqués au ^{14}C en position α ou β des groupements COOR [64] [90] [101]. Il a été ainsi constaté que la dégradation, si elle a lieu, conduisait à une entité radioactive que l'on retrouve dans les urines et les fèces mais aucune radioactivité n'est mesurée dans les tissus vivants.

Il semble donc que la dégradation de tels polymères se fasse par des processus identiques à ceux qui interviennent lors de la dégradation réalisée *in vitro* et que nous avons reporté sur la *figure 5*.

Toutefois, comme il n'a pas été possible d'identifier les produits de dégradation présents dans les urines, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude quel mécanisme de dégradation intervient *in vivo* [16] [63].

Toxicité des polycyanoacrylates

Étant donné que les α-cyanoacrylates sont utilisés comme adhésifs chirurgicaux, il était important de savoir si les produits obtenus par polymérisation de ces composés étaient toxiques.

Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées dans le but de voir si de tels adhésifs, après collage, provoquaient ou pas des inflammations [16] [45] [55] [61] [62] [64] [91] [100-108].

Elles ont montré que certains polycyanoacrylates obtenus étaient toxiques même après plusieurs semaines et que cette toxicité diminuait lorsque augmentait la longueur de la chaîne du groupement alkyle présent dans le polymère [62] [64] [109]. De plus, l'inflammation observée était d'autant plus importante qu'on utilisait une plus grande quantité de monomère [100].

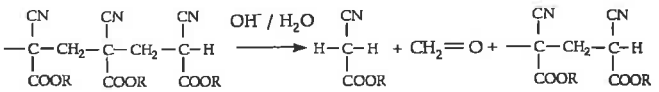


Figure 4 - **Mécanisme de dégradation d'un poly(cyanoacrylate d'alkyle) proposé par W. R. Vézin et coll. [95].**

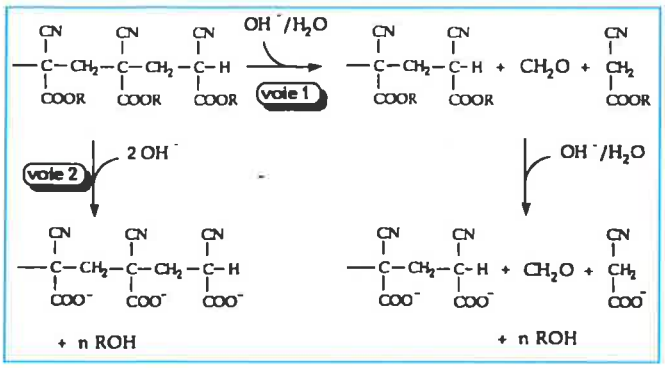


Figure 5 - **Mécanisme de dégradation des poly(cyanoacrylates d'alkyle) proposés par P. Couvreur et coll. [16]**

Cette toxicité est due, non pas à la présence du groupement cyano, mais aux produits résultants de la dégradation des polymères et à la chaleur dégagée lors de la polymérisation des monomères [62] [64] [100] [109].

L'inflammation qui apparaît après application de l'adhésif est causée par la chaleur dégagée lors de la polymérisation. Celle qui persiste longtemps après application de l'adhésif, et ce pendant tout le temps de sa dégradation du polymère formé, est due aux produits de dégradation formés.

De ce fait, la toxicité des poly(α-cyanoacrylates d'alkyle) obtenus à partir de ces adhésifs chirurgicaux est étroitement liée à leur mode de dégradation et donc aux produits formés.

En effet, si les produits de dégradation obtenus sont principalement dus au formaldéhyde et au cyanoacétate, on peut penser que la toxicité sera plus importante que dans le cas où l'on obtient comme sous-produits de l'alcool, à condition que celui-ci ne soit pas du méthanol, et de l'acide polycyanoacétique qui sont facilement éliminés par l'organisme.

Il est à noter que, en dehors d'une inflammation, certains adhésifs à base d'α-cyanoacrylate peuvent présenter une certaine cytotoxicité. C'est le cas par exemple de l'Histoacryl-bleu à base de n-butyle [102] qui est utilisé comme adhésif chirurgical pour remplacer ou renforcer les sutures [61] [64]. C'est pourquoi, on émet une certaine réserve à utiliser de tels adhésifs en chirurgie

Pureté des α-cyanoacrylates d'alkyle. Conséquences

Pour que les cyanoacrylates d'alkyle puissent être utilisés comme colle chirurgicale, comme agent hémostatique ou comme transporteur de médicaments sous forme de nanoparticules, ils doivent être le plus pur possible.

En effet, la présence d'impuretés peut modifier les différentes propriétés de ces monomères [73] [95].

– Ils peuvent alors être bien plus toxiques s'ils renferment une trop grande quantité de stabilisant tel que l'anhydride sulfureux. C'est ainsi que l'on a pu noter des irritations au niveau de la peau.

– Selon la nature de l'impureté, les monomères peuvent être plus ou moins stables, ce qui a pour conséquence qu'ils polymérisent dans l'emballage.

Comme nous venons de le voir, pour utiliser les α-cyanoacrylates en tant qu'adhésif industriel, il faut connaître un certain nombre de leurs propriétés physico-chimiques comme la viscosité et la stabilité de ces monomères ainsi que leur pouvoir adhésif après leur application sur tel ou tel support. En effet pour de telles applications, un adhésif stabilisé, de viscosité élevé et renfermant des réticulants, permettra dans de nombreux cas d'obtenir un collage excellent.

Pour des utilisations chirurgicales, bien que ces paramètres soient importants, d'autres propriétés toutes aussi essentielles doivent être prises en considération. En effet, comme nous l'avons déjà dit, il faut savoir si les α-cyanoacrylates sont biodégradables, purs, non toxiques et dotés de propriétés hémostatiques, pour qu'ils puissent être utilisés pour remplacer ou renforcer les sutures et comme agent hémostatique lors d'interventions chirurgicales.

Conclusion

Comme nous avons pu le constater, les cyanoacrylates d'alkyle ont été étudiés pour des applications variées.

En microlithographie, ces composés n'ont pas encore donné de résultats satisfaisants au point de pouvoir être utilisés comme résines microlithographiques pour réaliser des circuits intégrés.

Par contre, on les utilise en électronique pour coller les composants.

Pendant longtemps, on a cru que les nanoparticules à base de polycyanoacrylates pourraient être utilisées en tant que transporteurs de médicament pour pouvoir faire une thérapie plus rationnelle et mieux adaptée.

Toutefois, le passage de telles nanoparticules aux travers de la paroi intestinale n'étant pas résolu, elles ne sont pas encore, de nos jours, utilisées pour transporter les médicaments par voie orale.

Actuellement, les cyanoacrylates sont essentiellement utilisés en tant qu'adhésif. C'est ainsi que de nombreuses colles comme la Super Glue, sont à base d'α-cyanoacrylates.

Si elles sont utilisées couramment comme colles industrielles, on les utilise bien moins comme adhésifs chirurgicaux. En effet, ces types d'adhésif commercialisés, comme l'Histoacryl-bleu sont très peu appliqués du fait de leur cytotoxicité.

Ainsi, on préfère utiliser des colles chirurgicales biologiques à base de plasma sanguin comme Tissucol. Toutefois, comme de telles colles sont actuellement susceptibles de transmettre un certain nombre de maladies provenant de leur origine, elles sont de plus en plus abandonnées. C'est pourquoi, les colles chirurgicales synthétiques vont être appelées à se développer à une plus grande échelle.

Références

[1] Couvreur P., Roland M., Speiser P., Procédé de préparation de particules submicroscopiques, particules ainsi obtenues et compositions pharmaceutiques les contenant, Fr., demande 81 08172 **1982**.

[2] Giral L., Montginoul C., Schué F., Serre B., Le point sur les résines utilisables en microlithographie, *L'Actualité Chimique*, novembre **1985**, 27-40.

[3] Serre B., Étude et synthèse de résines positives sensibles aux électrons et aux rayons X utilisées dans les procédés de microlithographie, thèse soutenue à l'université Montpellier II, **1984**.

[4] Hiraoka H., Radiation chemistry of poly(methacrylates), IBM, *J. Res. Devel.*, **1977**, *21*, 121-130.

[5] Coover H. W., Jr., Wicker T. H., Jr., Acrylic Ester Polymers, *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **1964**, *1*, 337-342.

[6] Leonard F., Kulkarni R.K., Brandes G., Nelson J., Cameron J. J., Synthesis and degradation of Poly(alkyl α-cyanoacrylates), *J. of Appl. Polymer Sci.*, **1966**, *10*, 259-272.

[7] Brauer G. M., Kumpula J. W., Termini D.J., K. M. Davidson K. M., Durability of the Bond Between Bone and Various 2-cyano-

acrylates in an Aqueous Environment, *J. of Biomedical Materials Research*, **1979**, *13*, 593-606.
[8] Coover H. W., Alcohol catalyzed α-cyanoacrylate adhesive compositions US Patent 2,768,109, **1956**.
[9] Mihail R., Lupu A., *Rev. Chim. (Bucharest)*, **1958**, *9*, 606.
[10] Canale A. J., Goode W. E., Kinsinger J. B., *J. of Appl. Polymer Sci.*, **1960**, *4*, 231-236.
[11] Birkinshaw C., Pepper D. C., The Thermal Degradation of Polymers of n-Butylcyanoacrylate Prepared Using Tertiary Phosphine and amine Initiators, *Polymer Degradation and Stability*, **1986**, *16*, 241-259.
[12] Johnston D. S., *Advances in Polymer Science*, **1982**, *42*, 51-106.
[13] Chapiro A., *J. Chem.*, **1956**, tome 53, 295-305.
[14] Harada K., Tamamura T., Kogure O., *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, *129* (11), 2576-2580.
[15] Couvreur P., Puisieux F., Roblot-Treupel L., Galénique du futur et médicaments issus des biotechnologies, *Biofutur*, juin **1987**.
[16] Couvreur P.,Vranckx H., Brasseur F., Roland M., Toxicité des nanoparticules à base de polycyanoacrylates d'alkyle, *STP Pharma*, **1989**, *5* (1), 31-37.
[17] Roland M., Couvreur P., Les vecteurs nanoparticulaires de médicaments, *Bull. Mem. Acad. R. Med. Belg.*, **1981**, *136* (1), 107-124.
[18] Dubernet C., Benoit J. P., Les microencapsulations : ses techniques et ses applications en biologie, *L'Actualité Chimique*, décembre **1986**, 19-28.
[19] Al Khouri Fallouh N., Nanocapsules ou nanoparticules biodégradables contenant une substance biologiquement active, leur préparation et leur application, Fr. demande 81 20801, **1983**.
[20] Al Khouri Fallouh N., Fessi H., Roblot-Treupel L., Étude et mise au point d'un procédé de préparation de nanocapsules de polycyanoacrylates par polymérisation interfaciale, *Pharm. Acta Helv.*, **1986**, *61* (10-11), 274-281.
[21] Rollot J. M., Couvreur P., Physicochemical and Morphological Characterization of Polyisobutyl Cyanoacrylates Nanocapsules, *J. of Pharmaceutical Sciences*, april **1986**, *75* (4), 361-364.
[22] Damge C., Aprahamian M., Polyalkylcyanoacrylate nanocapsules increase the intestinal absorption of a lipophilic drug, *International Journal of pharmaceutics*, **1987**, *36*, 121-125.
[23] Couvreur P., Kante B., Roland M., Polycyanoacrylates nanocapsules as potential lysosomotropic carriers: preparation, morphological and sorptive properties, *J. Pharmacol.*, **1979**, *31*, 331-332.
[24] Ammoury N., Fessi H., Devissaguet J. P., Effect on cerebral blood flow of orally administered indomethacin-loaded poly(isobutylcyanoacrylate) and poly(DL-lactide) nanocapsules, *J. Pharm. Pharmacol.*, **1990**, *42*, 558-561.
[25] Damge C., Michel C., Aprahamian M., Couvreur P., New approach for oral administration insulin with polyalkylcyano-acrylate nanocapsules as drug carrier, *Diabetes*, February **1988**, *37*, 246-251.
[26] Aprahamian M., Michel C., Humbert W., Transmucosal passage of polyalkylcyanoacrylate nanocapsules as a new carrier in thesmall intestine, *Biology of the Cell.*, **1987**, *61*, 69-76.
[27] Couvreur P., Kante B., Roland M., Speiser P., Adsorption of antineoplastic drugs to polyalkylcyanoacrylate nanoparticles and their release in calf serum, *J. of Pharmaceutical Sciences*, December **1979**, *68* (12), 1521-1524.
[28] Kante B., Couvreur P., Bubois-Krack G., Toxicity of polyalkylcyanoacrylate nanoparticles I : free nanoparticles, *J. of Pharmaceutical Sciences*, July **1982**, *71* (7), 786-789.
[29] Chavary C., Le Doan T., Couvreur P., Polyalkylcyanoacrylate nanoparticles as polymeric carrier for antisense oligonucleotides, *Pharmaceutical Research*, **1992**, *9* (4), 441-449.
[30] Couvreur P., Kante B., Grislain L., Roland M., Toxicity of polyalkylcyanoacrylate nanoparticles II : Doxorubicin-loaded nanoparticles, *J. of Pharmaceutical Sciences*, July **1982**,*71* (7), 790-792.
[31] Brasseur F., Couvreur P., Kante B., Actinomycin D adsorbed on polymethylcyanoacrylate nanoparticles : increased efficiency against an experimental tumor, *Europ. J. Cancer*, **1980**, *16*, 1441-1445.
[32] Verdun C., Couvreur P., Vranckx H., Lenaerts V., Roland M., Development of a nanoparticle controlled-release formulation for human use, *J. of Controlled Release*, **1986**, *3*, 205-210.
[33] Illum L., Jones P. D. E., Baldwin R. W., Davis S. S., Tissue distribution of poly(hexyl 2-cyanoacrylate) nanoparticles coated with monoclonal antibodies in mice bearing human tumor xenografts, *J. of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, **1984**, *220* (3), 733-736.
[34] Douglas S. J., Illum L., Davis S. S., Particle size and size distribution of poly(butyl 2-cyanoacrylate) nanoparticles, *J. of Colloid and Interface Science*, January **1985**, *103* (1), 154-163.
[35] Gasco M. R., Trotta M., Nanoparticles from microemulsions, *International J. of Pharmaceutics*, **1986**, *29*, 267-268.
[36] Kreuter J., Evaluation of nanoparticles as drug-delivery sys-tems I : preparation methods, *Pharm. Acta Helv.*, **1983**, *58*, 196-207.
[37] Chauvet A., Masse J., Thermal analysis of poly(alkyl cyanoacrylates), *Thermochimica Acta*, **1993**, *220*, 151-168.
[38] Couvreur P., Kante B., Lenaerts V., Roland M., Tissue distribution of antitumor drugs associated with polyalkylcyanoacrylate nanoparticles, *J. of Pharmaceutical Sciences*, February **1980**, *69* (2), 199-202.
[39] Douglas S. J., Davis S. S., Illum L., Nanoparticles in drug delivery, *CRC Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*, **1987**, *3* (3), 233-261.
[40] Kante B., Couvreur P., Lenaerts V., Guiot P., Tissue distribution of [3H] acrtinomycin D adsorbed on polybutylcyanoacrylate nanoparticles, *International J. of Pharmaceutics*, **1980**, *7*, 45-53.
[41] Ibrahim A., Couvreur P., Roland M., Speiser P., New magnetic drug carrier, *J. Pharm. Pharmacol.*, **1983**, *35*, 59-61.
[42] Coover H. W., Shearer N. H., Adhesive compositions contening alkyl esters of cyanoacrylic acid, US Patent, **1957**, **2**, 794-788.
[43] Forseth M., O'Grady K., The current status of cyanoacrylate and fibrin tissue adhesives, *J. of Long-Term Effects of Medical Implants*, **1992**, *2* (4), 221-233.
[44] Shantha K. L., Thennarasu S., Developments and applications of cyanoacrylate adhesives, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1989**, *3* (4), 237-260.
[45] Leonard F., The n-alkylalphacyanoacrylate tissue adhesives, *Annals New York Academy of Sciences*, **1967**, 203-213.
[46] Kine B. B., Novak R. W., 2-cyanoacrylatic ester polymers, *Encycl. of Polym. Sci. and Engineering*, **1985**, *1*, 265-298.
[47] Peace R., Evaluating cyanoacrylates for product assembly, *Adhesives Age*, September **1979**, 29-32.
[48] Chao Liu Ju, Primer for bonding low surface energy plastics with cyanoacrylate adhesives, Eur. Pat. Appl. EP 333,448, **1989** ; *Chem. Abstr.*, *112*, 78972u.
[49] Thieme K. H., Now polyolefins can also bonded quickly and securely, *Z. Wirtsch. Fertigung Autom.*, **1989**, *84* (11), 204-206 ; *Chem. Abstr.*, 112, 159921d.
[50] Mitoh Motonori, Novel surface modification of polyolefines and its application, *Konbatekku*, **1989**, *2*, 1-8 ; *Chem. Abstr.*, *111*, 79387y.
[51] Kol'Tsova T. Ya., Andreev V. S., Method of gluing crystal glass, USSR SU 1,564,172, **1990** ; *Chem. Abstr.*, *113*, 193030t.
[52] Karanuma Yoshiaki, Thixotropic α-cyanoacrylate adhesive compositions, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 02,142,875, **1990** ; *Chem. Abstr.*, *113*, 154072p.
[53] Morita Shinroku, Grafting of vegetables using 2-cyanoacrylates as binders, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,273,517, **1989** ; *Chem. Abstr.*, *113*, 54336j.
[54] Greer R. O., Studies concerning the histotoxicity of isobutyl-2-cyanoacrylate tissue adhesive when employed as an oral hemostat, *Oral Surg.*, November **1975**, *40* (5), 659-669.
[55] Papatheofanis F. J., Prothrombic cytotoxicity of cyanoacrylate tissue adhesive, *J. of Surgical Research*, **1989**, *47*, 309-312.
[56] Meyer G., Muster D., Bone bonding through bioadhesives : present status, *Biomat. Med. Dev. Art. Org.*, **1979**, *7* (1), 55-71.
[57] UB-plasma en examen, *Journal Le généraliste*, 16 novembre **1993**, *1475*, 6.
[58] Matras H., Braun F., Plasma clot welding of nerves, *J. Maxillofac. Surg.*, **1973**, *1*, 236-247.
[59] Burnouf-Radosevich M., Duval P., Burnouf T., Huart J. J., Composition protéique et qualité de colles biologiques européennes, *Lyon Chir.*, **1988**, *84*/2 bis, 191-195.

[60] Tseng Yin-Chao, In vivo evaluation of 2-cyanoacrylates as surgical adhesives, *J. of Appl. Biomaterials*, **1990**, *1*, 111-119.
[61] Mungiu C., Gogalniceanu D., On the medical use of cyanoacrylic esters : toxicity of pure n-butyl-α-cyanoacrylate, *J. of Polymer Science*, Polymer Symposium, **1979**, *66*, 189-193.
[62] Toxicity of alkyl 2-cyanoacrylates : I. Peripheral nerve, *Arch. Surg.*, **1966**, *93*, 441-446.
[63] Wade C. W. R., Leonard F., Degradation of poly(methyl 2-cyanoacrylates), *J. Biomed. Mater. Res.*, **1972**, *6*, 215-220.
[64] Pani K. C., Gladieux G., Brandes G., Kulkarni R. K., Leonard F., The degradation of n-butyl alpha cyanoacrylate tissue adhesive II, *Surgery*, March **1968**, *63* (3), 481-489.
[65] Wicker T. H., McIntire J. M., Alpha-cyanoacrylate adhesive compositions, U S Patent 3,564,078, **1971**.
[66] Trofimov N. N., Adhesive composition, USSR 744,018, **1980** ; *Chem. abstr.*, *93*, 187332v.
[67] McIntire J. M., Wicker T. H., Process for the preparation of poly-(α-cyanoacrylates), US Patent 3,654,239, **1972**.
[68] Tseng Y. C., Hyon S. H., Physical modification of α-cyanoacrylate for applications as surgical adhesives, *Poly. Mat. Sci. and Eng.*, **1991**, *59*, 911-915.
[69] Petrov C., Serafimov B., Adhesive bond properties of ethyl 2-cyanoacrylate modified with poly(methyl methacrylate), *J. Adhes.*, **1988**, *25* (4), 245-253 ; *Chem. Abstr.*, *109*, 130384h.
[70] Petrov C., Serafimov B., Strength deformation and relaxation of joints bonded with modified cyanoacrylate adhesives, *Int. J. Adhes.*, **1988**, *8* (4), 207-210 ; *Chem. Abstr.* , *110*, 96659k.
[71] Krueger G., New fast-setting adhesives, *Plaste Kautsch.*, **1987**, *34* (10), 280-282 ; *Chem. Abstr.*, *108*, 76585p.
[72] Tseng Y. C., Hyon S. H., Effect of poly(D,L-lactide) addition to 2-cyanoacrylates on their physical properties and toxicity, *J. Bioact. Compat. Polym.*, **1989**, *4* (2), 101-109 ; *Chem. Abstr.*, *111*, 102669c.
[73] Vijayalakshmi V., Vani J. R., Krishnamurti N., Alkyl and substitued alkyl, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1990**, *4* (9), 733-750.
[74] Kotsev D., Properties and characterization of some unsaturated cyanoacrylate adhesives, *Polym. Prepr.*, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., **1980**, *21* (2), 158-159 ; *Chem. Abstr.*, *96*, 200904s.
[75] Denchev Z., Synthesis and properties of allyloxyethyl 2-cyanoacrylate adhesive, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1988**, *2* (3), 157-165 ; *Chem. Abstr.*, *109*, 212042j.
[76] Kotsev D., Synthesis and properties of some alkenyl and alkynyl 2-cyanoacrylates, *Angew. Makromol. Chem.*, **1980**, *92*, 41-52 ; *Chem. Abstr.*, *94*, 122097y.
[77] Senchenya N. G., Properties of homopolymers of fluorine-containing α-cyanoacrylates, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **1990**, *32* (7), 524-527 ; *Chem. Abstr.*, *113*, 192341h.
[78] Kotzev D., Denchev Z., Study of the properties of ethyl 2-cyanoacrylate adhesive, containing small amounts of acetic acid as adhesion promotor, *Sci. Res. Cent. Spec. Polym.*, 1156 Sofia Bulg., **1988**, 280.
[79] Papatheofanis F. J., Contribution of hydroxyapatite to the tensile strength of isobutyl 2-cyanoacrylate-bone bond, *Biomaterials*, **1989**, *10* (3), 185-186 ; *Chem. Abstr.*, *111*, 12489q.
[80] Coover H. W., Dickey J. P., Stabilized alpha-cyanoacrylate adhesive compositions, US Patent 2,765,332, **1956**.
[81] Kawamura S., Kondo K., Stabilized α-cyanoacrylate adhesive compositions, US Patent 3,652,635, **1972**.
[82] Jokyo Gen, Yoshito Ikada, Cyanoacrylate-based adhesives for surgery, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,273,679, **1988** ; *Chem. Abstr.*, *112*, 8460b.
[83] Iwakichi Sugiyama, Storage of 2-cyanoacrylates, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 79,106,426, **1979** ; *Chem. Abstr.*, *92*, 23838t.
[84] Taoka Chemical Co., Stabilization of methyl α-cyanoacrylate, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,136,258, **1980** ; *Chem. Abstr.*, *94*, 139248w.
[85] Toa Gosei Chemical Industry Co., Stabilizers for cyanoacrylate ester adhesives, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80,99,980, **1980** ; *Chem. Abstr.*, *93*, 240735g.
[86] Société Minnesota Mining and Manufacturing Company, Emballage distribution d'aérosol sous pression pour des adhésifs, Fr. Demande 1,565,256, **1969**.
[87] Nicolaisen C., Rubber bonds using cyanoacrylate adhesives, *Adhesion*, **1989**, *33* (7-8), 21-23 ; *Chem. Abstr.*, *112*, 21919c.
[88] Cheung K. H., Guthrie J., Otterburn M. S., Rooney J. M., The dynamic mechanical properties of poly(alkyl 2-cyanoacrylates), *Makromol. Chem.*, **1987**, *188*, 3041-3046.
[89] Kotzew D., Effect of heat on compounds bonded with propargyl 2-cyanoacrylate, *Plaste Kautsch*, **1980**, *27* (8), 461-462 ; *Chem. Abstr.*, *94*, 4439p.
[90] Cameron J. L., Woodward S. C., The degradation of cyanoacrylate tissue adhesive, *Surgery*, August **1965**, *58* (2), 424-430.
[91] Tseng Y. C., In vitro toxicity test of 2-cyanoacrylate polymers by cell culture method, *J. of Biomed. Materials Research*, **1990**, *24*, 1355-1367.
[92] L. Vansnick, Couvreur P., Molecular weights of free and drug-loaded nanoparticles, *J. of the Pharmaceutical-Biomedical Sci.*, February **1985**, *54* (1), 36-41.
[93] Leyh D., Couvreur P., Lenaerts V., Roland M., Speiser P., Étude du mécanisme de dégradation des nanoparticules de polycyanoacrylate d'alkyle, *Labo. Pharma. Probl. Tech.*, février **1984**, *32*, (339), 100-104.
[94] Pierre T. St., Chiellini E. , Biodegradability of synthetic polymers for medical and pharmaceutical applications : part 2-backbone hydrolysis, *J. of Bioactive and Compatible Polymers*, January **1987**, *2*, 23-30.
[95] Vezin W. R., Florence A. T., In vitro heterogeneous degradation of poly(n-alkyl cyanoacrylates), *J. of Biomedical Materials Research*, **1980**, *14*, 93-106.
[96] Couvreur P., Lenaerts V., Leyh D., Design of biodegradable polyalkylcyanoacrylate nanoparticles as a drug carrier, Microspheres and Drug Therapy, *Pharmaceutical Immunological and Medical Aspects*, edited by S.S. Davis, Illum L., **1984**, chapter 3, 103-115.
[97] Lenaerts V., Couvreur P., Degradation of poly(isobutyl cyanoacrylate) nanoparticles, *Biomaterials*, March **1984**, 5, 65-68.
[98] Couvreur P., Aubry J., Monoclonal antibodies for the targeting of drugs : application to nanoparticles, Elsevier Science Publishers BV, Topics in *Pharmaceutical Sciences* , edited by D. D. Breimer and P. Speiser, **1983**, 305-316.
[99] Couvreur P., Grislain L., Lenaerts V., Biodegradable polymeric nanoparticles as drug carrier for antitumor agents, *Polymeric Nanoparticles and Microspheres*, P. Guiot and Couvreur P. Eds., Press Floride, **1986**, 27-93.
[100] Arthaud L. E., Lewellen G. R., Akers W. A., The dermal toxicity of isoamyl-2-cyanoacrylate, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1972**, *6*, 201-214.
[101] L. Grislain, Couvreur P., Lenaerts V., Pharmacokinetics and distribution of a biodegradable drug-carrier, *International J. of Pharmaceuticals*, **1983**, *15*, 335-345.
[102] Galil K. A., Schofield I. D., Cytotoxic effect of two cyanoacrylates. An in vitro study, *IADR Abstracts*, **1984**, 1389.
[103] Rice R. M., Hegyeli A. F., Biocompatibility testing of polymers : in vitro studies with in vivo correlation, *J. of Biomed Mater. Res.*, **1978**, *12*, 43-54.
[104] Calnan C. D., Cyanoacrylate dermatitis, *Contact Dermatitis*, **1979**, *5*, 165-167.
[105] Brasseur F., Biernacki A., Lenaerts V., Étude de la toxicité des nanoparticules de polycyanoacrylate d'alkyle, Expo. Congr. Int. Tech. Pharm. 3rd, **1983**, 194-202.
[106] Lherm C., Muller R. H., Herbort J., Couvreur P., Cytotoxicity of polyalkylcyanoacrylate particles of increasing alkyl chain length, Expo. Congr. Int. Tech. Pharm. 5th, **1989**, 81-88.
[107] Brauer G. M., Lee C. H., Methacrylate oligomers with pendant isocyanate groups as tissue adhesives, *Polymeric Materials Science and Engeering*, **1991**, *59*, 397-401.
[108] Superglues, Surgeons may use new acrylate adhesive, Perspectives, *Chemistry in Britain*, October **1984**, 879.
[109] Woodward S. C., Herrmann J. B., Cameron J. L., Histotoxicity of cyanoacrylate tissue adhesive in the rat, *Ann. Surg.*,**1965**, *162* (1), 113-122.

Les Journées de chimie organique

JCO 95, Palaiseau, 12-15 septembre 1995

Un an après SFC 94 à Lyon, qui avait suscité une forte participation de la communauté des chimistes organiciens, après des journées parisiennes très suivies en décembre 94 et mars 95, on aurait pu craindre un moindre intérêt pour les Journées de chimie organique (JCO), manifestation principale de la division Chimie organique* de la SFC. Le doute a été rapidement levé devant l'avalanche, inédite , des propositions de communications par affiche ! JCO 95, le rendez-vous donné par Jean-Pierre Genet et le nouveau bureau de la division, à l'École polytechnique, allait être un succès.

C'est un programme très dense avec 16 conférences plénières, 40 communications orales et 360 affiches, que les quelque 900 congressistes ont suivi avec assiduité. Les organisateurs ont été particulièrement satisfaits d'enregistrer la participation d'un grand nombre de doctorants, résultat d'une politique délibérée de droits d'entrée modestes pour les jeunes et les membres de la SFC et, bien entendu, de la qualité des conférenciers invités. Une des quatre journées était dédiée à Louis Pasteur, dont on célèbre, en 1995, le centième anniversaire de la disparition, avec un programme spécialement choisi autour des préoccupations chimiques de l'illustre savant.

L'honneur d'ouvrir JCO 95 est revenu à Sir Derek Barton (Texas A & M University, College Station, États-Unis), infatigable et prestigieux découvreur de réactions nouvelles, qui a traité de «*l'invention de réactions chimiques : nouvel aspect de la chimie de Gif*», et présenté les derniers développements de l'oxydation des hydrocarbures par le système de Gif, une nouvelle occasion de rappeler son fructueux séjour à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles. Cette illustration de l'utilisation du fer en chimie organique a été suivie par 5 autres conférences, toutes consacrées à l'emploi d'un hétéroélément en synthèse. C'est ainsi que J. Goré (université Claude Bernard et CPE, Lyon) a abordé les «*réactions palladocatalysées de certains composés acétyléniques et alléniques*» en faisant le point sur les avancées récentes de son laboratoire. H.J. Cristau (ENSCM, Montpellier) a présenté les vastes possibilités des «*ylures métallés de phosphonium en synthèse organique*» en les comparant, notamment, aux classiques monoylures de Wittig, alors qu'A. Furstner (Max Planck Institut für Kohlenforschung, Mulheim, Allemagne) s'intéressait, quant à lui, à la «*synthèse organique avec du titane de basse valence*», facilitant et étendant la mise en œuvre des couplages de Mc Murry. P. Metzner (ISMRA, Caen) a abordé «*les molécules thiocarbonylées et leurs oxydes : de l'espèce exotique vers l'outil de synthèse*», et montré que le soufre induit de remarquables inversions de réactivité et autorise de nouvelles versions asymétriques du réarrangement de Claisen. Enfin, P. Knochel (Phillips Universität, Marburg, Allemagne) a présenté les belles perspectives offertes par «*les organozinciques comme intermédiaires en synthèse organique*» (et fait regretter son exil actuel !).

La chimie d'intérêt thérapeutique et la recherche industrielle ont été brillamment illustrées par A. Commerçon (Rhône-Poulenc Rorer, Vitry) avec «*l'hémisynthèse de nouveaux agents anticancéreux d'origine naturelle, les taxoïdes*»; le conférencier a, notamment, montré l'intérêt de l'électrochimie pour la synthèse de quelques molécules relevant de cette prometteuse classe d'agents thérapeutiques sur laquelle s'illustre la recherche française, tant industrielle qu'académique. Enfin, la synthèse multiétapes de molécules naturelles complexes a été magnifiquement abordée par deux conférenciers californiens : D. Boger (Scripps Research Institute, La Jolla, États-Unis) qui a présenté ses résultats sur les «*Duocarmycines : étude synthétique et mécanistique*» et analysé les relations structure activité au sein de cette famille d'agents alkylants de l'ADN, et L. Overman (University of California, Irvine, États-Unis) qui a développé de «*nouvelles stratégies pour préparer des systèmes polycycliques*», alliant innovation synthétique, élégance et efficacité.

Comme indiqué précédemment, une journé a été entièrement dédiée à Louis Pasteur[1]. Elle a été ouverte par J. Jacques (Collège de France, Paris) qui a présenté «*un jeune chimiste nommé Pasteur*» et retracé les étapes historiques de ses découvertes fondatrices en cristallographie et chimie avant d'être consacré, en tant que bactériologiste, bienfaiteur de l'humanité. Par sa variété thématique, cette journée a été l'occasion pour chacun d'élargir son horizon scientifique et de mesurer les progrès effectués dans les domaines ouverts par Pasteur. Ainsi D. Thibaut (Rhône-Poulenc Rorer, Vitry) a traité de «*génétique et enzymologie comme alternative à l'hémisynthèse des produits naturels*» et a montré comment les outils de la biologie moléculaire permettent d'augmenter la diversité des molécules synthétisées par les micro-organismes. J.-P. Mornon (université Pierre et Marie Curie, Paris) avec un exposé intitulé «*protéines : séquence, repliements et fonction*» a indiqué comment la cristallographie moderne permet d'analyser les architectures tridimensionnelles et les processus les plus complexes. A. Collet (ENS, Lyon) a, quant à lui, abordé «*le dédoublement par cristallisation, un siècle et demi après Pasteur, une question*

* JCO, Jean-Pierre Genet,
ENSCP, Laboratoire de synthèse organique,
11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : (1) 43.26.99.58. Fax : (1) 44.07.10.62.

toujours d'actualité». Cette méthode, de grande importance économique, pose toujours des interrogations très fondamentales associées à la cristallisation des molécules chirales. M. Lahav (Weizmann Institute, Rehovot, Israël) a ensuite traité le thème des «*transformations asymétriques spontanées aux interfaces*», une problématique liée à celle de l'apparition de l'homochiralité dans le monde vivant et E.N. Jacobsen (Harvard University, Cambridge, États-Unis) a présenté ses résultats sur la «*catalyse asymétrique par utilisation de composés de coordination facilement disponibles*» avec, en particulier, de spectaculaires processus énantiosélectifs, par exemple pour la formation ou l'ouverture d'époxydes. Enfin, lors de la dernière conférence de la journée, P. Ribereau-Gayon (université Bordeaux II) a traité de «*la microbiologie du vin de Pasteur à nos jours*» et montré comment la contribution de Pasteur sur les maladies du vin, même si elle a ignoré certains phénomènes importants, a débouché sur les réussites d'aujourd'hui dans le contrôle de la qualité et lui a servi de modèle d'approche de la prophylaxie des maladies contagieuses de l'homme et de l'animal.

Si la qualité et la diversité du plateau de conférenciers constitue un des éléments attractifs d'un colloque, une part importante de la substance scientifique est apportée par les participants. Elle fut particulièrement riche à JCO 95 ! Avec 360 affiches, jugées de haute qualité, notamment par les invités étrangers, le dynamisme de la discipline est apparu en pleine lumière. On notera la participation significative de nos voisins belges et suisses (7 affiches) et celle d'industriels français, soit sous leur signature exclusive (12 affiches) soit en coopération avec des chercheurs académiques (40 affiches). Une telle médaille a son revers : 3 séances d'exposition officielle de 120 communications pendant 2 heures ne laissent, théoriquement, qu'une minute pour apprécier et discuter chaque affiche ! Le Comité d'organisation avait, en outre, sélectionné 40 affiches pour une courte présentation orale. Les exposés, d'une remarquable qualité d'ensemble, n'ont donné lieu à aucune discussion orale publique, faute de temps, mais ils ont permis aux jeunes chercheurs qui les ont présentés de mettre en avant leurs qualités pédagogiques et de faire leurs premières armes devant un très vaste public.

La tenue de la manifestation a été, par ailleurs, l'occasion donnée à Marc Julia, président de la SFC, de remettre la médaille Lavoisier à Sir Derek Barton et le prix Le Bel à Jean-Claude Jacquesy (université de Poitiers) avant que Jean-Pierre Genet n'en fasse de même pour le prix de la division Chimie organique attribué à Denis Sinou (université de Lyon).

JCO 95 a donc fait largement la preuve de la vitatité de la chimie organique. Face à tant de jeunes chimistes prometteurs, rencontrés à Palaiseau, on se prend à déplorer la dureté des temps et les faibles possibilités actuelles de l'emploi scientifique tant dans l'industrie que dans les universités ou les organismes de recherche. De même, on ne peut que s'interroger sur le maintien du niveau actuel de la recherche française tant les perspectives budgétaires sont incertaines, voire alarmantes, comme l'a justement souligné Jacques Goré, précédent président de la division, à l'issue de sa conférence. Le talent et l'enthousiasme mériteraient bien d'être accompagnés par l'espoir !

M. Pereyre

[1]NDLR : les textes de certaines conférences présentées dans le cadre de cette journée seront publiés dans le n°7 de *L'Actualité Chimique* (décembre **1995**).

La Conférence européenne sur la chimie de l'état solide

Montpellier, 4-7 septembre 1995

Le cinquième Congrès européen de chimie du solide* s'est tenu à Montpellier du 4 au 7 septembre 1995. Cette manifestation est aujourd'hui la plus importante à l'échelle mondiale dans cette discipline : il y avait à Montpellier 460 participants, majoritairement Allemands et Français, avec de plus faibles délégations de Scandinavie, Hollande, Belgique, Grande-Bretagne, Russie, Suisse, Espagne, République Tchèque. Quelques chercheurs australiens et américains étaient également présents. On note avec plaisir l'émergence d'une chimie du solide moderne et dynamique en Espagne. A l'inverse, la Hollande, haut lieu traditionnel d'une activité de recherche «académique» ou industrielle de grande qualité dans notre discipline, connaît momentanément quelques difficultés en relation avec la diminution du nombre des postes de professeurs. La Grande-Bretagne

* Congrès européen de chimie du solide, Michel Ribes, Laboratoire de physicochimie des matériaux solides, Université de Montpellier II, CCOO3, 2, place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5.
Tél. : 67.14.33.43. Fax : 67.14.42.90.

continue à se distinguer par un petit nombre d'équipes de grande qualité, avec toutefois une forte tendance à approfondir techniques d'investigation et propriétés associées à un squelette structural plutôt que la préparation de composés nouveaux ou la mise en évidence de structures originales.

La chimie des solides a connu de profondes évolutions au cours des huit ou dix dernières années. Si l'étude des relations entre structures et propriétés continue à jouer un rôle central - et comment pourrait-il en être autrement -, elle n'occupe peut-être plus autant le devant de la scène qu'elle le fit au cours des vingt dernières années. On observe, en effet, un nombre croissant de travaux visant à renouveler les méthodes de synthèse, notamment en abaissant les températures de réaction. Dans le même temps, les calculs de structure électronique se multiplient : ils permettent un approfondissement de la discussion des propriétés mais suggèrent aussi bien de nouvelles approches en synthèse en rendant les mécanismes réactionnels plus intelligibles. Le chimiste du solide, enfin, est de plus en plus concerné par la mise en forme des espèces qu'il prépare : couches minces, microporeux, poudres homodispersées, nanostructures, etc.

Neuf conférences plénières avaient été retenues par le comité scientifique et donnaient une image - incomplète bien sûr mais suffisamment représentative - des tendances actuelles de la chimie des solides en Europe. Le renouveau de la synthèse se trouvait bien illustré par les exposés de J. O. Carlson d'Uppsala sur les synthèses multicouches et les préparations de phases métastables par techniques CVD (chemical vapour disposition), de B. Raveau (Caen) qui décrivit les possibilités offertes par l'ablation laser, de A. Kjekshus (Oslo) sur les synthèses en milieu sulfurique concentré, C. Delmas (Bordeaux) dont l'exposé sur les réactions rédox d'intercalation-désintercalation dans les hydroxydes de nickel eut le mérite de bien mettre en lumière le caractère très général de l'outil qu'il présentait, de C. Sanchez (Paris) qui évoqua la richesse de la chimie modificatrice des précurseurs moléculaires à mettre en œuvre pour une chimie sol-gel à objectifs bien ciblés. S.R. Elliot (Cambridge) présenta une discussion approfondie de l'utilisation du FSDP (first sharp diffraction peak) pour l'analyse de l'ordre à courte et moyenne distance dans les verres. Le développement considérable de la chimie des nitrures ces dernières années se devait d'être mis en lumière : ce fut le but de la conférence de R. Kniep (Darmstadt). A. Simon (Stuttgart) et B. Raveau (Caen) nous faisaient part du développement de deux autres sujets essentiels : la cristallochimie des halogénures et carbohalogénures de terres rares riches en métal, celle des oxydes supraconducteurs et des phases nouvelles de type perovskite à magnéto-résistance géante. Enfin, P. Gütlich (Mayence) prononça une conférence sur les transitions de spin thermiquement ou optiquement induites (LIESST).

Les conférences plénières étaient «prolongées» par une vingtaine de communications plus courtes traitant de sujets récents particulièrement remarquables. Enfin, le très grand nombre de communications par affiches permettait une large expression de tous les courants qui traversent notre discipline.

Il y a véritablement une profonde renaissance de l'intérêt porté aux méthodes de synthèse. Ceci correspond, en premier lieu - mais pas seulement -, au développement de ce qu'il est convenu d'appeler aujourd'hui la «chimie douce» dont les différentes branches se distinguent d'abord en fonction des précurseurs mis en œuvre : précurseurs moléculaires en solution à partir desquels va se développer la séquence des mécanismes sols-gels, précurseurs solides qui permettront de réaliser des réactions rédox d'intercalation-déintercalation, des réactions acido-basiques de protonation-reconstruction structurale jouant sur la variation locale de densité électronique à la surface de feuillets ou à l'intérieur de tunnels ou cavités, des réactions de greffage-pillaring. Le renouveau de la synthèse vient aussi de l'utilisation de méthodes physiques telles que l'ablation laser ou les techniques CVD (ou autres), non seulement pour réaliser des couches minces mais aussi pour préparer des composés multicouches divers. Enfin, tout ce qui touche aux solides microporeux devient un domaine en soi : utilisation et renouvellement des procédés de synthèse hydrothermale, mise en œuvre de templates, etc.

Certains de ces procédés sont véritablement nouveaux, d'autres sont une réactualisation de méthodes anciennes qui avaient été quelque peu abandonnées car elles avaient l'inconvénient de mener à des phases mal organisées se prêtant difficilement aux études structurales par rayons X. Il est certain que les méthodes d'investigations locales, maintenant bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire ou au niveau national (Lure), ont permis le retournement de situation observé. On note particulièrement l'émergence, encore timide, au niveau de la pratique du laboratoire, des spectroscopies de perte d'énergie d'électrons transmis (EELS), aux côtés de XANES et des techniques ESCA d'utilisation plus ancienne. Toutes ces techniques visent à mieux caractériser la liaison et peuvent s'appuyer sur les calculs (LMTO Muffin Tin notamment) dont on a déjà dit qu'ils devenaient pratique courante dans certains laboratoires.

La chimie des solides française demeure très vivante. Elle a su, ou cours des dernières années, assimiler les techniques d'investigation locale. A cet égard, deux courts exposés présentés par deux de nos collègues sur les possibilités nouvelles offertes par la RMN MAS ont été très appréciés. Voici trente cinq ans, notre pays apportait une contribution significative à la compréhension des mécanismes de la non-stoechiométrie. Depuis, nous sommes parvenus à une situation de développement où les structures incommensurables, longtemps envisagées de manière isolée pour l'intérêt des descriptions physiques qu'elles autorisaient, sont observées de plus en plus fréquemment grâce à des outils plus performants ou en raison de l'élargissement considérable des domaines explorés. Elles impliquent des traitements en super espaces que peu sont aujourd'hui en état d'aborder. Elles amèneront aussi à approfondir notre connaissance de la liaison chimique, notamment face à une distribution aléatoire, ou de très longue période, des longueurs de liaison le long d'une chaîne ou dans un plan. La chimie aux interfaces pose d'autres questions aussi excitantes. Nous allons vers des développements extraordinaires qui

amèneront sans doute à préciser le concept même de phase solide.

Les perspectives ne manquent pas. Pourtant, on trouve encore quelques présentations (très peu il est vrai) dont on voit mal la motivation. Faire de nouveaux composés, en étudier les structures, était quelque chose de nécessaire en 1960 pour arriver aux systématiques utilisées aujourd'hui. Cela reste bien sûr partie essentielle de notre activité, mais une motivation plus profonde doit être présente. Connaître les mécanismes réactionnels, s'appuyer sur la liaison chimique pour mener une discussion doit être au cœur de nos préoccupations. Les propriétés mécaniques sont généralement oubliées alors que, souvent, elles apporteraient des renseignements essentiels (monocristaux, céramiques...). La microscopie électronique commence seulement à être pratiquée ailleurs que dans deux ou trois laboratoires très compétents. Il reste beaucoup à faire, en haute résolution bien sûr, mais peut être plus encore en EELS, technique si précieuse pour mieux comprendre les liaisons.

Nous somme quelques uns à penser que la chimie allemande, qui a su garder son expertise en techniques préparatives difficiles et assimiler les méthodes physiques et théoriques les plus récentes - voire même en imaginer de nouvelles dans ce dernier cas-, occupera de plus en plus une position prépondérante. Quoi qu'il en soit, et c'était la conclusion formulée par nos collègues américains à une Gordon américano-européenne tenue en Allemagne juste après le Congrès de Montpellier, la chimie du solide européenne est au meilleur niveau mondial. Ceci devrait d'ailleurs inciter davantage les jeunes chercheurs à effectuer des stages post-doctoraux en Europe.

Dans ce congrès, particulièrement dense et animé, les conférences plénières et communications formaient une ossature, et un repère nécessaire, au milieu de la richesse extrême des communications par affiches. D'autres organisations auraient été possibles, notamment des sessions parallèles permettant à davantage d'entre nous de s'exprimer oralement. Peut-être faudra-t-il y venir un jour ? Pour l'instant le comité scientifique international n'a pas fait ce choix, préférant garder une plus grande unité au congrès. La prochaine réunion se déroulera à l'ETH à Zurich. Il est possible qu'elle ait lieu dans deux ans ce qui permettrait à chaque nation participante d'organiser en alternance une réunion nationale. Le très grand nombre de chercheurs qui se pressaient à Montpellier témoigne du besoin de telles réunions qui permettent de se situer par rapport aux autres et d'échanger des informations. Il convient enfin de dire que l'organisation a été parfaite en tous points. Tous nos collègues de Montpellier doivent en être félicités chaleureusement.

Jean Rouxel
membre de l'Institut

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CNRS **Formation**
au service de l'Entreprise

du 15 au 19 janvier 1996 à TALENCE (33)
Formation aux spectroscopies infrarouges par transformée de Fourier et Raman

du 15 au 19 janvier 1996 et du 5 au 8 février 1996 à LYON (69)
Formation de la Personne Compétente à la radioprotection (option IIA sources scellées)

du 115 au 19 janvier 1996 et du 11 au 14 mars 1996 à LYON (69)
Formation de la Personne Compétente à la radioprotection (Option IIB sources non-scellées)

du 4 au 8 mars 1996 à GIF sur Yvette (91)
Bases et pratique des méthodes chromatographiques

du 25 au 29 mars 1996 NANTES (44)
Initiation à la spectroscopie d'absorption des rayons X

Catalogue, programme et inscriptions :
CNRS **Formation**
1 place Aristide Briand- 92195 MEUDON Cedex - FRANCE
Téléphone : (33-1) 45 07 56 72 - Télécopie : (33-1) 45 07 59 00

Adaptation de la formation des ingénieurs au marché de l'emploi

Les Annales de la deuxième Rencontre européenne sur l'évaluation et la certification des formations et des qualifications d'ingénieur, organisée par la Commission des titres d'ingénieur, à Paris, les 1, 2 et 3 décembre 1994, viennent d'être éditées : elles sont largement diffusées auprès des autorités concernées d'Europe, notamment auprès des gouvernements et de la Commission européenne, mais cette diffusion ne touche pas l'ensemble des enseignants, chercheurs, industriels, étudiants.

Après la publication, dans *L'Actualité Chimique* (janvier-février 1995, n° 1, p. 35) d'une liste des principales conclusions de cette rencontre, il nous a semblé utile de faire connaître à nos lecteurs (cet article et le suivant) deux chapitres de ces Annales qui font apparaître l'intérêt porté, au niveau européen, à deux initiatives françaises.

Nous remercions le Président de la Commission des titres d'ingénieur qui nous a autorisés à publier ces deux chapitres.

G. Montel

Pour une amélioration de l'orientation des élèves des lycées vers des carrières industrielles

Deux exemples bénéfiques de l'intervention, en France, des entreprises dans les enseignements secondaires

Gérard Montel* *président d'honneur des Olympiades nationales de la chimie*

Depuis une vingtaine d'années, la Commission des titres d'ingénieur se préoccupe de la nature des enseignements dispensés, dans les lycées, aux futurs élèves des écoles d'ingénieurs, et de leur orientation : ces deux aspects de l'éducation des jeunes sont complémentaires et indissociables, la formation reçue constituant le support principal des choix que doivent faire les lycéens au moment où ils abordent l'enseignement supérieur.

Les premières conclusions auxquelles est arrivée la Commission sont consignées dans un rapport qui a été présenté au Président de la République en 1979 : en préambule, le rapport exposait un constat critique de la situation en France :

"Les travaux de la commission, engagés en juillet 1977, sont issus d'une inquiétude... inspirée par le glissement de plus en plus important vers l'abstraction mathématique de la formation des futurs élèves des écoles d'ingénieurs, glissement qui se manifeste également lors de leur sélection par le choix des épreuves des concours d'entrée. Cette tendance, qui s'est affirmée au cours de ces dernières années, est de nature notamment à induire, chez les élèves des classes préparatoires, une perception des carrières d'ingénieurs telle que le niveau en mathématiques l'emporte largement sur la réalité professionnelle et la vocation : il en résulte une distorsion dont les effets néfastes se font de plus en plus sentir sur l'épanouissement des hommes et la prospérité de notre économie.

Au départ, cette situation semble trouver son origine dans une certaine conception traditionnelle de la société française qui privilégie la culture de l'abstraction aux dépens de celle de l'action... Elle est fortement supportée par la méconnaissance des véritables métiers d'ingénieur, sous leurs aspects technique et social notamment, et par la méconnaissance réciproque du monde de l'éducation - et donc des lycées - et du monde de la production".

Depuis, on peut dire que les choses ont évolué ; la Conférence des grandes écoles (association des directeurs des grandes écoles scientifiques et des grandes écoles de commerce) a pris le relais de la

* Ce texte reprend l'exposé d'introduction de la table ronde "Adaptation des ingénieurs au marché de l'emploi", de la 2e Rencontre européenne de Paris organisée par la Commission des titres d'ingénieur (1-3 décembre 1994).

Commission des titres d'ingénieur, et participe activement à l'évolution de l'enseignement secondaire.

Il n'en demeure pas moins qu'en France, l'orientation des jeunes, et en particulier des collégiens et des lycéens, vers des études et des carrières d'ingénieur ne s'effectue toujours pas, loin de là, dans les conditions optimales : il en résulte des échecs et des désillusions chez les jeunes et des difficultés variées dans les entreprises.

Cette situation trouve son origine dans des causes structurelles, d'une part, et, d'autre part, dans les défaillances certaines des approches qui permettraient aux jeunes et à leurs familles d'appréhender le problème crucial de la vocation et de l'orientation professionnelle en pleine connaissance de cause.

Je n'insisterai pas ici sur les causes structurelles (organisation des filières de formation, modes de sélection) qui, en créant des stéréotypes, ne permettent pas aux élèves de développer au mieux leur personnalité et leurs ressources intellectuelles : il s'agit là d'un problème français qui ne se retrouve pas, sous les mêmes formes, dans les autres pays européens.

Je m'attacherai, par contre, au rôle bénéfique que peuvent jouer les entreprises dans la perception, par les jeunes, de la réalité des professions et de l'intervention des connaissances qu'ils acquièrent au collège ou au lycée, dans les activités de production et dans leur vie quotidienne ; ce sujet présente un intérêt pour de nombreux pays d'Europe.

Je m'appuierai, pour cela, sur deux expériences conduites, avec succès, par deux organisations françaises d'employeurs :

– l'Union des Industries Métallurgiques et Minières (UIMM), qui regroupe les industries de la métallurgie, de la mécanique, de l'électrotechnique, de l'électronique et de l'informatique,

– l'Union des Industries Chimiques (UIC), qui regroupe les entreprises de la chimie de base et de la parachimie (matières plastiques, engrais, détergents, agents de surface, cosmétiques, médicaments...).

Description de la situation actuelle de l'orientation des élèves dans l'enseignement secondaire français

Cette situation a été bien analysée dans un rapport récent de la Commission : "Motivation et orientation des élèves en fin de troisième[1]" de l'UIMM, qui expose la problématique de la façon suivante :

"La fonction orientation est confrontée à deux enjeux :

– ouvrir le champ des possibilités de chaque individu et valoriser tous les aspects de sa personnalité,

– contribuer à la régulation des échanges entre l'éducation et l'économie pour assurer au mieux le passage de la formation à l'emploi".

Deux questions majeures découlent de cette affirmation :

– "La somme des aspirations individuelles reconnues légitimes coïncide-t-elle spontanément avec les besoins sociaux ?".

– "L'articulation entre les besoins de l'économie, l'offre de formation, les vœux des familles, se réalise-t-elle de façon optimale ?".

Il est clair qu'en règle générale, les systèmes d'orientation européens assurent difficilement la fonction précédemment décrite, et répondent imparfaitement aux deux questions posées ; si bien que la recherche d'une amélioration de l'efficacité de l'orientation retient l'attention dans de nombreux pays.

Pour ce qui concerne la France, je relèverai, dans le rapport de l'UIMM, les observations suivantes qui me paraissent tout à fait pertinentes :

1. *(En classe de 3e), le choix (de l'orientation) s'exprime le plus souvent en terme de cursus, de filières au sein du système éducatif, plutôt qu'en terme de projet professionnel ou personnel finalisé...*

Le projet scolaire est au cœur des préoccupations des différents acteurs (élèves, famille, conseiller d'orientation), sans doute par méconnaissance de la réalité professionnelle.

Les élèves ont ainsi la sensation d'avoir subi le processus d'orientation.

2. *"On peut, dès lors, se demander s'il ne serait pas souhaitable d'élargir l'univers de référence des jeunes et de leur famille pour faire percevoir les avantages futurs liés à certaines filières et si, par ailleurs, une autre approche ne devrait pas permettre aux jeunes d'accéder à une connaissance fondée sur d'autres critères que les notes".*

"Sont ainsi posés les problèmes de l'éducation des choix, de la culture économique et de la connaissance des champs professionnels".

Ces problèmes d'éducation touchent en fait, en France, tout autant les élèves et leur famille, les professeurs, et même les conseillers d'orientation qui sont rarement familiarisés avec les secteurs professionnels et se réfèrent à des données issues du système éducatif.

Les observations précédentes sont tout aussi valables en classe de 3e qu'en classe terminale, à la fin du cycle secondaire, c'est-à-dire au moment où les choix commencent à se concrétiser pour les élèves qui vont s'engager dans l'enseignement supérieur.

Opération « Jeunes-Industrie » de l'UIMM

1991 - 1993 : en deux ans, 11 000 jeunes concernés directement par l'opération (plus de 1 500 contrats de partenariat).

1991 - 1992 :
563 contrats de partenariat
563 entreprises
4 000 jeunes (4e et 3e de collèges).

1992 - 1993 :
1 014 contrats de partenariat
1 014 entreprises
7 000 jeunes (4e et 3e de collèges).

1993 - 1994 :
10 000 jeunes pour 1 500 contrats de partenariat.

1994 - 1995 :
13 000 jeunes pour 2 000 contrats de partenariat.

Comment les jeunes voient l'entreprise industrielle :

- l'entreprise est accueillante
- le travail n'y est pas anonyme
- l'industrie c'est intéressant
- mais parfois répétitif
- et pas toujours bien payé
- y travailler est envisageable.

(Étude menée du 15 mai au 20 juin 1993 auprès des 20 000 jeunes de 4e et 3e).

L'opération «Jeunes-industrie» de l'UIMM

Cette opération qui s'adresse aux collégiens de 4e et de 3e (âge moyen : 14-15 ans) a pour but de permettre à des collégiens, travaillant en groupes, de réaliser un travail concret, sur les activités d'une entreprise, en bénéficiant d'un encadrement constitué de leurs professeurs et de cadres de l'entreprise.

Les travaux réalisés peuvent être de natures variées :
– rapports sur la découverte d'une entreprise (ses produits, ses métiers, ses hommes), ou d'un métier,
– études de processus de fabrication : exemple : "Étude de la fabrication du frein à disque et des métiers afférents",
– film vidéo (par exemple, sur les étapes d'une commande),
– bande dessinée (sur la sécurité dans l'entreprise, par exemple),
– émission télévisée...

Les travaux présentés sont soumis à un jury composé de professeurs et de cadres d'entreprise, et récompensés.

A ce jour, cette opération, qui a commencé en 1991, à l'échelle nationale, a touché 34 000 jeunes, et fait l'objet de 5 000 contrats de partenariat (encadré p. 36) ; son succès s'est affirmé d'année en année, le nombre de contrats passant de 563 pendant l'année 1991-1992 à 2 000 pour l'année 1994-1995 ; le nombre d'élèves concernés passant, dans le même temps, de 4 000 à 13 000.

Une telle action permet, sans aucun doute, de démystifier l'entreprise vis-à-vis des jeunes, en leur apportant des bases concrètes d'appréciation : elle permet également aux professeurs de mieux percevoir la réalité des professions et des entreprises industrielles, et de répercuter les nouveaux points de vue qu'ils peuvent ainsi acquérir dans leur enseignement et dans leur mission d'orientation.

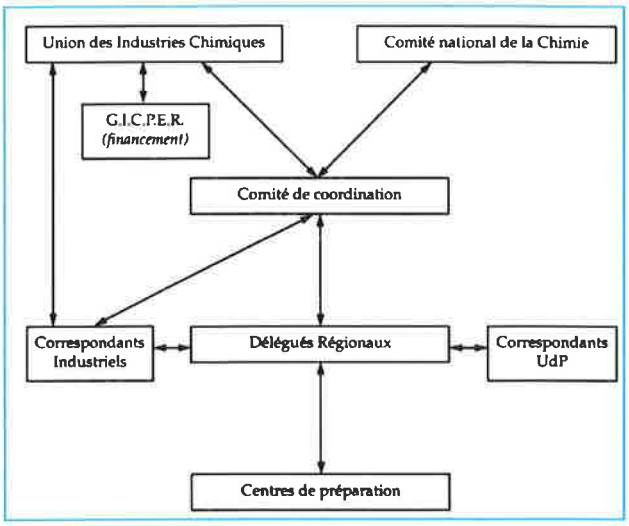


Figure 1 - **Organigramme des Olympiades nationales de la chimie.**

Les Olympiades nationales de la chimie de l'UIC

Les Olympiades nationales de la chimie constituent également une vaste opération nationale, conduite et financée en grande partie par les entreprises de l'industrie chimique depuis 1984, en collaboration étroite avec des professeurs des enseignements secondaires (lycées d'enseignement général, lycées techniques, classes préparatoires aux concours d'entrée dans les grandes écoles) et des enseignements supérieurs (universités, grandes écoles d'ingénieurs spécialisées en chimie). Elles bénéficient du soutien de plusieurs ministères (Éducation nationale, Enseignement supérieur et Recherche, Agriculture, Industrie) et de plusieurs grands organismes scientifiques (Académie des sciences, CNRS, Société Française de Chimie, grandes écoles et universités).

Elles s'adressent aux élèves des classes terminales scientifiques et technologiques des lycées (année du baccalauréat), et elles ont pour but de leur permettre de mieux percevoir les relations entre les connaissances qu'ils ont acquises et la chimie telle qu'elle intervient dans notre vie quotidienne et dans l'industrie.

Ce faisant, il s'agissait de remédier à la présentation trop conceptuelle et théorique de la chimie aux élèves des lycées, de leur faire mieux percevoir la chimie sous son aspect expérimental et pratique, et de susciter ainsi un plus grand intérêt chez ces élèves et leurs professeurs pour cette science trop souvent dénigrée et pour l'industrie qui la met en œuvre.

Dans cette perspective, depuis onze ans, des travaux de laboratoire portant sur des produits d'intérêt pratique, des conférences, présentées par des industriels ou des professeurs, et des visites d'usines sont organisés chaque année, en dehors des horaires scolaires, dans toutes les académies.

Des professeurs de lycée, des professeurs des enseignements supérieurs, en collaboration avec des ingénieurs de l'industrie, conçoivent, mettent en place et encadrent toutes ces actions qui occupent environ 10 semaines au début de l'année scolaire.

A l'issue de ces préparations, d'une durée totale de 30 heures, réalisées dans des lycées bien équipés, des universités,

Tableau I - **Les Olympiades nationales de la chimie en quelques chiffres.**

Nombre de candidats aux épreuves régionales							
	1988	**1989**	**1990**	**1991**	**1992**	**1993**	**1994**
Admis	2 800	3 200	3 600	4 000	4 000	3 800	4 000
Inscrits	2 600	2 860	2 998	3 067	3 028	3 030	2 834
		+ 10 %	+ 5 %	+ 2 %	- 1,3 %	-	- 6,5 %
Nombre de centres de préparation							
	1988	**1989**	**1990**	**1991**	**1992**	**1993**	**1994**
	123	136	149	160	173	181	171
Nombre de professeurs participant à la préparation des candidats							
	1988	**1989**	**1990**	**1991**	**1992**	**1993**	**1994**
Enseignement secondaire	390	457	501	536	> 580	>580	576
Enseignement supérieur	88	162	150	141	> 190	> 190	180
Origine scolaire des 80 candidats du concours national des Xe Oympiades							
Terminales	C	D	F6	F7			
Nombre	57	2	18	3			
16 filles - 64 garçons							

Les nouveaux programmes de chimie dans les lycées

En fait, sur bien des points, les Olympiades marquent les nouveaux programmes, qui sont chaque année articulés autour d'un thème :

en quatrième
- Chimie et alimentation : eaux et boissons.

en troisième
- La compétition des matériaux.

en seconde générale et technologique
- Ressources naturelles, chimie, environnement.

en première scientifique
- Chimie et énergie.

en terminale scientifique
- Les molécules de l'hygiène, de la beauté et de la santé.

des écoles de chimie, un concours régional est organisé dans chaque académie, doté de nombreux prix offerts par des autorités et organismes régionaux.

Des lauréats régionaux, en petit nombre, sont sélectionnés en vue de participer à un concours national doté de prix importants par des entreprises, des organisations professionnelles de l'industrie chimique et par de grands organismes scientifiques. Ces prix, destinés tant aux élèves qu'à leurs professeurs, sont remis au cours d'une séance solennelle présidée par un ministre, ou par une haute personnalité de la recherche scientifique ou de l'industrie : les professeurs J.-M. Lehn, prix Nobel de chimie, P.-G. de Gennes, prix Nobel de Physique, ont présidé certaines de ces cérémonies.

La *figure 1* présente un schéma de l'organisation de ces Olympiades. Depuis leur création, 35 000 élèves des classes terminales ont suivi les préparations aux Olympiades nationales de la chimie, et plus de 1 000 professeurs et ingénieurs les ont encadrés dans 170 centres de préparation répartis sur tout le territoire national. Tous, élèves et professeurs, ont exprimé leur intérêt, voire leur enthousiasme.

Le *tableau 1* permet d'apprécier la progression de l'opération depuis l'année 1988 ; la croissance a été beaucoup plus rapide entre les années 1984 et 1988. Mais les conséquences des Olympiades ont largement dépassé les objectifs initiaux. Si, en effet, les universités et des grandes écoles voient arriver, depuis plusieurs années, des étudiants de plus en plus attirés par la chimie, si les entreprises voient arriver de plus en plus de jeunes diplômés en chimie véritablement motivés, les effets du véritable brassage que les Olympiades ont provoqué entre professeurs et industriels ont conduit le ministère de l'Éducation nationale à repenser complètement l'enseignement de la chimie, et même celui d'autres disciplines expérimentales (physique, biologie), tel qu'il est présenté dans les collèges et les lycées.

Depuis 1990, les épreuves du baccalauréat évoluent de manière à permettre une appréciation de la formation expérimentale reçue par les candidats.

En outre, de nouveaux programmes de chimie ont été conçus en s'inspirant fortement de la démarche des Olympiades nationales de la chimie, et se mettent en place progressivement depuis 1993 (*encadré ci-contre*).

Cette réforme bénéficie, du fait de l'existence des Olympiades, d'atouts importants :

1 - les professeurs qui ont encadré les Olympiades constituent un "noyau de compétence" capable d'amplifier le message officiel, et de contribuer à la formation complémentaire de leurs collègues dans le cadre de la formation continue. De nombreuses actions de formation fonctionnent ainsi, depuis un an, dans toute la France, en permettant notamment aux professeurs de renforcer leur enseignement expérimental et d'améliorer leur connaissance de l'industrie chimique.

2 - Des liens étroits et multiples se sont créés entre les lycées et les entreprises réparties sur le tissu national : ils facilitent la mise en place d'un enseignement concret de la chimie, s'appuyant tout autant sur les concepts que sur les productions industrielles.

3 - L'industrie chimique s'est mobilisée en vue de contribuer à la documentation des professeurs sur les procédés industriels et leur évolution.

4 - Les organisateurs des Olympiades ont réalisé des recueils d'épreuves sélectionnées des concours régionaux et nationaux, comprenant des descriptions de manipulation, des questionnaires, des exercices et leurs réponses. Ces recueils, distribués gratuitement à tous les professeurs de physique et de chimie des lycées et aux établissements de formation des professeurs (17 000 exemplaires), constituent de véritables "livres du maître", et induisent une modification profonde des enseignements.

Conclusions

Les deux exemples présentés rapidement dans cet exposé constituent, à mes yeux, une éloquente démonstration de l'efficacité d'une collaboration bien conduite entre le système éducatif et les secteurs de production.

En permettant aux élèves des collèges et lycées et à leurs professeurs de mieux percevoir la réalité des entreprises d'une part, et les implications des connaissances enseignées au lycée dans la production industrielle et dans la vie quotidienne d'autre part, ces deux exemples sont de nature à susciter chez les jeunes de véritables vocations scientifiques, et à inciter les meilleurs d'entre eux à s'engager, en connaissance de cause, vers des études d'ingénieur dans le domaine qui les intéresse.

Il doit en résulter un meilleur épanouissement des jeunes et une meilleure révélation, par le système éducatif, de leurs ressources personnelles, qui sont autant de facteurs de prospérité pour les entreprises et pour les collectivités.

Note

1 - La classe de troisième, dernière année des collèges, correspond à la 4e année d'études après l'enseignement primaire (âge moyen des élèves : 15-16 ans).

Adaptation des ingénieurs au marché de l'emploi

Rapport* original de la première table ronde de la Rencontre européenne de la Commission des titres d'ingénieur

La connaissance du monde des entreprises paraît insuffisante dans le public en général, chez les enseignants et les élèves de l'enseignement secondaire en particulier.

Comment intéresser les jeunes aux professions d'ingénieur, aux entreprises et aux progrès scientifiques et technologiques en tant que supports au développement économique et social ?

• L'exposé de M. Montel (*cf.* texte précédent) sur deux exemples bénéfiques de l'intervention, en France, des entreprises dans l'enseignement secondaire, constitue une importante piste de réflexion.

– Il s'agit, d'une part, de l'opération "Jeunes-industrie" de l'UIMM (Union des Industries Métallurgiques et Minières) qui consiste à faire réaliser par des jeunes collégiens de 14-15 ans un travail concret sur une entreprise dans le cadre d'un contrat collège-entreprise.

– Il s'agit, d'autre part, des Olympiades nationales de la chimie qui, à l'initiative de l'Union des Industries Chimiques, se basent sur des travaux pratiques réalisés par des jeunes des classes terminales dans des laboratoires bien équipés, sur des produits d'utilisation courante. Ces travaux sont complétés par des conférences et des visites.

Ces actions qui bénéficient, en plus du financement industriel, d'un support des pouvoirs publics et des milieux de la recherche et de l'enseignement supérieur, impliquent un partenariat école-entreprise ; ceci n'entraîne pas, pour autant, un abandon de la responsabilité des pouvoirs publics.

• L'extension de ce type de réalisations à d'autres pays européens, en particulier à l'intention des PMI, devrait justifier une stimulation de la part de l'Union Européenne de manière à surmonter des difficultés telles que le manque de disponibilité des industriels, le coût de ces opérations, etc. On note que, selon les pays et les continents, le système économique joue ou non un rôle moteur vis-à-vis du système éducatif.

L'ouverture à la vie économique et sociale, favorisée par les types de réalisations évoqués ci-dessus, participe à la formation culturelle et humaine, et constitue un complément utile à la formation scolaire qui doit permettre aux jeunes d'apprendre entre 12 et 18 ans à lire, écrire, parler leur langue et au moins une autre langue, ainsi que d'acquérir des connaissances mathématiques et scientifiques et, surtout, une capacité de réflexion.

• L'enseignement devrait utiliser davantage des ouvrages et des films qui, d'une part, mettent en valeur des découvertes scientifiques et des inventions techniques et, d'autre part, font connaître leurs auteurs et leur environnement professionnel.

• Ceci montre que l'on ne pourra motiver les jeunes et les intéresser aux professions d'ingénieurs et au monde industriel que dans la mesure où l'on aura su motiver leurs enseignants eux-mêmes.

• L'image de marque de l'industrie, qui a fort souffert de la crise économique, exige une présentation dynamisante des efforts et des réussites plutôt que le constat des échecs et des faillites.

Comment rendre les enseignants conscients des lacunes de formation ressenties par les entreprises ?

• La réalisation de contacts collèges et lycées/entreprises/enseignement supérieur est source de découvertes pour les enseignants eux-mêmes ; dans le cas de la chimie, en France, il en est résulté une profonde modification des programmes d'enseignement de la chimie et une amélioration de l'image des entreprises chez les enseignants, les étudiants et dans le public.

• On constate que, dans beaucoup de pays, la grande majorité des instituteurs ont une formation purement littéraire, ce qui ne leur permet pas de donner une image adaptée des sciences et des techniques.

Par quels moyens pourrait-on mieux satisfaire les employeurs en ce qui concerne le nombre d'ingénieurs diplômés et la qualité de ceux-ci ?

L'évaluation des débouchés à l'instant "t" ne doit pas influencer de façon excessive les flux entrants dans les écoles car la situation est sujette à fluctuations.

Il serait souhaitable de :

• Montrer aux candidats potentiels les défis et les enjeux des métiers d'ingénieurs (innovations technologiques, attentes de la société, variétés des fonctions...) et les chances d'épanouissement personnel offertes dans ces métiers.

• Examiner si les processus de sélection à l'entrée dans les établissements qui forment les ingénieurs, basés sur les critères évaluant les capacités d'abstraction, d'analyse, de rapidité d'esprit à un âge donné, sont pertinents. A côté de leurs apports bénéfiques et nécessaires, ils peuvent avoir, pour contre effet négatif, de décourager des jeunes gens présentant les qualités requises pour entreprendre des formations d'ingénieur et même, parfois, des formations technologiques, et de rejeter ainsi ceux qui n'ont pas encore la maturité voulue dans les disciplines d'abstraction.

Or, les développements récents des formations technologiques courtes, des formations continues et en alternance ont montré qu'il est possible de donner une vraie qualification d'ingénieur à certains de ces jeunes gens écartés par ces systèmes de sélection.

• Inciter davantage les jeunes filles à entreprendre des études d'ingénieur et les entreprises à les embaucher. On

* Ce rapport a été diffusé auprès des autorités de tous les pays de l'Union européenne (et même au-delà) et auprès de la Commission de l'Union européenne.

rappelle à ce sujet les recommandations de la table ronde 2 de la Rencontre de 1990[1].

• Généraliser l'introduction, dans les filières de formation technologique, d'une initiation à des disciplines non techniques, importantes dans l'activité de l'ingénieur ; exemples : économie, gestion, aspects sociaux, droit, qualité, sécurité, environnement... L'apprentissage des langues doit être encouragé et la connaissance de la culture des pays étrangers développée dans la mesure du possible.

• Compte tenu de la nature complexe des problèmes que l'ingénieur doit traiter dans sa vie professionnelle, il importe de favoriser non seulement le développement des capacités d'analyse de l'étudiant, mais aussi, celui des capacités de synthèse et d'animation d'équipes. L'attention apportée au "savoir-être" de l'individu, à côté du "savoir" et du "savoir-faire", ne doit pas faire oublier l'importance de la spécialisation technique et les possibilités qu'offre la formation continue dans le développement de la carrière.

Quel est le rôle des entreprises dans les processus de formation ?

• Les institutions de formation doivent être attentives aux besoins et demandes de formation des entreprises.

• Les entreprises doivent s'associer à certaines étapes du processus de formation :

– en accueillant des stagiaires,

– en permettant à certains de leurs experts de dispenser des enseignements dans les institutions de formation,

– en participant activement, dans un esprit de partenariat et de complémentarité, à l'effort de formation en alternance ou par la voie de l'apprentissage.

• Il est donc important d'intégrer, dans le corps professoral même, des professionnels ayant des compétences techniques et des capacités pédagogiques adéquates, ce qui implique une volonté patronale et politique, ainsi que le respect de la responsabilité du personnel éducatif.

• Il existe plusieurs types de stages :

– le stage d'immersion visant à la découverte du milieu professionnel à différents niveaux d'études ;

– le stage permettant à l'étudiant d'effectuer un travail de fin d'études ;

– le stage de post-formation ou de pré-embauche qui tient actuellement souvent lieu de premier emploi.

Pour qu'un stage soit efficace, il importe qu'il soit préparé avec soin avec l'étudiant et ses professeurs, en concertation avec l'entreprise d'accueil.

Bien que l'on doive prendre en considération l'effort financier consenti par les entreprises qui reçoivent des stagiaires, il faut cependant admettre que celles-ci bénéficient d'un certain nombre de retombées positives telles que : la mise en ordre de certains savoirs, l'établissement de documents bibliographiques, la possibilité de sélectionner de bons candidats.

La politique des stages doit être définie par les entreprises en concertation avec les pouvoirs publics et les branches professionnelles.

Notons, enfin, qu'un stage mérite une évaluation par l'entreprise concernée et par l'école.

Comment inscrire la formation continue dans la carrière de l'ingénieur ?

• La formation continue fait, à la fois, partie de la stratégie de l'entreprise et du projet de carrière de l'ingénieur.

• On doit distinguer, d'une part, les formations diplômantes et, d'autre part, celles non diplômantes.

Les premières permettent de faire accéder des techniciens, aptes à les suivre, à des qualifications supérieures.

• Il existe différents types de formations continues non diplômantes. M. Gaudin décrit les efforts déployés par les anciens élèves de l'ENSAM[2] pour compléter leur formation initiale :

– en dernière année d'études : introduction à la logique de l'entreprise par des industriels et des psychosociologues,

– un an après la sortie de l'école : séminaires de quelques jours sur l'entreprise.

– cinq ans après la sortie de l'école : bilan de carrière à l'aide d'animateurs.

• Il est logique que la formation continue réponde à la loi de l'offre et de la demande et, s'adressant à un public de personnes ayant déjà appris à apprendre, qu'elle se base sur des méthodes pédagogiques particulières avec forte personnalisation et recours aux multimédias.

• La formation continue des enseignants universitaires dans les entreprises nécessite des efforts et moyens nouveaux.

Notes

1 - "Si de nombreux progrès dans les domaines de l'ingénieur résultent de développements logiques, les avancées vraiment importantes, les grands bonds en avant, se produisent lorsque les faits connus sont vus sous un angle différent, avec un nouvel éclairage, et prennent ainsi un sens nouveau beaucoup plus fort. Ces avancées dépendent moins de la logique que de l'imagination et de l'intuition. Les femmes ont tendance à être pourvues de telles qualités, et la profession d'ingénieur ne pourrait que s'enrichir de leur présence en plus grand nombre qu'aujourd'hui. Les tentatives faites dans cette direction n'ont pas jusqu'à présent connu un grand succès. Si des efforts étaient faits, moins pour amener les femmes à la profession d'ingénieur que pour amener la profession d'ingénieur aux femmes, en mettant plus l'accent sur le rôle de l'intellect, de l'imagination et de l'intuition, on enregistrerait sans doute des résultats positifs".

2 - ENSAM : École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

L'éditorial du n° 4 (juin-juillet 1995) de *L'Actualité Chimique* attirait l'attention sur l'urgente nécessité d'une évolution rapide de la présentation de la chimie dans l'enseignement supérieur. Cette nécessité était également soulignée, dans nos colonnes, par le professeur Pierre-Gilles de Gennes, Prix Nobel (*L'Actualité Chimique*, janvier-février 1995, p. 34).

Dans l'état actuel des choses, l'urgence se manifeste surtout au premier cycle universitaire. Le groupe interdivisions "Enseignement" de la SFC a souhaité que notre Société contribue à cette évolution à ce niveau.

Dans ce but, nous avons diffusé dans le n° 5 (août-septembre 1995) de *L'Actualité Chimique,* à titre d'information, les nouveaux programmes de chimie de première année de certaines classes préparatoires aux concours d'entrée dans les grands écoles.

Pour donner suite, également, aux propositions du groupe interdivisions "Enseignement", nous diffusons, à partir de ce numéro, chapitre par chapitre*, le deuxième recueil d'épreuves sélectionnées des concours des Olympiades nationales de la chimie qui ont servi de références aux nouveaux programmes de chimie des lycées et des classes préparatoires : on y trouvera de nombreuses illustrations des possibilités d'ouverture de l'enseignement de la chimie vers sa dimension expérimentale et ses applications pratiques.

Nous tenons à remercier le président des Olympiades nationales de la chimie et l'Union des Industries Chimiques qui ont autorisé cette diffusion.

*Les chapitres successifs traiteront des techniques générales de laboratoire, de la sécurité, de l'environnement, de la chimie agricole, des additifs alimentaires, des médicaments, de l'analyse médicale, des colorants et arômes, de la chimie industrielle, des polymères, et de l'histoire de la chimie.

Préface du recueil rédigé par M. Becquelin, alors Doyen du Groupe d'Inspection générale de physique-chimie

L'enseignement de la chimie connaît à l'heure actuelle une évolution importante. Il continue, certes, à apporter des connaissances et des savoir-faire théoriques et expérimentaux ; il doit, en outre, répondre aux préoccupations actuelles de la discipline et développer ses innovations.

Ainsi, il doit montrer comment l'industrie chimique et les industries connexes contribuent à l'amélioration des conditions de vie en répondant, notamment, aux défis technologiques. Il doit aussi mettre l'accent sur la gestion rationnelle des ressources et des déchets, pour une meilleure préservation de la nature,

En montrant l'importance de la chimie dans le progrès d'autres disciplines, notamment les sciences biologiques et, plus généralement, en développant des attitudes rationnelles, cet enseignement participe à la formation culturelle commune à tous les élèves.

Cette évolution des pratiques pédagogiques doit bien évidemment s'appuyer sur une expérimentation modernisée et régulièrement actualisée ainsi que sur une documentation complète et accessible. Activités toutes deux motivantes tant pour les professeurs que pour les élèves.

De nombreux élèves de nos classes terminales ont pu en profiter lors des Olympiades de chimie. Ce second recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades est appelé, comme son prédécesseur, à un large succès. Il contribuera à la généralisation de cette démarche modernisée et attrayante.

Je tiens à remercier tout particulièrement ceux qui ont assuré le succès des Olympiades de chimie et qui se sont dépensés sans compter pour produire cette publication.

Techniques générales de laboratoire : extraction

Coefficient de partage entre l'eau et le butan-1-ol (protocole et manipulation)

I - Documentation

I-1 Référence : d'après Créteil, 1990.
I-2 Index thématique : constante d'équilibre, extraction.
I-3 Utilisation : classes terminales scientifiques.
I-4 Prolongements : extraction sélective.

Consulter un ouvrage sur la conductimétrie (par exemple, G. Charlot, *Chimie analytique quantitative, I - Méthodes chimiques et physico-chimiques*, chapitre 7, p. 310-316, Masson, 1974).

I-5 Données :

	Butan-1-ol	Acide R-COOH	
		$R = CH_3$	$R = CH_2\text{-}CH_3$
Masse molaire (g. mol^{-1})	74,12	60,05	74,08
Température de fusion (°C)	- 90	15-16,5	- 24 à - 23
Température d'ébullition (°C)	116-118	116-118	141-142
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	0,81	1,05	0,992
Indice de réfraction à 20 °C pour la raie D du sodium	1,399	1,372	1,387
Solubilité dans l'eau	ps	ts	s
Solubilité dans l'éthanol	ts	ts	ts
Solubilité dans l'éthoxyéthane	ts	ts	ts
Solubilité dans la propanone	s	ts	
Solubilité dans le benzène	ps	ts	

symboles de solubilité : ps = peu soluble, s = soluble, ts = très soluble

Zones de virage de quelques indicateurs colorés :

Hélianthine	: 3,1 - 4,4
Bleu de bromothymol	: 6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	: 8,2 - 10,0

II - But de la manipulation

Lorsqu'on agite une substance comme un acide carboxylique R—COOH (par exemple, l'acide éthanoïque) avec deux solvants non miscibles comme l'eau et le butan-1-ol, l'acide R—COOH se partage entre la phase aqueuse et la phase organique.

On appelle coefficient de partage K de l'acide R—COOH entre l'eau et le butan-1-ol le rapport des concentrations molaires de l'acide R—COOH présent dans l'eau et le butan-1-ol.

$$K = \frac{[R\text{—}COOH]_{eau}}{[R\text{—}COOH]_{butan\text{-}1\text{-}ol}}$$

III - Protocole opératoire

On opère de la manière suivante pour déterminer ce coefficient de partage :
- dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium,
- dosage de l'acide R—COOH dans la phase aqueuse et dans la phase organique d'un mélange d'eau, de butan-1-ol et d'acide R—COOH.

III-1 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium par conductimétrie

On veut doser par conductimétrie une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire approximative $C'_B \approx 2{,}5$ mol.L^{-1} par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire connue exactement C_A mol.L^{-1}.

III-1-1 - Dilution

Pour pouvoir doser la solution mère, on prépare $v_1 = 100$ cm^3 de solution diluée d'hydroxyde de sodium dont la concentration molaire CB est de l'ordre de 0,5 mol.L^{-1}.

Le laboratoire dispose du matériel suivant :
- fioles jaugées de 1 000, 500, 250, 100 et 50 cm^3,
- éprouvettes graduées de 1 000, 250, 25 et 10 cm^3,
- pipettes jaugées de 50, 20, 10 et 5 cm^3,
- pipettes graduées de 10 et 2 cm^3,

III-1-1-1 Déterminer littéralement le volume x de solution mère d'hydroxyde de sodium à prélever. Calculer x.

Réponse (R) : On prend x cm^3 de solution mère de concentration C'_B pour préparer 100 cm^3 de solution de concentration C_B. On a : $x\,C'_B = 100\,C_B$, d'où :

$$x = 100\,\frac{C_B}{C'_B} \quad \text{soit ici : } x = 20\ \text{cm}^3$$

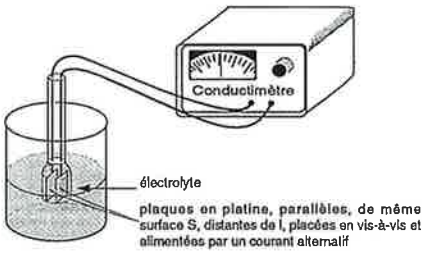
III-1-1-2 Dresser la liste précise du matériel nécessaire.

R : Fiole jaugée de 100 cm^3
Pipette jaugée de 20 cm^3

III-1-1-3 Quelles précautions fondamentales doit-on prendre pour la sécurité du manipulateur par rapport à l'utilisation de l'hydroxyde de sodium ?

R : NaOH est caustique : éviter le contact avec la peau (utilisation de gants) et surtout les yeux (port obligatoire de lunettes). Utiliser une "Propipette" pour le prélèvement des solutions de NaOH.

III-1-2 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium : un conductimètre mesure la conductance G (en siemens S) de l'électrolyte situé entre les plaques de la cellule conductimétrique.



Lorsqu'on soumet les deux plaques à une différence de potentiel V, il apparaît un courant d'intensité I tel que V = RI. La conductance s'exprime en fonction des caractéristiques de la cellule par la relation :

$$g = \gamma \frac{S}{l}$$

γ est la conductivité (en $S.m^{-1}$) dépendant de la nature des ions, de leurs concentrations et de la température.
On admet :
g : $\Sigma \lambda_i C_i$ (i ions dans la solution, avec λ_i = conductivité molaire de l'ion i et C_i = concentration de l'ion i).

La conductance mesurée dépend donc de deux facteurs :
- de la nature des ions
- elle est proportionnelle à leurs concentrations.

III-1-2-1 Quels sont les porteurs de charge dans un électrolyte ?

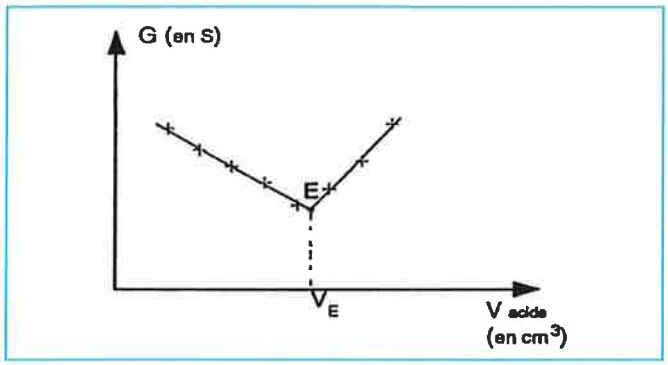
R : Les anions et les cations.

III-1-2-2 Pourquoi alimente-t-on la cellule en courant alternatif de tension assez faible ?

R : Pour éviter toute électrolyse (tension faible) ou polarisation des plaques (courant alternatif).

On place dans un bécher une prise d'essai v_o = 10 cm^3 de solution diluée d'hydroxyde de sodium ; on complète avec de l'eau bidéminéralisée et on plonge dans la solution la cellule reliée au conductimètre. On verse l'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A mol. L^{-1} à la burette, cm^3 par cm^3, y compris dans la zone du point équivalent E et on ne fera pas de goutte à goutte.

On obtient la courbe $G = f(v_A)$ suivante :



III-1-2-3 Pourquoi utilise-t-on de l'eau déminéralisée ? Quel est le principe de la déminéralisation ?

R : On utilise de l'eau déminéralisée pour que la conductance G ne soit due qu'aux ions intéressant la réaction.
Principe de la déminéralisation : échange d'ions sur une résine échangeuse d'ions.

III-1-2-4 Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage en tenant compte des ions spectateurs.

R : $Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$

III-1-2-5 Justifier l'allure de la courbe $G = f(v_A)$ obtenue, sachant que la conductivité molaire des ions hydroxydes HO^- est supérieure à celle des ions chlorures Cl^- et celle des ions H_3O^+ supérieure à celle des ions OH^-.

R : L'addition de HCl à la solution de NaOH a pour effet de diminuer la population en ions OH^-, ceux-ci étant remplacés par des ions Cl^-. Par suite, dans un premier temps, G diminue. Lorsque tous les ions OH^- ont été remplacés par des ions Cl^-, l'addition de HCl augmente la population en ions Cl^- et H_3O^+ : G augmente.

III-1-2-6 Déterminer littéralement la relation entre la concentration molaire C_B de la solution diluée d'hydroxyde de sodium et C_A, v_A et v_0.

R : A l'équivalence, on a : $v_0 C_B = v_A C_A$

III-2 Détermination du coefficient de partage K

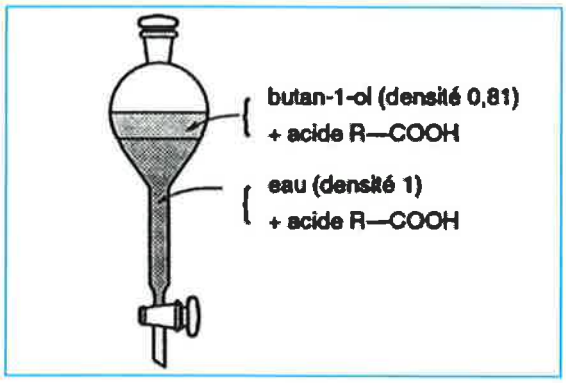
On verse le butan-1-ol, l'eau et l'acide carboxylique R—COOH dans une ampoule à décanter. On agite, on laisse décanter, on sépare les phases aqueuse et organique, puis on dose l'acide R—COOH présent dans chaque phase, sur une prise d'essai à l'aide de la solution diluée d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B en présence de deux gouttes d'indicateur coloré. Soit v_E le volume obtenu au point équivalent.

III-2-1 Donner les formules semi-développées du butan-1-ol, de l'acide éthanoïque et de l'acide propanoïque.
Identifier leurs groupes fonctionnels.

R : Butan-1-ol : $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$
groupe fonctionnel alcool primaire : $—CH_2—OH$
Acide éthanoïque $CH_3—COOH$
Acide propanoïque $CH_3—CH_2—COOH$
groupe fonctionnel acide carboxylique : —COOH

III-2-2 Faire un schéma représentant les positions des deux phases dans l'ampoule à décanter ; que contiennent-elles ? Justifiez la position des phases.

R :



III-2-3 Écrire l'équation-bilan du dosage. Quel indicateur coloré est le plus approprié à ce dosage ? Justifiez votre choix.

R : $R—COOH + Na^+ + {}^-OH \rightarrow R\text{-}COO^- + Na^+ + H_2O$
Au point d'équivalence, la solution contient la base $R—COO^-$ et l'ion indifférent Na^+. Par suite, le pH sera supérieur à 7.
La phénolphtaléine, qui vire de l'incolore au rouge entre pH = 8,0 et 10,0, convient pour ce dosage.

III-2-4 Déterminer littéralement la relation entre la concentration molaire [R—COOH] de l'acide présent dans une phase en fonction de v_E, C_B et v_0.

R : A l'équivalence, on a : $[R—COOH]\ v_0 = v_E C_B$

IV - Manipulation : détermination du coefficient de partage de l'acide propanoïque entre l'eau et le butan-1-ol

Avant de commencer le travail expérimental, il est impérativement demandé au candidat de prendre connaissance de la totalité du texte proposé.

IV-1 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium par une solution étalonnée d'acide chlorhydrique

On veut doser par conductimétrie une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire approximative $C'_B \approx 2{,}5$ mol.L^{-1} par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire connue exactement C_A (la valeur de C_A sera communiquée en début de séance).

IV-1-1 Dilution

Préparer 100 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium cinq fois moins concentrée que la solution mère, soit C_B sa concentration molaire.

IV-1-2 Dosage

Dans un bécher de 600 cm^3, introduire une prise d'essai v_0 = 10,0 cm^3 de solution diluée d'hydroxyde de sodium et ajouter environ 400 cm^3 d'eau bidéminéralisée.

Régler le conductimètre et plonger la cellule conductimétrique dans la solution.

Relever dans un tableau la valeur de la conductance G en fonction du volume d'acide chlorhydrique v_A versé à la burette.

Tracer avec soin le graphe $G = f(v_A)$

IV-2 Détermination du coefficient de partage de l'acide propanoïque entre l'eau et le butan-1-ol

Verser à l'éprouvette graduée dans une ampoule à décanter :

25 cm^3 de butan-1-ol (d = 0,81)

25 cm^3 d'eau

Ajouter alors 25,0 cm^3 de solution d'acide propanoïque à 2 mol. L^{-1} (à prélever au distributeur automatique).

Bien agiter pendant 5 minutes (attention : une agitation trop vigoureuse provoque une émulsion !). Laisser reposer quelques minutes jusqu'à séparation totale des deux phases. Séparer ensuite les deux phases en les recueillant dans deux flacons secs.

Doser l'acide propanoïque présent dans la phase aqueuse $[R—COOH]_{eau}$: verser une prise d'essai E = 10,0 cm^3 de la phase aqueuse dans un erlenmeyer, ajouter deux gouttes de phénolphtaléine et doser par v_B cm^3 de solution diluée d'hydroxyde de sodium. Faire deux essais concordants (on estime que la précision du dosage effectué est de 1 %). Doser l'acide propanoïque présent dans la phase organique $[R—COOH]_{alcool}$.

Faire deux essais suivant la même méthode, mais en limitant les pertes au maximum pour avoir suffisamment de solution.

IV-3 Efficacité d'une extraction

Verser à l'éprouvette graduée dans une ampoule à décanter :

10 cm^3 de butan-1-ol

25 cm^3 d'eau

Ajouter alors 25,0 cm^3 de solution d'acide propanoïque à 2 mol.L^{-1} (à prélever au distributeur automatique).

Extraire, laisser reposer et séparer les deux phases comme précédemment. Reprendre l'extraction de la phase aqueuse avec 10 cm^3 de butan-1-ol et séparer à nouveau. Reprendre encore l'extraction de la phase aqueuse avec 5 cm^3 de butan-1-ol et séparer à nouveau.

Doser comme précédemment l'acide propanoïque présent dans la phase aqueuse qui vient de subir trois extractions successives. Faire un seul essai.

Très important : récupérer les solutions de butan-1-ol dans les flacons prévus à cet effet !

V - Résultats

Volume de solution mère nécessaire à la dilution : x = ...cm^3.

Dresser un tableau de valeurs $G = f(v_A)$.

Tracer le graphe $G = f(v_A)$ sur papier millimétré.

En déduire le volume v_E d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence.

Calculer la concentration molaire de la solution diluée d'hydroxyde de sodium C_B ainsi que son intervalle de confiance ΔC_B (précision 1 %).

Quelle est la concentration molaire C'_B de la solution mère d'hydroxyde de sodium ?

V_E(cm^3)	C_B(mol.L^{-1})	ΔC_B(mol.L^{-1})	C'_B(mol.L^{-1})

Calculer, pour chaque essai, les concentrations molaires en acide propanoïque et en déduire l'intervalle de confiance ΔC. Quelle valeur conservez-vous pour chaque phase (précision 1 %).

En déduire la valeur du coefficient de partage K de l'acide propanoïque entre l'eau et le butan-1-ol

$$K = \frac{[R—COOH]_{eau}}{[R—COOH]_{alcool}}$$

		V'_E(cm^3)	$[R\text{-}COOH]_{eau}$ (mol.L^{-1})	ΔC(mol.L^{-1})	$[R\text{-}COOH]_{alcool}$ (mol.L^{-1})	K
Phase aqueuse	1er essai					
	2e essai					
Phase organique	1er essai					
	2e essai					

Calculer la concentration molaire en acide propanoïque présent dans la phase aqueuse

Phase aqueuse	V'_E(cm^3)	$[R\text{-}COOH]_{eau}$(mol.L^{-1})

Comparer les concentrations molaires en acide propanoïque obtenues à la suite d'une seule extraction utilisant 25 cm^3 de butan-1-ol et de trois extractions successives utilisant 10, puis 10, puis 5 cm^3 de butan-1-ol. Conclusions ?

VI - Questions supplémentaires : extraction sélective

Pour séparer deux constituants A et B totalement solubilisés dans 50 cm^3 d'eau, on se propose de faire une extraction sélective à l'éthoxyéthane (C_2H_5-O-C_2H_5). Seul le composé A est soluble dans cet éther. On dispose de 60 cm^3 d'éther pour faire cette extraction, ainsi que d'une ampoule à décanter.

VI-1 Est-il préférable :
- d'extraire B en une seule fois avec les 60 cm³ d'éther ?
- de faire 3 extractions successives avec chaque fois 20 cm³ d'éther ?

R : Supposons que le mélange initial contienne m g de B dans 50 cm³ de solution et que l'extraction par l'éther soit telle que l'on ait :

$$\frac{[B]_{\text{éther}}}{[B]_{\text{eau}}} = K = 10 \text{ par exemple}$$

Une extraction par 60 cm³ d'éther extrait x g de B. On a :

$$\frac{\frac{x}{M_B} \times \frac{1\,000}{60}}{\frac{m-x}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \; (M_B = \text{masse molaire de B})$$

$$\text{soit : } \frac{x}{m} = \frac{12}{13} \approx 92\,\%$$

Extraction multiples :

La première extraction par 20 cm³ d'éther extrait x_1 g de B. On a :

$$\frac{\frac{x_1}{M_B} \times \frac{1\,000}{20}}{\frac{m-x_1}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10$$

$$\text{soit : } \frac{x_1}{m} = \frac{4}{5} = 80\,\%$$

La deuxième extraction par 20 cm³ d'éther extrait x_2 g de B. On a :

$$\frac{\frac{x_2}{M_B} \times \frac{1\,000}{20}}{\frac{m-x_1-x_2}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \qquad \text{soit : } \frac{x_2}{m} = \frac{4}{25} = 16\,\%$$

La troisième extraction par 20 cm³ d'éther extrait x_3 g de B. On a :

$$\frac{\frac{x_3}{M_B} \times \frac{1\,000}{20}}{\frac{m-x_1-x_2-x_3}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \qquad \text{soit : } \frac{x_3}{m} = 3{,}2\,\%$$

On a extrait au total : $x_1 + x_2 + x_3$ g de B, soit :
80 + 16 + 3,2 = 99,2 % au lieu de 92 %

Il est donc préférable d'effectuer trois extractions par 20 cm³ d'éther plutôt qu'une seule extraction par 60 cm³ d'éther. Bien que la quantité totale d'éther soit inférieure, on constate que l'extraction avec deux fois 20 cm³ d'éther est déjà meilleure qu'avec une fois 60 cm³.

VI-2 Quelle est, dans l'ampoule à décanter, la phase surnageante ?

R : C'est la phase éthérée (la densité de l'éther par rapport à l'eau est de 0,71).

Besançon, 1989

Extraction sélective (protocole et manipulation)

I - Documentation

I-1 Référence : Rouen, 1990

I-2 Index thématique : extraction - décantation

I-3 Utilisation : classes terminales scientifiques

I-4 Prolongements : voir *Extraction solide-liquide, Chimie organique expérimentale*, M. Blanchard-Desce *et al.*, Hermann, 1987, p. 37.

I-5 Données :

I-5-1 Caractéristiques physiques des principaux composés

Elles sont rassemblées dans le *tableau I.*

I-5-2 Décantation, extraction, lavage

L'isolement d'une substance naturelle ou synthétique nécessite souvent une extraction par un solvant et des lavages destinés à l'élimination des impuretés. Ces opérations se terminent toujours par une décantation.

I-5-2-1 Décantation

La décantation est le procédé permettant la séparation de plusieurs liquides non miscibles de densités différentes : l'une des phases est aqueuse, l'autre organique. Leur séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur en les laissant reposer.

Au laboratoire, la décantation est, le plus souvent, réalisée dans une ampoule à décanter. Les formes les plus courantes d'ampoules sont représentées ci-dessous :

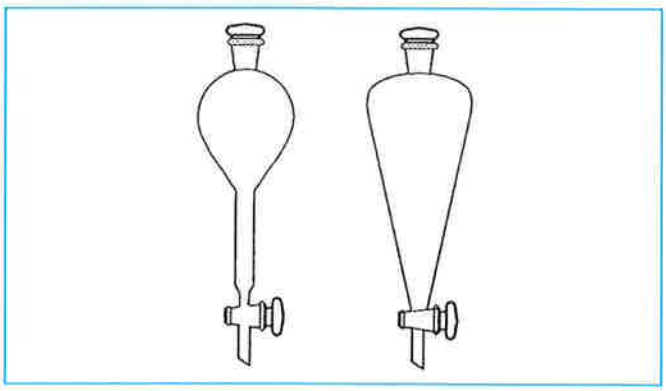


Tableau I- **Caractéristiques physiques des principaux composés.**

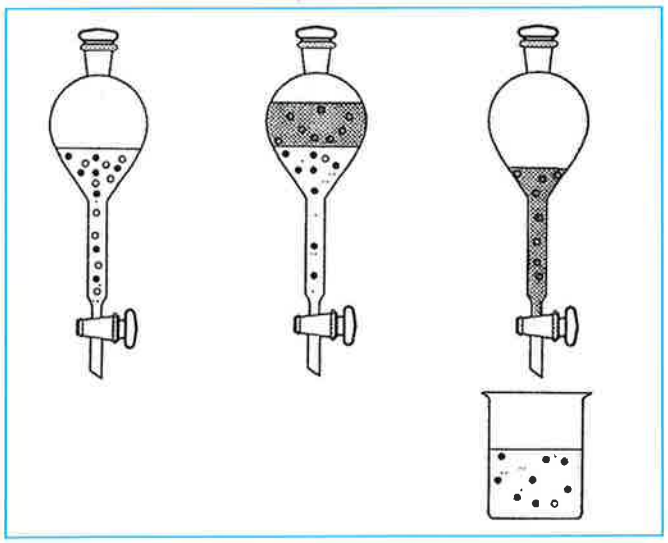
	Acide benzoïque A	Naphtalène B	Aniline C	Éthoxyéthane (éther ou oxyde de diéthyle)	Dichlorométhane
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	122,12	128,18	93,13	74,12	84,93
Température de fusion (°C)	122,4	80,55	- 6,3	- 116	- 95,1
Température d'ébullition (°C)	249	218	184,1	34,5	40
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	1,2659	1,025	1,0217	0,7137	1,3266
Indice de réfraction par rapport à la raie D du sodium à 20 °C	1,504	1,4003	1,5863	1,3526	1,4242
pK_A	4,19	-	4,65	-	-
Solubilité dans l'eau	ε	i	s	s	
Solubilité dans l'éthanol	ts	s	∞	∞	∞
Solubilité dans l'éthoxyéthane	ts	ts	∞		∞
Solubilité dans la propanone	s	ts	∞		
Solubilité dans le benzène	ts	ts	∞		
Autres solvants	CH_2CL_2 CH_3OH	CH_2CL_2	CH_2CL_2		

Symboles de solubilité :
i : insoluble, ε : très peu soluble, s : peu soluble, ts : très soluble, ∞ : soluble en toutes proportions.

I-5-2-2 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant dont elle est souvent difficile à séparer dans un autre solvant dont elle sera facilement isolable. Cette opération réalisée habituellement par agitation est possible, à condition que les deux solvants soit très peu ou pas miscibles entre eux. Elle est d'autant plus efficace que la substance à extraire est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant initial. Par exemple, on peut extraire par l'éther éthylique (éthoxyéthane) une substance organique comme l'acide éthanoïque en solution aqueuse : l'acide éthanoïque est très soluble dans l'éther, lequel n'est pas miscible à l'eau. La *figure* ci-dessous représente schématiquement l'extraction d'un composé organique en solution aqueuse par un solvant.

Lorsque la séparation des deux phases est nette, leur récupération s'effectue de la manière suivante : on enlève le bouchon de l'ampoule, puis on ouvre le robinet pour que la couche inférieure s'écoule jusqu'à la surface de séparation. Il est recommandé d'effectuer la coulée par intermittence et d'appliquer à l'ampoule un léger mouvement de rotation afin d'entraîner entièrement la phase inférieure dont une partie risque d'adhérer aux parois.



A gauche, la solution aqueuse contient un mélange de molécules représentées par des sphères noires et blanches.
Au centre, le solvant d'extraction (zone ombragée) est agité vigoureusement avec la solution aqueuse.
A droite, séparation des deux couches.

I-5-2-2-1 Pourquoi enlève-t-on le bouchon pendant la coulée ?

R : Lorsque le bouchon reste en place, la diminution de volume de liquide qui s'écoule entraîne une dépression dans l'ampoule. Lorsqu'au niveau du robinet la pression dans l'ampoule (gaz + colonne de liquide) est égale à la pression atmosphérique, le système est à l'équilibre et le liquide ne s'écoule plus. L'écoulement peut cependant avoir lieu par intermittence chaque fois qu'une bulle d'air remonte dans l'ampoule.

La valeur de la densité du solvant permet, dans la plupart des cas, de reconnaître les phases aqueuse et organique : par exemple, une phase éthérée forme la couche supérieure, tandis qu'avec le dichlorométhane, la phase organique se retrouve au fond de l'ampoule. Cependant, la densité de la couche aqueuse peut être telle qu'il est difficile d'identifier chaque phase avec certitude. Voici quelques moyens simples d'identification :

– quand il ne reste qu'un faible volume de la couche inférieure, ajouter un peu d'eau dans l'ampoule : la couche inférieure est aqueuse si son volume augmente, sinon elle est organique ;
– ajouter quelques gouttes d'eau : selon qu'elles traversent la couche supérieure ou s'y mélangent, on peut déterminer si cette dernière est organique ou aqueuse ;
– prélever une goutte de l'une des couches et ajouter une goutte d'eau : la miscibilité ou non avec l'eau permet d'identifier les phases organique et aqueuse.

Les solvants d'extraction courants au laboratoire et dans l'industrie sont mentionnés dans le *tableau II*.

II - But de la manipulation

On se propose de séparer par extraction sélective les différents constituants d'un mélange contenant :
14,32 % d'un acide aromatique A : acide benzoïque

Tableau II - **Solvants d'extraction courants.**

Solvant	T_{eb}	D_4^{20}	Avantages	Inconvénients
Éthoxyéthane	34,5	0,7137	Facile à éliminer	Très inflammable
Dichlorométhane	40	1,3266	Facile à éliminer	Forme des émulsions
Trichlorométhane	61	1,47	Assez facile à éliminer	Forme des émulsions Potentiellement cancérogène Ne pas chauffer en milieu basique
Pentane	36	0,626	Facile à éliminer	Très inflammable
Hexane	69	0,659	Facile à éliminer	Très inflammable
Cyclohexane	80-81	0,778	Peu toxique	Facilement inflammable
Toluène	111	0,867	Peu toxique	Inflammable
Trichloroéthène	86-87	1,461	Ininflammable	Modérément toxique
1,2-Dichloroéthane	84	1,253	Peu inflammable	Modérément toxique Vapeurs irritantes
1,1,2-Trichloroéthane	111-114	1,434	Ininflammable	Modérément toxique
Tétrachloroéthène	120-122	1,622	Ininflammable	Modérément toxique

T_{eb} : température d'ébullition (°C)
D_4^{20}: densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C

38,10 % d'un hydrocarbure aromatique B : naphtalène
47,59 % d'une amine primaire aromatique C : aniline.

On dispose de 21 g de ce mélange (les pourcentages sont donnés en masses).

III - Protocole opératoire

III-1 Séparation de l'acide aromatique A

Le mélange initial (A + B + C) est dissous dans 50 cm³ de dichlorométhane. On ajoute 15 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium préparée en dissolvant 10 g de NaOH dans 100 cm³ d'eau. L'ensemble est mis dans une ampoule à décanter ; on sépare la phase aqueuse de la phase organique. La phase organique est lavée avec deux fois 10 cm³ d'eau. Les phases aqueuses réunies sont lavées avec 10 cm³ de dichlorométhane. On réunit les phases organiques dans un erlenmeyer de 100 cm³. Elles seront traitées ultérieurement.

La phase aqueuse est traitée par une solution d'acide chlorhydrique (contenant 1/2 mole de HCl pour 100 cm³) jusqu'à pH = 1. L'acide A précipite. Le précipité est filtré sur Büchner et lavé avec un peu d'eau. Mettre le précipité dans un flacon taré portant une étiquette à votre nom, puis le placer à l'étuve à 80 °C pendant une heure. Peser et déterminer la température de fusion.

III-2 Séparation de l'hydrocarbure aromatique B

La phase organique placée dans l'erlenmeyer est reprise. On ajoute lentement et en agitant 25 cm³ de la solution d'acide chlorhydrique à 1/2 mole pour 100 cm³. La phase aqueuse est séparée de la phase organique. La phase organique est lavée avec deux fois 10 cm³ d'eau. Les phases aqueuses sont lavées avec 10 cm³ de dichlorométhane ; on réunit les phases organiques. La phase aqueuse sera traitée ultérieurement.

La phase organique est séchée par 5 g de sulfate de magnésium anhydre ; après filtration, elle est placée dans un ballon de 100 cm³ préalablement taré et étiqueté. Le solvant est évaporé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif.

On obtient un résidu dont on détermine la masse et la température de fusion.

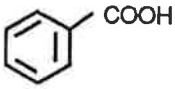
III-3 Séparation de l'amine primaire aromatique C

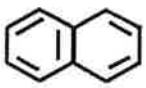
La solution aqueuse précédente est reprise et traitée par une solution d'hydroxyde de sodium à 10 % jusqu'à pH = 13. On extrait par trois fois 10 cm³ de dichlorométhane. L'ensemble des phases organiques est lavé par 10 cm³ d'eau. La phase organique est ensuite séchée par 5 g de sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, elle est placée dans un ballon de 100 cm³ préalablement taré et étiqueté. Le solvant est évaporé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif.

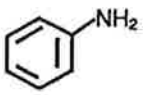
Peser l'amine obtenue et mesurer son indice de réfraction.

IV - Questions

IV-1 Écrire la formule semi-développée de chacun des composés présents dans le mélange.







R : Acide benzoïque — Naphtalène — Aniline

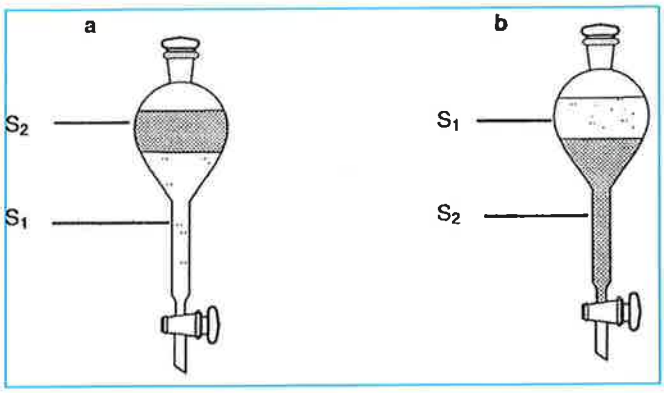
IV-2 Calculer la masse de chacun des constituants du mélange et leur fraction molaire.

R :	A	Acide benzoïque	m_1 = 3,0 g	$N_A = 0{,}024$
	B	Naphtalène	m_2 = 8,0 g	$N_B = 0{,}062$
	C	Aniline	m_3 = 10,0 g	$N_C = 0{,}107$

IV-3 L'éthoxyéthane et le dichlorométhane sont comparables quant au prix ; tous deux sont d'excellents solvants et peuvent être utilisés pour réaliser la présente manipulation. Justifier l'emploi du dichlorométhane de préférence à l'éthoxyéthane.

R : L'éthoxyéthane est très inflammable tandis que le dichlorométhane est peu inflammable.

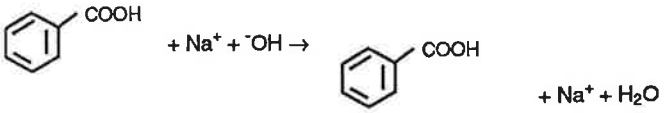
IV-4 Dans l'extraction simple, indiquer où se trouvent la phase aqueuse S_1 et la phase organique S_2 lorsque le solvant organique est :
a) l'éthoxyéthane,
b) le dichlorométhane — compléter le schéma ci-après.



IV-5 Séparation de l'acide aromatique A :

IV-5-1 Au paragraphe III-1, quel est le rôle de l'hydroxyde de sodium ajouté au mélange A + B + C ? Écrire l'équation de la réaction.

R : On transforme l'acide benzoïque très peu soluble dans l'eau en une espèce ionique (le benzoate de sodium) hydrosoluble.



IV-5-2 Après décantation

IV-5-2-1 Que renferme la phase organique ?

R : les composants B et C

IV-5-2-2 Que renferme la phase aqueuse ?

R : l'acide organique A sous forme de sel (benzoate de sodium), espèce ionique hydrosoluble : anion benzoate et cation Na^+

IV-5-3 Au paragraphe III-1, quel est l'intérêt des lavages ?

R : Extraire la totalité du benzoate de sodium (soluble dans l'eau).

IV-5-4 Calculer les volumes v_1 d'acide chlorhydrique concentré (35,7 %, 12 mol.L^{-1}) et d'eau v_2 nécessaires pour obtenir 150 cm³ de solution à 1/2 mole pour 100 cm³. Quelle est sa molarité ?

R : La solution d'acide chlorhydrique est 5 molaire.

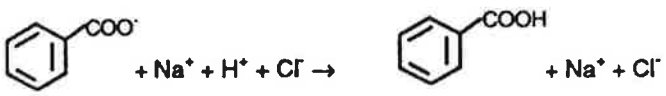
$$v_1 = \frac{1\,000 \times 5 \times 150}{12 \times 1\,000} = 62{,}5 \text{ cm}^3$$

$$v_2 = 150 - 62{,}5 = 87{,}5 \text{ cm}^3$$

(en supposant que la dilution ne s'accompagne pas de variation de volume).

IV-5-5 Quel est le rôle de HCl ? Écrire l'équation de la réaction.

R : Reprécipiter l'acide benzoïque A



IV-5-6 Quel est le volume de solution d'acide chlorhydrique (à 1/2 mole pour 100 cm³) nécessaire pour neutraliser le milieu ?

R : Il faut neutraliser

$$\frac{10}{100} \times 15 = 1{,}5 \text{ g de NaOH, soit } 0{,}0375 \text{ mol}$$

$$\text{d'où : } v = \frac{1\,000 \times 0{,}0375}{5} = 7{,}5 \text{ cm}^3$$

IV-6 Séparation de l'hydrocarbure B

IV-6-1 Au paragraphe III-2, quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ajouté ? Écrire l'équation de la réaction.

R : Extraction de l'aniline (basique) sous forme de sel d'anilinium, espèce ionique hydrosoluble.

IV-6-2 Au paragraphe III-2, après décantation

IV-6-2-1 Que contient la phase aqueuse ?

R : L'amine C sous forme de sel d'anilinium, espèce ionique : cation anilinium et anion Cl^-

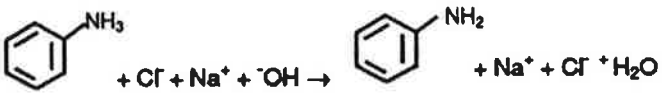
IV-6-2-2 Que contient la phase organique ?

R : Le constituant B

IV-7 Séparation de l'amine C

IV-7-1 Au paragraphe III-3, quel est le rôle de NaOH ajoutée ? Écrire l'équation de la réaction.

R : NaOH, base forte, libère l'aniline de son sel.



IV-7-2 Déterminer le volume théorique v_1 de solution de NaOH à 10 % que l'on doit ajouter pour neutraliser le milieu.

R : Il faut neutraliser 25 cm³ de solution de HCl 5 molaire soit 1,25 mol de HCl nécessitant 1,25 mol de NaOH en solution (10 g pour 100 cm³, soit 2,5 molaire), d'où : $v_1 = 50$ cm³

IV-8 Résultats

IV-8-1 Compléter l'organigramme (*page suivante*) (on notera l'acide A par Ar—COOH, l'hydrocarbure B par Ar—H et l'amine C par Ar—NH_2)

R : 1 = Ar—COOH + Ar—H + Ar—NH_2
2 = Ar—COO^- 3 = Ar—COOH
4 = Ar—H + Ar—NH_2
5 = Ar—H 6 = Ar—NH_3^+ 7 = Ar—NH_2

IV-8-2 Dresser le bilan de l'extraction ; indiquer pour chaque constituant du mélange la masse de produit isolé, une constante physique et le rendement d'extraction. Calculer le rendement global de l'opération.

R :

Acide benzoïque :

$m_A =$

$\rho_A = \frac{m_A}{3} \times 100 =$

$T_F =$

Aniline :

$m_C =$

$\rho_C = \frac{m_C}{10} \times 100 =$

$n_D^{20} =$

Naphtalène :

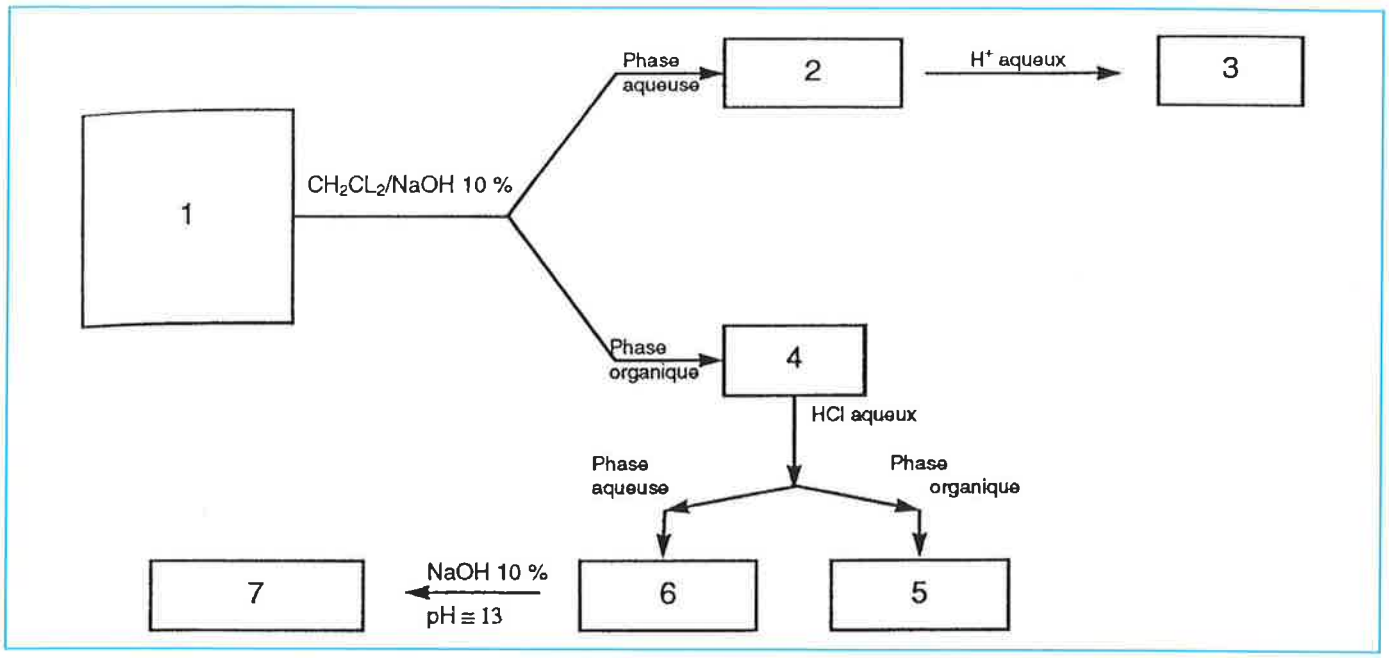
$m_B =$

$\rho_B = \frac{m_B}{8} \times 100 =$

$T_F =$

Rendement global :

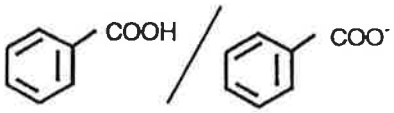
$\rho = \frac{m_A + m_B + m_C}{21} \times$



Organigramme à compléter de la question IV-8-1.

V - Questions supplémentaires

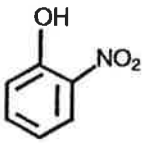
V-1 Pour le couple



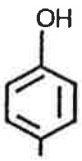
pKA = 10 et pour le couple CH_3COOH /CH_3COO^-, pK_A = 4,8. Le phénol est très peu soluble dans l'eau. Dans une synthèse organique, on obtient à pH = 12 un mélange d'éthanoate de sodium et de phénolate de sodium. Proposer un mode opératoire permettant de séparer les deux constituants sous leur forme acide.

R : On abaisse le pH du milieu en acidifiant : le phénol est libéré. Si l'on veut conserver CH_3COO^-, il faut que le pH soit nettement supérieur à la valeur du pK_A du couple (de l'ordre de 7).
L'anion éthanoate reste alors en solution.
Une extraction au moyen d'un solvant non miscible à l'eau (tel le dichlorométhane) permet de séparer le phénol. Si l'on désire isoler l'acide éthanoïque, on doit acidifier davantage la solution aqueuse après extraction du phénol. On pourrait extraire l'acide éthanoïque par un solvant.

V-2 La bromation du phénol donne le 2,4,6-tribromophénol, solide blanc que l'on isole par filtration, puis séchage. Écrire l'équation de la réaction.

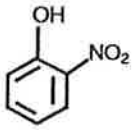


et



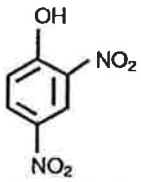
V-3 Le groupe —OH du phénol impose l'orientation des substitutions ultérieures. Quelles sont les positions privilégiées ? En déduire les isomères que l'on obtiendrait par mononitration (fixation de —NO_2) du phénol.

R : Le groupe -OH oriente en ortho (position 2) et en para (position 4). La nitration du phénol conduit donc à un mélange de



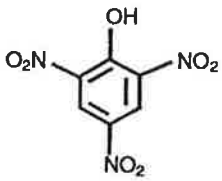
et

La polynitration conduit d'abord au dérivé dinitré :



2,4-dinitrophénol

puis au dérivé trinitré, l'acide picrique :



2,4,6-trinitrophénol

V-4 Comment peut-on extraire un solide d'un mélange solide + liquide dans lequel il est totalement insoluble ?

On vient de synthétiser un composé solide dans les conditions usuelles.

Quel critère nous permet d'affirmer qu'il s'agit d'un corps pur ?

Quelle technique expérimentale utilise-t-on pour vérifier sa pureté ?

R : On effectue une filtration. Critères de pureté :
- température de fusion déterminée au banc chauffant de Kofler
- spectre de RMN
- spectre d'absorption infrarouge

Aix-Marseille, 1990

La Commission EIP-France

partenariat éducation-industrie chimique

Le Conseil Européen de l'Industrie Chimique (Cefic*) a mis en place, au début de l'année 1995, des commissions nationales chargées d'animer et de promouvoir la collaboration entre les systèmes éducatifs (enseignements primaire, secondaire, supérieur) et les entreprises de l'industrie chimique. Les représentants de ces commissions nationales se rencontrent périodiquement pour s'informer des actions conduites dans chaque pays, et les coordonner.

En France, la Commission nationale, désignée par EIP (Éducation - Industrie-Partenariat), est présidée par Gilbert Gaillard, vice-président de la Société de Chimie Industrielle. Y participent des représentants de la Société Française de Chimie, de la Société de Chimie Industrielle, de l'Union des Industries Chimiques, de grandes entreprises, de l'Union des Physiciens (association des professeurs de physique et de chimie des lycées), de l'Académie des sciences, des musées, et du ministère de l'Éducation nationale.

Elle se réunit quatre fois par an, et sa dernière réunion s'est tenue, au siège de la SFC, le 29 septembre 1995.

Cet article est destiné à faire le point des actions en cours, tant au niveau national qu'au niveau européen.

Collaborations conduites au niveau national

Les actions conduites en commun, en France, par les différents ordres d'enseignement et l'industrie chimique ont été décrites dans *L'Actualité Chimique* [1].

* Cefic, avenue E. Van Nieuwenhuyse, 4 - bte 1, B-1160 Bruxelles.
Tél. : +32 (2) 676.72.11/23.
Fax : +32 (2) 676.73.00.

Elles évoluent actuellement de la façon suivante :

1) Les Olympiades nationales de la chimie

Bien que les nouveaux programmes de chimie des lycées et des collèges, fortement inspirés des Olympiades nationales de la chimie, soient maintenant appliqués à toutes les classes des lycées, de la 4e aux classes terminales, et qu'ils se prolongent dans les nouveaux programmes des classes préparatoires aux grandes écoles [2], les Olympiades se poursuivent.

Il y a plusieurs raisons à cela.

a) Les candidats à la préparation des concours sont encore nombreux, et cette situation va sans doute se prolonger tant que les lycées ne disposeront pas de tous les moyens nécessaires à l'enseignement des nouveaux programmes.

b) L'encadrement des candidats aux Olympiades constitue, dans un nombre croissant d'académies, un élément important de la formation des stagiaires de 2e année d'IUFM destinés à enseigner la chimie dans les lycées et les collèges.

c) Les séances de préparation aux Olympiades peuvent être utilisées pour la formation permanente des professeurs des lycées et collèges.

d) Les Olympiades permettent de préserver des relations suivies avec les industriels, indispensables aux enseignants du second degré comme du supérieur.

e) En toute hypothèse, les Olympiades constituent une structure vivante où une saine émulation et une présentation attractive de la chimie contribuent à inciter les bons élèves des sections scientifiques des lycées à poursuivre des études dans cette discipline.

Toutefois, le fonctionnement des Olympiades vient de changer du fait de la réorganisation de l'Union des Industries Chimiques qui en assure la gestion : il se constitue en effet une «Association Olympiades Nationales de la Chimie», où se retrouveront les principaux partenaires qui les animent. La gestion des Olympiades sera toujours assurée à l'UIC, et l'Association sera habilitée à percevoir les subventions des entreprises ou de l'État [3].

Par ailleurs, les résultats déjà atteints par les Olympiades ont conduit l'industrie chimique à souhaiter une «redéfinition» de leur fonctionnement susceptible de rationaliser leur gestion et de les pérenniser.

Il en est, notamment, résulté une réorganisation du concours national et de la cérémonie de remise de prix aux lauréats nationaux : désormais, le concours national n'accueillera que 48 candidats, et la cérémonie de remise des prix aura lieu, à la Maison de la Chimie, le lendemain de l'achèvement du concours, de telle sorte que le plus grand nombre possible de candidats puissent y participer.

L'épreuve d'entretien fera comparaître un groupe de candidats devant le jury à la place des entretiens individuels, suivant une formule mise au point par le jury national.

2) Chimie la classe

Cette opération de l'industrie chimique qui vise l'enseignement primaire (classes CM1 et CM2), a été lancée en 1994-1995 en Haute-Normandie. Elle a touché 400 classes et 10 000 enfants.

Des kits pédagogiques de présentation de la chimie ont été remis aux instituteurs qui pourront les conserver, et les enfants ont participé à des concours d'affiches. Les affiches témoignent d'une perception favorable de la chimie. Dix d'entre elles ont été retenues, et des prix ont été remis à Rouen.

Les presses régionale et nationale ont bien réagi à cette initiative.

En 1995-1996, «Chimie la classe» sera organisée dans les régions Rhône-Alpes, Alsace et Franche-Comté et touchera 14 départements, 12 000 classes, 300 000 enfants.

A terme, toute la France doit être couverte : le ministère de l'Éducation nationale et les industries chimiques régionales doivent assurer le suivi de l'opération.

3) Documentation audio-visuelle en chimie

Les documents audio-visuels destinés à l'enseignement sont, en général, distribués, voire réalisés par le Centre National de Documentation Pédagogique (CNDP), via les centre régionaux (CRDP) ou départementaux (CDDP). Le nombre de documents concernant la chimie y est faible, par rapport à celui d'autres disciplines scientifiques, (physique et surtout biologie).

Actuellement, le CNDP réalise une encyclopédie audiovisuelle, en collaboration avec Hachette. Suivant les informations reçues au groupe interdivisions «Enseignement» de la SFC, la chimie est dispersée dans des bandes vidéo réalisées par le CNDP sur différents thèmes :

– l'environnement : chimie de l'air, chimie de l'eau, couche d'ozone,
– les cosmétiques, l'hygiène, la santé (nouveau programme de chimie de terminale S).

Sur le plan plus fondamental, l'insuffisance des propositions venues de France a conduit le CNDP à passer un contrat avec un producteur canadien de films pédagogiques en chimie. La SFC se préoccupe de lancer un appel à scénaristes.

Dans le domaine de l'industrie, de nombreuses réalisations existent. L'UIC se propose de réaliser, par étapes, un inventaire des documents réalisés par l'industrie chimie à l'intention de l'enseignement, tandis qu'une enquête est lancée vers les enseignants pour identifier leurs besoins.

4) Nouvelles structures et programmes des classes préparatoires

L'ensemble des partenaires représentés à EIP a souhaité être informé sur les nouvelles structures et les programmes des classes préparatoires aux grandes écoles. Cette information a été diffusée par *L'Actualité Chimique* [2]. Elle sera complétée dès que seront connus les programmes de deuxième année.

Le schéma des nouvelles structures est rappelé dans l'encadré ci-dessous.

Il est important que, là aussi, l'industrie chimique contribue à une bonne mise en œuvre des nouveaux programmes. Elle s'intéresse, en particulier, aux classes préparatoires littéraires.

Collaborations conduites au niveau européen

1) Musées scientifiques et techniques

Cinq grands musées européens ont décidé de rénover leur présentation de la chimie : il s'agit des musées de Paris (La

Structure et programmes des classes préparatoires

I. Publication des textes officiels

Les arrêtés d'application du décret sur l'organisation et le fonctionnement des classes préparatoires, du 26 novembre 1994, sont aujourd'hui publiés. Ils précisent, notamment, les structures et les horaires des différents types de classe.

Les arrêtés relatifs aux programmes ont été publiés au *BOEN* du 27 juillet 1995 : ils portent, pour la plupart, sur les programmes de 1re année de classe préparatoire.

Les programmes de 2e année ne sont pas encore publiés.

II. Structures des classes préparatoires

Il existe 3 catégories de classes préparatoires : les classes préparatoires :

– littéraires,
– économiques et commerciales,
– scientifiques

La scolarité de ces classes est organisée sur 2 années, à l'exception des classes préparatoires vétérinaires.

La réforme des classes préparatoires scientifiques répond à une demande de diversification des profils d'ingénieurs formulée par les entreprises, dans le prolongement de la réforme pédagogique des lycées.

Elle introduit, notamment, un enseignement basé sur une pédagogie plus expérimentale valorisant des domaines comme la chimie et les sciences de l'ingénieur. Elle introduit notamment une nouvelle filière PSI (physique-sciences de l'ingénieur).

En début de 1re année, il existe 3 filières :

– mathématique, physique, sciences de l'ingénieur (MPSI),
– physique, chimie, sciences de l'ingénieur (PCSI),
– physique, technologie, sciences de l'ingénieur (PTSI),

A l'issue du 1er trimestre de la 1re année, les élèves déterminent leur orientation ultérieure, qui se prolonge jusqu'à la fin de la 2e. année.

– les élèves de MPSI choisissent entre les deux options MP (mathématiques-physique) et PSI (physique, sciences de l'ingénieur),
– les élèves de PCSI choisissent entre les deux options PC (physique-chimie) et PSI,
– les élèves de PTSI choisissent entre les deux options PT (physique-technologie) et PSI.

S'agissant de la chimie, il apparaît ainsi qu'un choix favorable des candidats pour l'option PC dépendra fortement de l'enseignement reçu avant le baccalauréat et pendant le 1er trimestre de classes préparatoires.

Il convient de noter qu'en filière PCSI, l'horaire accordé à la chimie est, par semaine, de 4 h (2 h de cours, 1h 1/2 de TP, 1/2 h de TD), contre 8 h pour la physique et 10 h pour les mathématiques, ceci pendant le 1er trimestre.

Pendant le second trimestre, il apparaît un enseignement commun à PC et PSI comportant 10 h de mathématiques, 8 h de physique et pas de chimie. L'option PC comporte en outre 4 h de chimie et l'option PSI, 2 h de chimie et 4 h de sciences industrielles.

Les horaires complets de 1re année se trouvent dans *L'Actualité Chimique* [2].

Il existe, en outre, une filière biologie, chimie, physique, technologie (BCPT) et une filière technologie, physique, chimie (TPC).

III. Programmes de chimie

Les programmes de chimie de première année de la filière PCSI, de l'option PC et de l'option PSI ; de la filière BCPT (biologie, chimie, physique, technologie) (1re et 2e année) ; de la filière TPC (technologie, physique, chimie) sont présentés dans *L'Actualité Chimique* [2].

En filière PCSI, l'enseignement de la chimie a pour objectif d'en donner une vue équilibrée entre ses aspects de science expérimentale débouchant sur d'importantes réalisations industrielles et ses aspects de science théorique faisant appel à la modélisation et susceptible de déductions logiques.

En filière BCPT, les programmes sont adaptés aux nouveaux bacheliers y compris ceux qui éprouvent des difficultés face à l'outil mathématique. Ils sont destinés à offrir l'accès à des études de biologie, biochimie, chimie et géologie et de faciliter l'accès aux écoles de chimie.

En filière TPC, l'objectif est le même qu'en filière PCSI.

G. Montel
Responsable du groupe interdivisions Enseignement de la SFC

Villette), Munich, Londres, Amsterdam et Barcelone.

Les directeurs de ces musées sont convenus de proposer collectivement au Cefic un plan de rénovation prévoyant une participation de l'industrie chimique européenne pour l'exécution de ce programme, tant sur les plans culturel et matériel que financier.

Un partage des tâches va intervenir entre les différents pays, chaque pays prenant en charge un thème déterminé et définissant un prototype pour chacun des 30 sujets retenus. Chaque musée pourra ensuite adapter la présentation du prototype en fonction des enseignements et de la culture du pays.

Le financement doit en être assuré par la Commisssion de l'Union Européenne et les entreprises.

2) Prochaines réunions européennes

Pour faire suite à l'importante réunion du Cefic à Dresde, une seconde réunion est prévue à Paris en 1997. Le point y sera fait sur l'ensemble des actions conduites en Europe dans le cadre d'un partenariat entre l'enseignement et l'industrie : de ce point de vue, la France est bien placée.

Parallèlement, un forum mondial de la chimie doit également se tenir à Paris, à la Maison de la Chimie, en 1997.

Références

[1] Montel G., Le groupe interdivisions «Enseignement» : ses premiers travaux , *L'Actualité Chimique*, août-septembre **1995**, p. 21-23.

[2] Les classes préparatoires : nouveaux programmes, *L'Actualité Chimique*, août-septembre **1995**, p. 27-43.

[3] L'association Olympiades nationales de la chimie », *SFC Info*, octobre-novembre **1995** (supplément à *L'Actualité Chimique*, p. 1).

Intervention des entreprises dans les opérations de formation financées par la Commission de l'Union européenne

Le programme «Socrates» de l'Union européenne a été adopté en mars 1995 : il prévoit un financement de 850 millions d'Ecu sur 4 ans, et comporte 3 volets :

– Enseignement supérieur (55 %). Ce volet correspond à l'ancien programme Erasmus (échanges d'étudiants et de professeurs).

– Enseignement secondaire (10 %). Ce volet est destiné à assurer en particulier une promotion de la chimie.

– Mesures horizontales (35 %). Ce volet concerne, en particulier, les professeurs des enseignements secondaires.

Le «Vademecum» et le «Guide du candidat» Socrates viennent d'être publiés par la Commission de l'Union européenne.

Suivant une lettre de la DGXXII adressée à la SFC, il apparaît que :

«S'agissant du lien entre l'enseignement et l'industrie, le nouveau programme Erasmus - intégré au programme Socrates - offre deux possibilités :

• Il est toujours possible, pour des étudiants poursuivant des études dans une université étrangère - dans le cadre d'un PIC Erasmus - de «prolonger» leur séjour d'études afin d'effectuer un stage pratique en entreprise dans le pays où cette université est située. Les étudiants conserveront alors leur bourse Erasmus si ce stage est accessoire à la période d'études à l'étranger et si ce même stage constitue une partie intégrante du cursus de l'université d'origine auprès de laquelle ils sont inscrits.

• D'autre part, il est possible - et même vivement conseillé - d'inclure des industries/entreprises dans le cadre des «Réseaux thématiques». Il est vrai que ces entreprises ne pourront pas bénéficier directement des financements communautaires octroyés pour la réalisation de projets précis ; néanmoins, leur participation sera de nature à démontrer la prise en compte de l'ensemble des aspects (académiques, professionnels et pratiques) du projet présenté, et la possibilité d'assurer une dissémination de ses résultats».

Mais, par ailleurs, le programme Leonardo da Vinci, qui couvre la période comprise entre le 1er janvier 1995 et le 31 décembre 1999, vise à appuyer et à compléter les actions mises en œuvre dans les États membres de l'Union européenne dans le but d'améliorer la qualité des politiques et pratiques de formation et leur capacité à découvrir de nouvelles approches d'apprentissage [...].Leonardo soutiendra les mesures visant à :

– améliorer les systèmes et dispositifs de formation des États membres,

– améliorer les actions de formation professionnelle, y compris la coopération universités-entreprises en ce qui concerne les entreprises et les travailleurs,

– développer les compétences linguistiques, de la connaissance et de la diffusion de l'innovation dans la formation.

[...] Leonardo sera mis en œuvre sur la base de partenariats conclus entre les acteurs impliqués dans la formation : entreprises, partenaires sociaux (au niveau national et communautaire), universités, pouvoirs publics, organismes et prestataires publics et privés de formation des États membres de l'Union européenne et de l'espace économique européen.

Les points de contact pour la France, concernant ce dernier programme, sont indiqués ci-après :

Compétences et adresses des agences françaises pour l'assistance technique au programme Leonardo

- **Agence Leonardo c/o ACFCI : Assemblée des Chambres françaises de Commerce et d'Industrie, 45, avenue d'Iéna, 75016 Paris. Tél. : (1) 40.69.37.35. Fax : (1) 47.20.61.28. Madame Brigitte Le Boniec. Public des universités, des entreprises, du réseau consulaire.**
- **Agence Leonardo c/o ANPE : Agence Nationale pour l'Emploi, Direction générale, Immeuble Le Galilée, 4, rue Galilée, 93198 Noisy-le-Grand Cedex. Tél. : (1) 49.31.75.11. Fax : (1) 43.03.13.47. Contact : à désigner. Public : demandeurs d'emploi.**
- **Agence Leonardo c/o CEFAR : Centre d'Études de Formation d'Animation et de Recherche, 4, rue Quentin Bauchart, 75008 Paris. Tél. : (1) 53.67.72.32. Fax : (1) 47.23.61.87. Madame Dominique Du Rusquec. Public des branches professionnelles, des partenaires sociaux, des organismes de formation, des organismes collecteurs de fonds, des unions patronales.**
- **Agence Leonardo c/o CNOUS : Centre National des Œuvres Universitaires et Scolaires, 8, rue Jean Calvin, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 40.79.91.49. Fax : (1) 45.35.72.48. Madame Claudine Boudre-Millot. Public des établissements scolaires, techniques et professionnels, publics et privés, sous tutelle des ministères de l'Éducation, de l'Agriculture et de la Pêche, de la Culture, de la Justice... ; Public des établissements publics et privés chargés de la formation des handicapés ; Publics des établissements de formation continue sous tutelle du ministère de l'Éducation nationale ; Public des centres de formation d'apprentis (publics et privés).**
- **Agence Leonardo c/o Racine : Racine, 18, rue Friant, 75014 Paris. Tél. : (1) 40.44.80.20. Fax : (1) 40.44.79.72. Monsieur Claude Bapst. Public concerné par les enquêtes et analyses.**

Journées de l'innovation et de la recherche en enseignement de la chimie

12e JIREC, Strasbourg, 31 mai - 2 juin 1995

Quelques observations sur la mise en œuvre des nouveaux programmes de chimie du secondaire et de l'enseignement de la chimie en Deug

Notes prises par G. Montel

Les 12e Journées de l'innovation et de la recherche en enseignement de la chimie (Jirec), qui se sont tenues à Strasbourg du 31 mai au 2 juin 1995, ont permis, en particulier, d'instaurer un intéressant échange de vues entre professeurs du second degré et professeurs du premier cycle universitaire, au sujet de la mise en place des nouveaux programmes de chimie dans l'enseignement secondaire, et de leur prise en compte dans l'enseignement supérieur. Les observations suivantes en ont été extraites.

Opinion des professeurs du second degré

Les nouveaux programmes suscitent, chez les élèves de 4e et de 2e, un intérêt plus grand pour la chimie que le programme antérieur. En outre, une plus grande habileté manuelle peut être observée lors des manipulations en seconde.

Une difficulté apparaît toutefois en physique, où les nouveaux programmes conduisent à une mauvaise structuration des connaissances : il en résulte que cet enseignement laisse peu de traces dans l'esprit des élèves. Cela est beaucoup moins vrai en chimie.

Par ailleurs, sur le plan pédagogique, on observe :

1) Qu'il n'apparaît pas clairement à tous les professeurs qu'ils doivent sélectionner les thèmes proposés dans le programme. Cette attitude repose sur la crainte d'une question posée au baccalauréat qui n'aurait pas été traitée en cours.

2) Que les équipements des laboratoires de chimie de nombreux lycées, y compris certains lycées parisiens, ne permettent pas d'assurer des travaux pratiques corrects.

Les conseils régionaux ne s'intéressent pas tous à ces équipements, en se concentrant sur la construction et l'entretien des bâtiments.

En outre, les proviseurs et les intendants ne sont pas toujours conscients de la nature et de l'importance de l'effort à consentir dans ce domaine.

3) Le problème de la récupération des produits dangereux (solvants, produits toxiques...) n'est pas résolu : le coût de cette récupération dépasse les moyens des lycées.

Il en résulte que de nombreux produits sont jetés à l'évier (en général à l'insu des élèves) au corps défendant des enseignants.

4) Les manuels portant sur les nouveaux programmes (qui servent de guides aux professeurs) ne sont pas tous valables.

Un très gros effort doit être fourni dans ce domaine.

En résumé, si la réforme des programmes de chimie a des effets bénéfiques, plusieurs aspects pratiques doivent être pris en considération ou améliorés :

a) La compréhension de l'esprit des nouveaux programmes par les professeurs.

b) La vérification de la structuration des connaissances chez les élèves.

c) Les conditions matérielles de réalisation des travaux pratiques.

d) Les manuels mis à la disposition des professeurs.

Il serait judicieux de procéder, en 1996, à une évaluation des acquis en chimie des élèves en classes terminales.

* JIREC, Michèle Kirch, Institut Le Bel, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : 88.41.61.10. Fax : 88.60.75.50.

Opinion des professeurs d'université

Les universités n'ont pas encore reçu d'étudiants qui aient suivi, au lycée, les nouveaux programmes de chimie.

Il est toutefois intéressant de noter certaines observations effectuées depuis deux ans par des professeurs du premier cycle universitaire.

1) Les étudiants qui arrivent aujourd'hui en Deug scientifique semblent ignorer le langage du chimiste : une grande partie du vocabulaire de la chimie leur est incompréhensible.

2) Malgré leur bonne volonté, la capacité d'attention des étudiants est réduite : il leur est difficile de se concentrer plus de 10 minutes, leur esprit ayant tendance à "zapper".

3) Les étudiants rencontrent de grandes difficultés quant il s'agit de s'approprier des notions abstraites, des démarches théoriques.

Il ne s'agit pas uniquement d'un problème de connaissances, mais bien d'un problème de formation, d'attitude devant les sciences.

On peut espérer une amélioration de cette situation du fait de la mise en œuvre des nouveaux programmes de chimie dans l'enseignement secondaire.

Par ailleurs, les professeurs d'université sont disposés à adapter leurs enseignements à la nouvelle formation qui aura été reçue par leurs étudiants avant le baccalauréat.

Il conviendra, pour cela :

a) De revoir la conception des travaux pratiques en premier cycle des universités, de telle sorte que les étudiants puissent se concentrer davantage sur la démarche expérimentale que sur l'obtention d'un résultat.

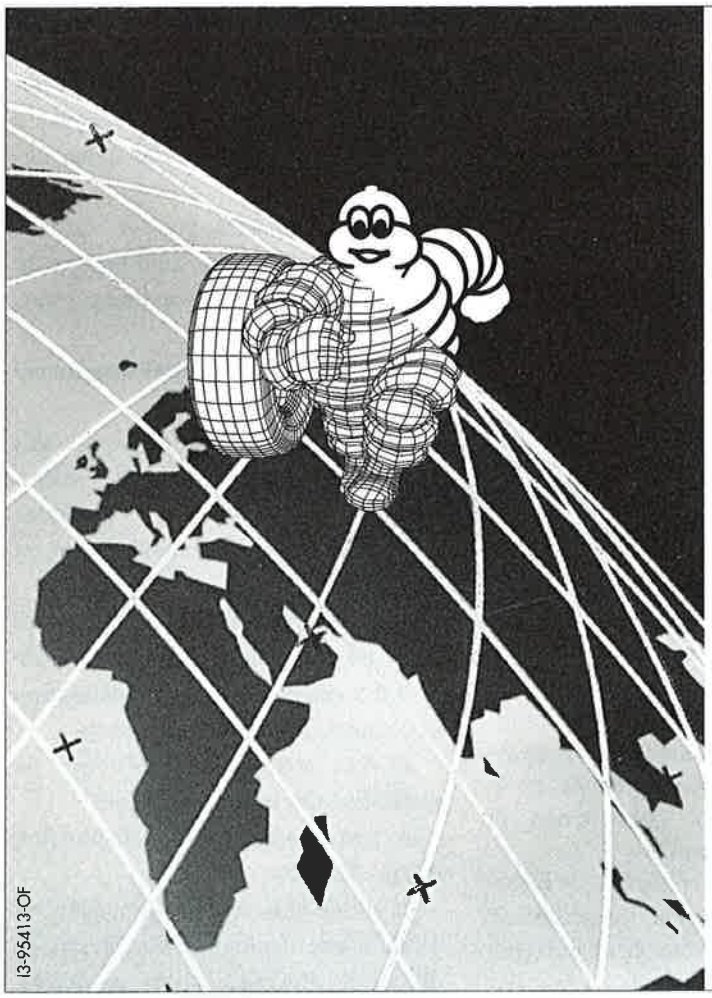
Il faudra mettre entre leurs mains un matériel simple, leur permettre de conduire une manipulation de bout en bout, de recommencer éventuellement une opération, de mettre en œuvre une rigueur expérimentale, d'effectuer des calculs d'erreur.

A l'image de ce qui se fait à l'étranger, les séances de travaux pratiques devraient donc être regroupées de telle sorte qu'une manipulation puisse durer une journée.

b) De faire étudier des mémoires scientifiques par les étudiants.

c) D'ouvrir aux étudiants l'accès aux laboratoires de recherche et aux unités industrielles.

Il s'agit donc de modifier profondément la structure et l'esprit des enseignements de chimie du premier cycle universitaire : cela nécessitera sans doute une révision des dispositions réglementaires les plus récentes concernant les obligations de service, devant les étudiants, des enseignants des universités.



LEADER MONDIAL DU PNEUMATIQUE

avec un effectif de 110 000 personnes et un CA consolidé de 67,2 milliards de francs en 1994, MICHELIN recherche des :

DOCTEURS EN CHIMIE ORGANIQUE, CHIMIE ORGANO-METALLIQUE ou PHYSICOCHIMIE.

Pour son Centre d'Etudes et de Recherches de Clermont-Ferrand.

Animé(e)s du désir de créer et d'innover, doté(e)s d'une grande ouverture d'esprit et d'une culture solide dans le domaine de la chimie ou de la physicochimie, adeptes du travail en équipe, vous aurez pour mission de synthétiser de nouvelles molécules et de participer à leur développement en unités industrielles, d'élaborer de nouveaux concepts ou de comprendre les mécanismes réactionnels complexes mis en jeu dans les nombreux matériaux composites qui constituent un pneumatique.

Merci d'adresser votre dossier de candidature (lettre de motivation, CV détaillé) à :
MICHELIN - SP Recrutement - Jean-Christophe GUERIN
63040 CLERMONT FERRAND CEDEX 1

MICHELIN®
LES MOYENS DE SE PASSIONNER

Fiche 37

Résonance paramagnétique électronique

Application à la catalyse hétérogène et à la chimie des surfaces

La résonance paramagnétique électronique (RPE) permet aussi bien la simple détection d'espèces paramagnétiques que la description complète de la fonction d'onde qui décrit l'électron non apparié. Dans le domaine de la catalyse hétérogène et de la chimie des surfaces, la RPE peut s'appliquer à l'étude d'entités adsorbées sur une surface, ou d'ions de métaux de transition à la surface ou inclus dans la masse du catalyseur.

Principe

Lorsqu'un électron libre est placé dans un champ magnétique B, la dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux moments magnétiques de spin $m_S = \pm 1/2$ est levée par effet Zeeman et conduit à deux niveaux d'énergie distincts $\pm\, 1/2\, g_e \beta B$ (*figure1*).

β est le magnéton de Bohr de l'électron ($9{,}27.10^{-4} J.T^{-1}$) et g_e est une constante égale à 2,0023 caractéristique de l'électron libre. Une onde électromagnétique ν induit, lorsque $h\nu = g_e \beta B$, la transition entre les deux niveaux d'énergie de spin. Les énergies de transition mises en jeu étant faibles (10^{-19}J), la RPE est une technique non destructive. Elle est aussi très sensible : la quantité minimale de spins détectable est de l'ordre de 10^{11} spins/mm³ (par exemple, MgO dopé au MnO (0,1% pds) possède 2.10^{17} spins/mm³).

En RPE, la fréquence, ν, est fixe et la résonance est obtenue en faisant varier le champ magnétique. Les spectromètres commerciaux fonctionnent soit à 9,5 GHz, soit à 35 GHz.

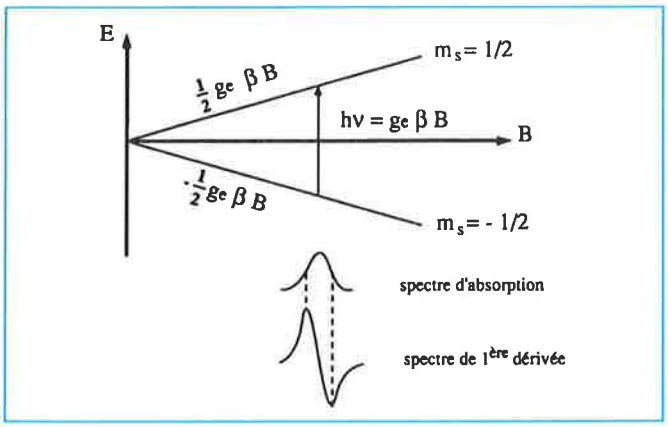


Figure 1.

Pour des raisons techniques, une modulation du champ (100 kHz) est appliquée : le spectromètre RPE délivre alors le signal de première dérivée du signal d'absorption (*figure 1*).

Analyse des spectres

L'électron célibataire dans une espèce paramagnétique est soumis à un environnement électrique qui n'est généralement pas symétrique. La constante g_e est remplacée par un tenseur g qui rend compte de la symétrie du champ cristallin. Ses composantes principales g_1, g_2 et g_3 sont égales en symétrie isotrope (environnement octaédrique parfait par exemple), $g_1 = g = g_\perp$ et $g_3 = g_{//}$ en symétrie axiale (octaèdre déformé par élongation) et $g_1 \neq g_2 \neq g_3$ en symétrie orthorhombique. Ceci se traduit par des formes différentes du signal RPE (*figure 2*).

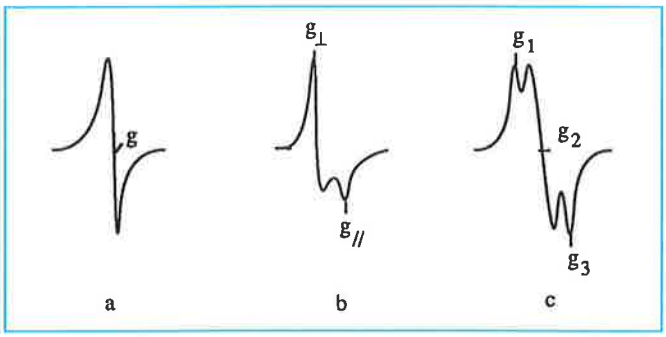


Figure 2.

L'électron possèdant un moment magnétique, il pourra être soumis à différentes interactions magnétiques. On peut définir un g moyen : $g_m = (g_1 + g_2 + g_3)/3$. Cette valeur est proche de g_e pour les espèces organiques mais peut être très différente pour les espèces minérales. Le couplage spin-orbite est principalement responsable de l'écart observé entre g_e et g_m. L'interaction entre le spin électronique, S, de l'électron et le spin nucléaire, I, du noyau auquel il est associé provoque un couplage hyperfin (hf) qui décompose le spectre RPE en multiplets constitués de 2I+1 raies. Le couplage superfin (shf) est de même nature, mais résulte de l'interaction entre S et les spins nucléaires I des n atomes voisins (2 nI + 1 raies si les atomes sont équivalents). L'analyse de la structure shf peut ainsi fournir des renseignements sur la nature du site d'adsorption d'une espèce paramagnétique.

Applications

Étude des propriétés oxydo-réductrices d'une surface

Certaines molécules organiques donneur d'électron (D), adsorbées sur un support oxyde, peuvent devenir radicalaires

D^+ par transfert d'électrons vers le support si celui-ci est accepteur. On peut déterminer à partir de quelle valeur du potentiel d'ionisation de D il y a apparition du signal RPE de D^+ et caractériser ainsi les propriétés oxydantes du support.

Une zéolithe Y ammoniée de type faujasite réagit avec l'anthracène (PI = 7,2 eV) mais reste inactive vis-à-vis du naphtalène (PI = 8,2 eV) ou du benzène (PI = 9,2 eV). En revanche, une mordénite ammoniée réagit avec le naphtalène. L'anthracène étant la plus grosse de ces molécules, la différence de réactivité ne peut pas provenir de problèmes d'accessibilité ; le second solide est donc un meilleur oxydant.

A l'inverse, des molécules organiques accepteurs d'électron d'affinités électroniques différentes peuvent être utilisées pour étudier les propriétés réductrices de surface d'oxydes.

Localisation d'espèces paramagnétiques

Grâce à l'adsorption d'oxygène gazeux, il est possible de distinguer des ions paramagnétiques, M^{n+}, localisés à la surface d'un oxyde, des ions inclus dans la masse :

– si l'ion est électrodonneur et s'il est en surface, il y aura alors transfert électronique :

$$M^{n+} + O_2^- \; M^{n+1} \; O_2^-$$

conduisant à la disparition du signal RPE de M^{n+} et à l'apparition de celui du radical-anion O_2^-. S'il est dans la masse, le signal de M^{n+} ne sera pas modifié.

- s'il n'est pas électrodonneur, l'oxygène (état fondamental S = 1), adsorbé (10^4 Pa) pourra induire par effet dipolaire un élargissement du signal RPE des espèces M^{n+} de surface, voire sa disparition.

Nature et environnement d'ions de métaux de transition supportés. Chimie de coordination de surface

En général, plus un ion de surface présente de lacunes de coordination, plus il est réactif. Si cet ion est paramagnétique, le nombre de lacunes peut être déterminé par adsorption de molécules sondes telles que CO et ^{13}CO.

L'ion Ni^I ($3d^9$) tricoordiné à des ions oxygène de la surface d'une silice (*figure 3a*), se transforme après introduction de pression croissantes de CO (<10^3 à 5.10^4 Pa) en espèces carbonyles dont le nombre de coordinats CO augmente tandis que celui des ions oxygène diminue (*figure 3b-e*).

L'attribution du spectre RPE de la *figure 4*, à l'espèce tétracarbonyle de symétrie bipyramidale trigonale $N_i^IO(CO)_4$ (*figure 3e*) est basée sur les faits suivant :

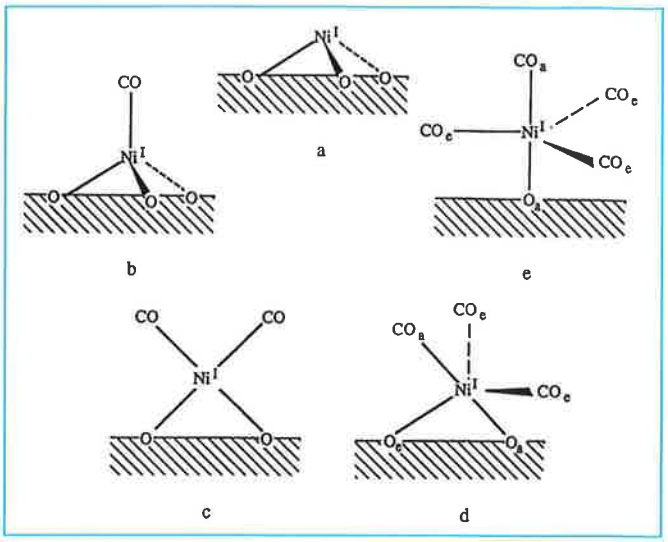


Figure 3.

l'ordre relatif $g_\perp > g_{//} > g_e$ indique que l'électron célibataire est localisé dans l'orbitale d_{z^2} du Ni. Enfin, l'adsorption de ^{13}CO (I = 1/2) provoque l'apparition d'une structure superhyperfine (*figure 4b*) qui se décompose en un doublet avec une forte constante de couplage ($A_\perp \sim A_{//} \sim 50$ gauss) indiquant que l'un des CO est localisé en position axiale (fort recouvrement des orbitales du CO avec d_{z^2} où se trouve l'électron) et en un quadruplet avec un plus faible couplage (2nI + 1 = 4 raies et $A_\perp = A_{//} = 25$ gauss) qui indique que trois CO équivalents sont localisés dans le plan équatorial.

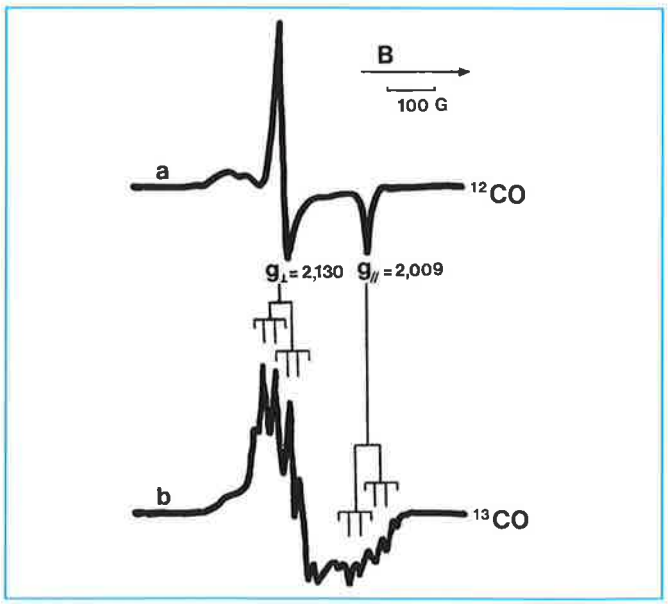


Figure 4.

Cette fiche a été préparée avec le concours de C. Louis et A. Davidson

Pour en savoir plus :

• Ouvrages généraux :

– A. Wertz, R. Bolton, Electron Spin Resonance : Elementary theory and practical applications, Mc Graw-Hill, **1972**.

– A. Abragam, B. Bleaney, Résonance paramagnetique électronique des ions de transition, PUF, **1979**.

• RPE appliquée à la catalyse :

– M. Che, E. Giamello, Catalyst Characterisation : Physical Techniques for the Solid Materials, Plenum, **1994**, p.131-179.

Stanislas Cannizzaro (1826-1910)

La passion d'enseigner au service de la chimie

Myriam Scheidecker-Chevallier* *maître de conférences*

Les étudiants de chimie qui apprennent aujourd'hui la réaction de Cannizzaro [1] connaissent-ils la raison pour laquelle cet enseignant-chercheur sicilien du XIXe siècle a fait faire à la chimie un pas vraiment décisif ? Delépine, lors de la commémoration de son centenaire nous le révèle : *"c'est à son vif amour de l'enseignement clair et ordonné, à son désir d'être compris des élèves que nous devons l'œuvre philosophique qui lui survivra éternellement et qui a exercé une influence si considérable sur l'évolution de la chimie"* [2].

Très tôt en effet, nous disent ses biographes, le jeune Cannizzaro manifesta cette passion de parler devant un auditoire ; il profitait de l'attente des clients dans l'antichambre du cabinet de magistrat de son père, à Palerme, pour leur tenir d'intéressants discours.

Bien plus tard, en 1872, sa renommée de professeur ayant dépassé les frontières, invité à faire une conférence sur l'enseignement de la chimie théorique, à la Chemical Society, il précisait, devant une assemblée de chimistes et professeurs anglais distingués, la vision qu'il avait de sa tâche d'éducateur, en ces termes : *" In short, I have always kept before my mind that the aim of our chemical teaching..., is not only to enrich their memories with a certain amount of positive knowledge, but likewise to co-operate in their sound intellectual education. Chemistry is indeed one of the sciences that are best adapted to this purpose, affording, as it does, the best opportunities for exercising all the faculties of the human mind, and regulating its harmonious development... It is for this reason that I have endeavoured, in the present lecture, to direct your attention to the most effectual means of teaching chemistry, so that it may serve as an instrument of intellectual culture, and that students may be able to follow its ulterior developments, and apply it judiciously to other branches of natural science"*.

Nous nous proposons, dans cet article, de montrer comment la passion d'enseigner de Cannizzaro l'a conduit à chercher un fil conducteur pour harmoniser entre elles plusieurs lois partielles de la chimie, et à convaincre, au delà de ses étudiants, toute la communauté scientifique.

Le cours de philosophie chimique du professeur Cannizzaro

Rien n'est plus inacceptable pour le jeune professeur de chimie, nouvellement nommé à l'université de Gênes en 1855, que de délivrer un cours dont les bases théoriques, étant donné les avancées spectaculaires de la chimie de cette époque, ne sont pas suffisamment assurées. Aussi s'efforce-t-il de clarifier, d'abord pour lui-même, la théorie chimique qui est loin de faire un consensus dans la communauté scientifique ; en effet, précise-t-il: *"pour mener mes élèves à la même conviction que j'ai eue, j'ai voulu les conduire sur la route par laquelle j'y suis arrivé, c'est-à-dire par l'examen historique de la théorie chimique"*.

Quelles sont les questions qui agitent le monde des chimistes en ce milieu du XIXe siècle ?

Tout d'abord, les chimistes ne s'accordent pas sur les valeurs à donner aux poids atomiques, moléculaires ou "équivalents", et encore moins sur l'écriture des formules chimiques des composés organiques. L'influence de Berzelius est encore prégnante, sa théorie dualistique empêche de concevoir l'union de deux atomes semblables : aussi, les gaz hydrogène et oxygène ne peuvent-ils être conçus diatomiques ; Dumas, dont l'influence est tout aussi considérable, ne fait pas une nette distinction entre atome et molécule.

L'objectif clairement affiché du professeur Cannizzaro est donc de faire accéder les étudiants à une claire distinction des concepts d'atome et de molécule, de leur décrire des méthodes physiques permettant d'accéder aux poids moléculaires et atomiques et, enfin, de les habituer à la notation atomique pour écrire de façon univoque les formules chimiques, et ce faisant leur donner l'amour de cette discipline, tellement formatrice pour l'esprit.

Dès la première leçon de son cours, Cannizzaro montre que l'hypothèse d'Avogadro-Ampère, formulée en 1811 et 1814, selon laquelle "des volumes égaux de gaz quelconques, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent un nombre égal de molécules", est générale et s'appuie sur des faits indéniables. Il expose dans

* Équipe Histoire des Sciences, Laboratoire de chimie organique du fluor, Université de Nice-Sophia-Antipolis, BP 71, 06108 Nice Cedex 2.
Tél. : 92.09.93.84. Fax : 93.52.99.19.

la leçon suivante, en suivant la méthode historique qui lui est chère, les raisons pour lesquelles cette hypothèse ne fut pas immédiatement acceptée par la majorité des chimistes. Berzelius, en effet, à cause de sa théorie dualistique ne pouvait admettre que : *"lorsque deux corps donnent un composé unique, une molécule de l'un et une molécule de l'autre, au lieu de se réunir en une seule molécule, se changent en deux autres d'égale nature"* (c'est-à-dire, en notation actuelle, qu'au lieu de $H(g) + Cl(g) = HCl(g)$, on a $H_2(g) + Cl_2(g) = 2\ HCl(g)$).

Cannizzaro conclut sa leçon en démontrant qu'il suffit de distinguer les atomes des molécules pour concilier tous les résultats expérimentaux connus de Berzelius.

Dans les leçons suivantes, après avoir commenté les récents résultats des physiciens, à savoir que la distance des molécules gazeuses entre elles ne dépend ni de la nature, ni de la masse, ni du nombre d'atomes contenus dans la molécule, mais seulement de la température et de la pression, ce qui confirme l'hypothèse d'Avogadro-Ampère, il explique l'erreur de Gerhardt. Il s'agit d'une erreur opposée à celle de Berzelius ; en effet, tandis que Berzelius n'admettait pas que les molécules de corps simples se divisent dans l'acte de combinaison, Gerhardt suppose, au contraire, que toutes les molécules de corps simples, semblablement à l'hydrogène, se divisent toujours en deux, et en particulier celle de mercure, à l'état gazeux, ou d'autres métaux.

A la cinquième leçon, Cannizzaro est en mesure de montrer à ses étudiants comment l'hypothèse d'Avogadro-Ampère peut être utilisée. Elle va servir à déterminer les poids moléculaires, en lui associant la méthode des densités de vapeur déjà exploitée, mais incomplètement, par Dumas. Puisque les poids atomiques sont relatifs, il choisit de prendre un poids atomique unité de comparaison, le poids *"d'une moitié de molécule d'hydrogène"*. Il n'y a pas lieu de se préoccuper, dans un premier temps, de savoir si le corps étudié est simple ou composé et quelle est sa composition : dans tous les cas, la mesure de sa densité de vapeur donne le poids moléculaire. Dans un deuxième temps, si le corps est décomposable, on pratique une analyse élémentaire pour obtenir les proportions en poids des divers éléments qu'il contient.

En proposant alors à ses étudiants d'examiner les tableaux des différents poids moléculaires obtenus par cette méthode, il les amène à constater que *"les quantités variées du même élément contenues dans diverses molécules sont toutes multiples entières d'une même quantité, laquelle rentrant toujours entière doit s'appeler raisonnablement atome"*.

Sur le plan épistémologique, remarquons la façon dont Cannizzaro introduit et définit le concept "d'atome" ; il ne définit pas ce concept de façon "réaliste" puisque l'atome ne semble avoir aucune existence ontologique, il s'agit plutôt d'un concept "opératoire" ou "instrumentaliste" : l'atome est avant tout une quantité mesurable.

La méthode de détermination des poids moléculaires, et par voie de conséquence des poids atomiques, nécessite des composés volatils ; or ceux-ci ne le sont pas toujours. Par contre, la méthode des chaleurs spécifiques découverte par Dulong et Petit est utilisable pour des composés solides ; elle donne les poids atomiques d'abord et, par voie de conséquence, les poids moléculaires. Dans le cas où les deux méthodes peuvent être utilisées, elles fournissent le même résultat, ce qui renforce considérablement l'argumentation de Cannizzaro.

Dans les leçons suivantes, Cannizzaro démontre, par la mise en relation de plusieurs données, pourquoi le poids atomique du mercure doit être pris égal à 200 et non pas à 100. Il compare les formules des sels mercureux et cuivreux à celle de l'acide chlorhydrique, et les différencie des formules des sels mercuriques et cuivriques ; ainsi, dit-il: *"les radicaux ne pouvant se diviser et qui sont équivalents à deux hydrogène ou à deux chlore sont des radicaux biatomiques"*. Son approche préfigure la théorie de la valence qui n'est pas encore, à l'époque, clairement énoncée.

Il étudie ensuite quelques radicaux de la chimie organique, et démontre que le radical cyanogène CN, le radical éthyle C_2H_5, méthyle CH_3, sont "monoatomiques", tandis que les radicaux éthylène C_2H_4, propylène C_3H_6, sont "biatomiques".

En se basant sur des résultats de laboratoire, il justifie l'utilisation des formules chimiques tenant compte de l'atomicité des molécules. Ainsi, puisqu'il faut obligatoirement deux molécules d'acétate d'argent (ou de tout autre métal monoatomique), pour former l'acide anhydre, alors qu'il ne faut qu'une seule molécule d'acétate de mercure (ou de tout autre métal biatomique), on peut écrire:

$$\begin{matrix} AgC_2H_3O_2 \\ AgC_2H_3O_2 \end{matrix} = \left.\begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\right\} O + C_4H_6O_3$$

De même:

$$Hg \left\{\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right. = HgO + C_4H_6O_3$$

En terminant son cours, Cannizzaro relève ce que sa notation atomique et les formules qui en découlent, ont de commun et de différent par rapport aux propositions d'autres chimistes, Berzelius et Gerhardt notamment, et pourquoi elles permettent mieux que d'autres de mettre de l'ordre dans la chimie de son temps. Toute sa synthèse repose sur l'acceptation claire et totale de l'hypothèse d'Avogadro-Ampère, remarquable théorie ordonnatrice qu'il a su percevoir et qui va bientôt, grâce à lui, accéder au statut de "loi".

L'innovation du cours de Cannizzaro est d'inverser l'ordre dans lequel on apprenait la chimie avant lui. Auparavant, en effet, on commençait par se servir de données chimiques pour la détermination des poids moléculaires, mal dissociés d'ailleurs des poids atomiques, et ensuite on démontrait la proportionnalité de ces poids aux densités des gaz. Lui, au contraire, part de la densité des gaz et de la théorie d'Avogadro-Ampère, ainsi que des résultats de Kröning et de Clausius sur les propriétés des gaz, pour introduire la définition de la molécule et de l'atome ; il lui suffit ensuite de constater que les poids des molécules et le nombre d'atomes qu'elles contiennent, déduits de cette façon, sont en accord avec les résultats que donnent les critères chimiques.

Les conséquences pour le développement de la chimie

Lorsque le "*Sunto di un corso di filosofia chimica...*" paraît, sous la forme d'une lettre adressée au professeur S. De Luca [3], il attire peu l'attention des chimistes, sans doute à cause de la revue et de la langue de publication. Cependant, en France, on trouve un résumé de l'article dans le "*Répertoire de chimie pure*", la même année, intitulé "Application à la chimie de la théorie d'Ampère et d'Avogadro" [4]. Mais c'est surtout, comme on le sait, au premier Congrès international de chimie de Karlsruhe, les 3, 4, 5 septembre 1860, que Cannizzaro a la possibilité de donner à ses idées une publicité plus étendue [5].

Le but de ce congrès, suscité par Kekulé et C. Weltzien, est d'essayer de mettre les chimistes d'accord sur un certain nombre de définitions des concepts d'atome, de molécule, d'équivalent, d'atomicité... Wurtz s'associe à ses collègues allemands pour l'organiser. Les chimistes confirmés, en place dans les institutions, refusent d'y participer tels Liebig et Wölher..., à l'exception de Dumas qui va d'ailleurs jouer un rôle de frein par rapport aux jeunes chimistes fougueux et dynamiques qui ont davantage besoin de voir évoluer les choses. L'issue des débats reste ambiguë, l'assemblée des chimistes se sépare en laissant à chaque auteur la liberté d'utiliser les notations qu'il souhaite. Cependant, l'ami de Cannizzaro, Angelo Pavesi, professeur de chimie à l'université de Padoue, prend l'initiative de distribuer à chaque congressiste un exemplaire du "*Sunto*". C'est ainsi que Lothar Meyer en reçoit un qu'il met dans sa poche pour le lire pendant le voyage de retour : "*Je le lus de nouveau à la maison, et fus étonné de la clarté que ce petit écrit apportait sur les points litigieux. Les écailles me tombèrent des yeux, le doute s'évanouit, remplacé par le sentiment d'une tranquille sécurité*".

La prise en compte des poids atomiques de Cannizzaro permet précisément à Lothar Meyer et Mendeleiev de formuler la loi périodique à la fin de 1860.

La chimie organique, qui doit obéir, selon Cannizzaro, aux mêmes lois que la chimie minérale, profite tout de suite des nouvelles théories. Lothar Meyer publie en 1864 son livre célèbre qui, reprenant les idées de Cannizzaro : "*Die modernen theorien der Chemie*" exerce une énorme influence. La confusion dans les formules disparaît peu à peu, ce qui permet, entre autres, le développement de la chimie structurale. Pourtant, en France, comme on le sait, l'adoption générale de la notation atomique n'a lieu qu'en 1893 pour l'enseignement secondaire et seulement plusieurs années après pour le supérieur, alors que les chimistes l'utilisent partout depuis longtemps pour se comprendre et faire avancer leur science [6].

Nous dirons, pour conclure, qu'en divulgant modestement mais habilement les objectifs et le programme détaillé de son cours, certes destiné en priorité à ses étudiants, Cannizzaro a pu faire accepter en douceur une remise en questions des idées, sans s'attaquer de front au prestige des deux grands leaders de la chimie de l'époque : Berzelius et Dumas.

Références

[1] La réaction de Cannizzaro est décrite par Cannizzaro lui-même : " Ueber den der Benzoësäure entsprechen Alkohol", in *Justus Liebig's annalen der chemie*, **1853**, 88, p. 129-130 ; **1854**, 90, p. 252-254. En traitant l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzoïque par la potasse alcoolique, il reconnut que l'aldéhyde se transformait en un mélange de benzoate de potassium et d'un produit huileux bouillant à 204 °C, l'alcool benzylique dont il démontra la nature alcoolique.

[2] M. Delépine, Le Centenaire de Cannizzaro, *Bulletin de la Société de Chimie Industrielle*, **1926**, p. 14-16.

[3] S. Cannizzaro, Sunto di un corso di filosofia chimica, *Il Nuovo Cimento*, **1858**, *7*, p. 321-366.

[4] Application à la théorie d'Ampère et d'Avogadro sur la constitution des corps gazeux, *Répertoire de Chimie Pure*, **1858-59**, *1*, p. 201-205.

[5] B. Bensaude-Vincent, Karlrushe, septembre 1860 : l'atome en congrès, *Relations internationales*, **1990**, *62*, p. 149-169.

[6] Une des raisons de cette situation est analysée dans le livre de J. Jacques, *Berthelot, autopsie d'un mythe*, Ed. Belin, **1987**, p. 195-208.

1895 Il y a cent ans

DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

SUR LA VAPORISATION DU CARBONE ; PAR M. HENRI MOISSAN

(Soc. Chim., 1895, 3e série, XIII, p. 798)

[...] Jusqu'ici, la formation de la vapeur de carbone n'avait été constatée que dans l'arc électrique, soit grâce à l'analyse spectrale, soit par la belle synthèse de l'acétylène de M. Berthelot. On peut démontrer l'existence de cette vaporisation en dehors de l'arc de la façon suivante : si l'on place un tube de charbon d'un diamètre intérieur de 1 centimètre environ au milieu d'un four électrique en chaux vive, chauffé par un arc puissant (2,000 ampères et 80 volts), on voit l'intérieur du tube se remplir rapidement d'un feutrage noir très léger produit par la condensation de la vapeur de carbone.

On peut encore rendre cette vapeur de carbone visible en plaçant dans une nacelle au milieu de ce tube de charbon fortement chauffé du silicium cristallisé. On voit alors le silicium fondre, entrer en ébullition, et au fur et à mesure que sa vapeur s'élève, elle vient rencontrer la vapeur de carbone qui descend du haut du tube sous l'action calorifique de l'arc, et il se produit entre la nacelle et le tube un lacis de fines aiguilles de siliciure de carbone. Ce dernier composé cristallisé et transparent s'est formé par union directe des deux vapeurs.

A une très haute température, produite dans notre four électrique, on peut donc, en dehors de l'arc, vaporiser le carbone.

Nous avons pensé qu'il était intéressant d'étudier comment se produisait cette vapeur. En général, un corps passe de l'état solide à l'état liquide, puis après une élévation de température suffisante, il prend l'état gazeux. Le carbone se conduit-il de même, ou fait-il exception à la règle générale ?

[...] D'après ces expériences, le carbone passe donc de l'état solide à l'état gazeux sans prendre l'état liquide.

Il reste à étudier la variété de carbone produite par la condensation de cette vapeur.

Nous avons recueilli la vapeur de carbone par trois procédés différents :

1° Par distillation [...]. 2° Par condensation sur un corps froid [...]. 3° Par condensation sur une paroi chaude [...].

En résumé toutes ces condensations de la vapeur de carbone ont toujours donné du graphite [...].

Nous estimons cependant que le carbone peut être amené à l'état liquide ; mais ce phénomène ne se produirait que sous l'action de pressions plus ou moins fortes. Dans le cas de grandes pressions, comme nos expériences précédentes l'ont établi, la densité du carbone augmenterait et l'on obtiendrait le diamant. J'ai pu préparer en effet dans mes culots de fer refroidis dans le plomb, de petits diamants présentant l'apparence d'une goutte allongée telle qu'on en rencontre parfois dans la nature. On sait, en effet, que l'on trouve au Cap comme au Brésil, des diamants qui ne possèdent aucune trace de cristallisation apparente et qui ont des formes arrondies comme celle que peut prendre un liquide maintenu au milieu d'une masse pâteuse. Le carbone sous pression pourrait donc prendre l'état liquide et se solidifier comme l'eau, soit en présentant une masse confuse de cristaux, soit en prenant une forme arrondie et amorphe.

SUR LE POUVOIR TINCTORIAL DES PHÉNOLS POUR LES MORDANTS FERRIQUES ; PAR M. P. SISLEY

(Soc. Chim., 1895, 3e série, XIII, p. 740)

[...] Jusqu'à présent, parmi les nombreux corps renfermant des groupes phénoliques, seuls les tannins et, dans une certaine mesure, l'acide gallique, ont été utilisés en teinture, et je n'ai trouvé mention nulle part d'une recherche de ce genre.

Après quelques essais, je ne tardais pas à reconnaître que si un très grand nombre de phénols donnaient avec les sels ferriques de riches et belles réactions colorées, le nombre de ceux possédant la propriété de se fixer sur les fibres mordancées aux sels de fer était assez restreint.

Les essais de teinture ont été pratiqués, soit sur la soie mordancée au Rouil (sous-sulfate ferrique), soit sur cretonne imprimée avec un mordant ferrique convenable (l'acétonitrate m'a donné les meilleurs résultats). L'étoffe, après oxydation, était vaporisée et dégommée en carbonate de soude.

La teinture se faisait à chaud, dans l'eau distillée, additionnée dans certains cas de carbonate de chaux, afin de neutraliser les groupements acides de certains acides phénols [...].

En résumé, les deux groupements :

et leurs dérivés de substitution sont de véritables colorants vis-à-vis des fibres mordancées aux sels ferriques.

Comme on le voit, les polyphénols vis-à-vis des mordants ferriques, obéiraient à la règle que M. de Kostanecki a fixée pour les isomères de l'alizarine, qui ne sont de véritables colorants qu'autant que les deux oxhydryles sont en position ortho.

Cette règle a été déjà étendue à d'autres chromophores, tels que ceux de l'anthraquinoléine, du phényloxanthranol, de la naphtoquinone, du styrogallol, de l'oxyde de diphénylènecétone (xanthone), de la diphénylcétone, des oxazines du groupement azoïque, etc.

Même l'introduction du groupe chromophore NO_2 dans les dérivés orthodihydroxyliques les plus simples du benzène, tels que la pyrocatéchine et le pyrogallol, confère à ces colorants la propriété de teindre les mordants de chrome, fer, alumine, nickel, étain, urane, etc. Mais ce qui distingue les simples orthodiphénols ne renfermant pas de groupes chromophores et possédant la propriété de teindre les mordants de fer, c'est qu'ils ne teignent aucun des autres mordants précités, exception doit être faite cependant pour le bistre de manganèse.

Certains monophénols orthosubstitués possèdent la propriété de conférer aux matières colorantes azoïques dans lesquels ils entrent, la propriété de teindre les mordants. C'est ainsi que l'acide salicylique est si employé dans la fabrication des azoïques pour mordants : chrysamine, jaune foulon, rouge solide diamine F, noir diamant, etc.

Nous avons vu que l'acide salicylique, l'orthoamidophénol, etc., ne sont pas des colorants vis-à-vis des mordants de fer, la condition nécessaire pour cette nouvelle fonction tinctoriale étant la présence de deux oxhydriles en ortho.

Au point de vue pratique, la sensibilité aux acides des laques de fer ainsi obtenues, ne permet pas de prévoir un grand avenir à ce genre de teinture, quoique certains acides phénols donnent de très belles teintes ; je citerai entre autres l'acide monobromopyrogallocarboné $C^6BrHCOOH(OH)^3.H^2O$ qui donne une nuance marine très belle.

Je crois cependant que cette réaction des orthodiphénols si facile à effectuer, rendra des services dans les recherches analytiques.

Jusqu'à présent, mes recherches ont porté spécialement sur les dérivés benzéniques ; quelques essais effectués avec les dioxynaphtalines et les oxydiphényles, permettent d'espérer qu'il en sera de même avec d'autres carbures.

(Travail fait au laboratoire d'essais et de recherches de MM. Renard, Villet et Bunand, teinturiers à Lyon).

Enseignement

TROPHÉE EUROPÉEN DE L'ENSEIGNEMENT SCIENTIFIQUE

Le trophée annuel mis en place au niveau européen par le Cefic récompense la performance et l'innovation de l'enseignement scientifique, en appréciant les qualités mises en valeur dans un projet réalisé par un groupe d'élèves et leur professeur. Les lauréats du concours, ouvert pour cette première édition aux élèves de l'enseignement secondaire âgés de 12 à 16 ans, ont été sélectionnés – parmi 21 finalistes venant de huit pays européens – par un jury international composé d'enseignants, de scientifiques, de personnalités de la Commission et du Parlement européens.

Le premier prix revient à l'école Kouvola, en Finlande, pour son projet sur le transport ferroviaire de produits chimiques en provenance de Russie. L'établissement scolaire bénéficie d'un prix de 5 000 Ecu et le professeur encadrant le projet a reçu 1 000 Ecu. Les étudiants et leur enseignant gagnent, en outre, un voyage en France, organisé par Elf Atochem.

Le deuxième prix est attribué à deux établissements :

– le lycée Jean Moulin du Havre (Seine-Maritime) pour son projet sur les matières plastiques et leurs applications, intitulé *Magie de la chimie*, et pour lequel le site Elf Atochem de Gonfreville-L'Orcher (Seine-Maritime) a accueilli les élèves menant leurs recherches,

– l'école Saint-Ailbes de Tipperary, en Irlande, pour la qualité de l'enseignement conduit en biologie.

Le Cefic a édité une brochure intitulé «1995 Cefic Science Award Winners», disponible auprès du département Communication : Av. E. van Nieuwenhuyse 4, bte 1-B-1160 Bruxelles. Tél. : +32 (2) 676 72 23.

- **Elf Atochem, La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La Défense Cedex. Tél. : (1) 49.00.80.18. Fax : (1) 49.00.80.50.**

CONCOURS DE DESIGN INDUSTRIEL IMAGINEERING

La société Du Pont de Nemours organise, durant l'année universitaire 1995-1996, le quatrième Grand prix de design industriel imagineering. La création de ce prix vise à promouvoir l'utilisation des matériaux plastiques techniques dans tous les secteurs de la création industrielle auprès des étudiants suivant un enseignement de design ou de création industrielle et des élèves ingénieurs.

Pour cette quatrième édition, le thème proposé aux concurrents est le suivant : «Les systèmes d'ouverture et de fermeture».

Les étudiants pourront concourir à titre individuel ou par équipe de 3 maximum, et leurs projets pourraient être développés dans le cadre d'une coopération étudiants/entreprise. Les inscriptions se dérouleront du 15 octobre au 15 mars 1996. Pour tous renseignements conctacter Guillaume Vandevelle au (1) 45.50.61.34 ou par fax au (1) 45.50.62.61.

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

ELF ET L'INSERTION DES JEUNES

Elf Aquitaine a présenté un premier bilan de l'action qu'il a engagée, dans le cadre de l'accord signé en janvier 1994 avec le ministère du Travail, de l'Emploi et de la Formation professionnnelle, le ministère de l'Enseignement supérieur et le ministère de l'Éducation nationale, sur la formation en alternance et l'insertion de «1 000 jeunes sur 2 ans».

• 513 jeunes, dès la première année, se sont vus proposer un contrat leur assurant à la fois une formation débouchant sur un diplôme et une première expérience professionnelle. Au terme de leur formation, Elf s'est engagé à les aider dans leur insertion professionnelle.

• Tous les niveaux de diplômes ont été représentés avec un effort tout particulier porté sur les jeunes désirant accéder à une qualification du niveau CAP/BEP/BTS.

• Cette formation simultanée en milieu éducatif et en entreprise, appelée «formation en alternance», se développe fortement pour les niveaux bac et bac + 2 relevant de l'enseignement supérieur. De plus, près de 10 % des effectifs de jeunes en alternance au sein du groupe Elf sont désormais composés d'étudiants à bac + 4 ou bac + 5.

D'autre part, Elf souhaite faire partager ses acquis dans le domaine de la formation en alternance par la création d'un «Institut pour le développement de l'alternance». Sa fonction sera de contribuer au développement de méthodes de formations professionnelles de qualité, conciliables avec le renforcement de la compétitivité des entreprises.

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

Recherche

DES ALLOCATIONS SPÉCIFIQUES POUR LES LABORATOIRES

La Mission Scientifique et Technique (MST) du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Insertion professionnelle attribue des allocations spécifiques aux laboratoires qui souhaitent un financement complémentaire pour des recherches sur un thème précis. Le secteur Science de la matière-génie des procédés relève du DSPT2.

Un petit nombre d'allocations spécifiques sera distribué en 1995, pour apporter un soutien complémentaire direct à des opérations de recherche. Les demandes seront expertisées en accord avec le CNRS en cas de financement multiple. Lorsque plusieurs demandes d'allocations spécifiques sont issues d'un même laboratoire, il est souhaitable que le classement des diverses demandes soit transmis à la MST.

Les équipes de recherche qui désirent demander une allocation spécifique doivent préparer un dossier comportant :

– la description du projet scientifique ;

– le budget et son financement prévisionnel ;

– l'accord du président de l'université ou du directeur de l'école.

Les demandes d'allocations spécifiques peuvent être présentées, tout le long de l'année au :

- **Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Insertion professionnelle, Mission Scientifique et Technique, DSPT2, 61-65 rue Dutot, 75732 Paris Cedex 15.**

Les demandes de subventions pour les congrès et écoles peuvent être présentées, tout le long de l'année, à :

• **Direction de l'Information Scientifique et Technique et des Bibliothèques, Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Insertion professionnelle, DISTB, 1, rue Descartes, 75231 Paris Cedex 05.**

Source : Lettre des Sciences Chimiques, 1995, 54, p. 17.

BILAN 1994-1995 D'EURÊKA

Elisabeth Dufourcq, secrétaire d'État à la Recherche, présidente du comité interministériel Eurêka, et Henri Guillaume, secrétaire général du comité interministériel Eurêka et président-directeur général de l'Anvar, ont présenté le bilan d'Eurêka à l'issue de la présidence suisse (16 juin 1994-30 juin 1995) de l'initiative européenne.

A l'issue de la 13e Conférence ministérielle Eurêka (juin 1995), on compte 1 107 projets labellisés et 242 officiellement terminés. L'extension vers l'Europe centrale et orientale se poursuit, avec l'adhésion de deux nouveaux pays : la Pologne et la République tchèque. Une évaluation menée sur 315 projets confirme qu'Eurêka a apporté une solution claire à la compétitivité de l'industrie européenne. Enfin, l'élaboration du troisième plan à moyen terme sous présidence belge permettra de définir les orientations futures et l'avenir d'Eurêka : ampleur et qualité stratégique des projets, collaboration avec les autres programmes européens et harmonisation indispensable des projets et des financement des pays membres.

Le label Eurêka a été accordé à 147 nouveaux projets représentant un montant total de R & D de 2,3 milliards de francs. Les industriels et instituts de recherche français sont présents dans 25 projets dont le montant global est de 722 MF. La France et l'Allemagne demeurent au premier rang, en termes de participation nationale, avec respectivmeent 347 MF et 337 MF. La Commission de l'Union européenne soutient financièrement 3 nouveaux projets. Les industriels français sont soutenus à hauteur de 30 % en moyenne de la part française du coût total des projets par les pouvoirs publics tels que les ministères de la Recherche, de l'Industrie, des Transports, l'Anvar, l'Ademe, etc.

Plus de 240 projets de R et D, ayant reçu le label Eurêka, sont actuellement terminés, dont près d'une centaine à participation française avec 55 projets à chef de file français. Parmi ces derniers projets citons :

– Atmosphère : un système de suivi des rejets atmosphériques, continus ou accidentels, sur les sites industriels (Alcatel, TITN Answare).

– Carioca : une bouée automatique pour surveiller le CO_2 de l'océan (Serpe-IESM).

– Dymechrom : des colorants immobilisés destinés à la purification de protéines à usage thérapeutique (BioSepra).

– Immunogen : de nombreux réactifs pour la recherche en immunologie (Immunotech).

– Paciflor : un substitut naturel des antibiotiques destinés aux animaux pour des produits plus sains (Sagal-Guymarc'h).

– Pumpgen : des pompes étanches pour produits chimiques (HEF).

– Recap : recyclage des plastiques... aux voitures recyclées (PSA).

– Recosolve : un système complet de régénération des solvants (Langlois).

– Rescopp : une avancée dans la dépollution des sols (Elf Aquitaine).

– SBS : un laboratoire de l'espace pour purifier des produits biologiques pour de futurs médicaments (Matra-Marconi, Space).

Parmi les nouveaux projets ayant reçu le label Eurêka, nous relevons :

– Granulates : production de granulats allégés à partir de déchets de tannerie (SAT).

– Plastware : le développement du recyclage et la valorisation des déchets plastiques mélangés (Newplast Process France).

– Scimbis : épuration compacte, automatisée et fiable (OTV).

INTERCHIMIE 95, EXPOSITION INTERNATIONALE DU GÉNIE DES PROCÉDÉS, est un panorama complet des équipements et des procédés pour la compétitivité des entreprises de la transformation, du conditionnement et du transport de la matière.
INTERCHIMIE 95 se place sous le signe du dialogue et des rencontres entre les hommes qui travaillent aux technologies de demain. Des colloques sur les thèmes actuels sensibles, un grand atelier international sur la dépollution des sols organisés avec l'ONU, des parcours experts spécifiques font d'INTERCHIMIE 95 un carrefour privilégié d'échanges entre les constructeurs d'équipements, les industriels utilisateurs et la recherche publique.

CEP Exposium

1995 : LE RENDEZ-VOUS EURC

– Secondary Metabolites : production d'extraits néonaturels d'origine végétale (Coopagri Bretagne).

- **Eurêka, 43, rue de Caumartin, 75436 Paris Cedex 09. Tél. : (1) 40.17.83.00. FAx : (1) 47.42.32.40.**

ACCORD DE PARTENARIAT ENTRE LE CNRS ET LE RÉSEAU CTI

Guy Aubert, directeur général du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et Georges Dureault, président du Réseau des Centres techniques industriels (CTI), ont signé à Paris, le 5 septembre 1995, un accord de partenariat pour une durée de trois ans.

L'objectif de cet accord est de renforcer la collaboration entre le CNRS et les CTI et de favoriser la diffusion des technologies auprès des PME, en exploitant des complémentarités des deux partenaires :

– pour le CNRS, son potentiel de recherche dans tous les domaines de la connaissance et sa volonté d'y associer davantage les PME ;

– pour les 18 CTI, membres du Réseau, leur maîtrise de 120 métiers industriels et leur connaissance des besoins technologiques des PME.

L'accord prévoit notamment :

– le lancement de collaborations visant à répondre à des besoins particuliers entre les deux parties, notamment : création de structures mixtes entre les laboratoires des deux partenaires, accueil par les CTI de chercheurs statutaires en cycle post doctoral... ;

– l'analyse par secteur des possibilités de collaborations nouvelles entre, par exemple, les chargés de mission industrie des délégations régionales du CNRS et les CTI ;

– la possibilité de lancer des programme de recherches appliquées répondant à des besoins génériques (ex : propositions concertées aux appels d'offre de l'Union européenne) ;

– la mise en place de moyens d'informations mutuelles (visites de plates-formes technologiques...).

ORIENTER UNE RÉACTION CHIMIQUE À VOLONTÉ AVEC UN LASER DE FORTE PUISSANCE

La perspective d'orienter plus ou moins à sa guise une réaction chimique (ici en créant des états intermédiaires nouveaux par irradiation lumineuse) est un vieux rêve de chimiste qui n'avait jamais jusqu'ici rejoint la réalité. L'irradiation par impulsions lumineuses très intenses et ultra-brèves semble devoir la permettre. En ajustant judicieusement les paramètres du laser (fréquence, intensité, durée de l'impulsion), on peut espérer pourvoir orienter une réaction dans une voie privilégiée avec une finesse qui pourrait aller jusqu'à la sélection isotopique.

La fragmentation de la molécule d'hydrogène sous irradiation laser intense et brève, sous peine de tomber dans la malédiction de Lambropoulos, se fait en deux temps : ionisation de la molécule H_2 en un ion H^+_2 et un électron, puis dissociation de l'ion H^+_2 en un atome H et un proton. La fragmentation directe en trois particules de H^+_2, deux protons et un électron, n'est toutefois pas totalement impossible, mais elle n'a été observée que pour des intensités d'irradiation lumineuse extrêmement élevée (10^{16} watts/cm^2).

Source : CNRS Info, 1995 n° 310.

- **Osman Atabek, Laboratoire de photophysique moléculaire du CNRS, Orsay. Tél. : (1) 69.41.61.32. Fax : (1) 69.41.67.77.**
- **Annick Giusti-Suzor, Laboratoire de chimie physique, matière et rayonnement, CNRS-UPMC. Tél. : (1) 44.27.66.15. Fax : (1) 44.27.62.26.**

L'ENZYME AU BRAS QUI NE «SWINGUE» PAS LIBREMENT

Pour la première fois, des chercheurs du Laboratoire de physiologie cellulaire végétale, unité associée CEA-CNRS-université Joseph Fourier à Grenoble, ont décrit complètement la structure et le fonctionnement d'une enzyme,

PÉEN DU GÉNIE DES PROCÉDÉS

la glycine décarboxylase, située dans les mitochondries des feuilles de plantes supérieures et jouant un rôle important dans la photorespiration. Plus précisément, ils ont, en collaboration avec les physiciens du Laboratoire de cristallographie macromoléculaire de l'Institut Jean-Pierre Ebel, (unité mixte CNRS-CEA de Grenoble), étudié par diffraction aux rayons X, la structure de l'une des composantes du complexe enzymatique, la petite protéine H. Ils peuvent ainsi affirmer aujourd'hui, contrairement à ce qui est écrit dans la majorité des manuels classiques de biochimie, que le «bras lipoate» situé à la surface de la protéine H, et qui joue un rôle important dans le transfert d'électrons, n'oscille pas librement dans le milieu mitochondrial pour interagir avec tous les sites actifs des protéines formant la glycine décarboxylase. Certes, le bras lipoate peut osciller librement quand la protéine H est à l'état oxydé ; mais, le reste du temps, il se recroqueville dans un sillon hydrophobe creusé à la surface de la protéine H, ce qui lui évite d'être dégradé, et, en plus, par la configuration spatiale qu'il adopte, optimise un certain type d'attaque chimique et donc la suite de la réaction.

Source : CNRS Info, 1995, n° 310.

• **Roland Douce, Jacques Joyard, Laboratoire de physiologie cellulaire végétale, Grenoble. Tél. : 76.88.37.85. Fax : 76.88.50.91.**

CATALYSE : LE COLLOQUE EUROPE-JAPON

Le colloque Europe Japon sur le rôle de la catalyse dans les problèmes énergétiques et d'environnement (JECAT'95) s'est tenu à Villeurbanne du 26 au 28 avril 1995. Plusieurs thèmes ont été abordés :

– la purification des effluents gazeux (émissions issues de véhicules à moteur et émissions issues de sources fixes),

– la production de carburants propres (amélioration des carburants pétroliers et carburants issus de la biomasse),

– le traitement et la dépollution de l'eau,

– la fixation et la valorisation de CO_2.

– la combustion catalytique des hydrocarbures (production d'énergie et élimination des composés organiques volatils).

145 chercheurs européens et japonais (55) des secteurs industriels et académiques ont participé aux travaux de ce colloque témoignant ainsi de l'importance de ces problèmes d'environnement. Les travaux présentés à ce colloque feront l'objet d'un numéro spécial de la revue *Catalysis Today* publié à l'automne 1995.

PRIX PAUL NEUMANN 1995

En conclusion du Symposium Paul Neumann sur le thème du «polypropylène, vers la haute performance», l'Association Paul Neumann, en la personne de son président, François Donnay, a couronné les travaux de deux chercheurs ayant consacré récemment leur mémoire d'ingénieur à ce sujet.

Le premier prix a été attribué à Patrice Calo (EAHP) pour son travail sur la nucléation des polyoléfines : phase β du polypropylène.

Le mémoire porte sur le polypropylène et couvre un vaste domaine depuis la structure du matériau jusqu'aux propriétés d'usage en fonction des conditions de cristallisation. Il montre une excellente maîtrise de nombreuses techniques et s'accompagne d'une abondante bibliographie associée. Il aboutit à des conclusions claires et offre des perspectives intéressantes.

Le second prix a été attribué à Thierry Pittie (PEP) qui a effectué un très bon travail sur un sujet sans précédent : la validation de polyflow en soufflage.

• **Sophie Pacaud, Société Française Hoechst, Tour Roussel Hoechst, Cedex 3, 92080 Paris-La Défense. Tél. : (1) 40.81.45.78.**

GRAND PRIX DE L'INNOVATION PHARMACEUTIQUE

Créé par l'Institut de Pharmacie Industrielle de Bordeaux (IPIB) avec le concours de Bordeaux Santé Aquitaine, ce prix récompense chaque année un projet de recherche innovant dans le domaine pharmaceutique, mené par des étudiants de l'IPIB ou de l'UFR des sciences pharmaceutiques de l'université Bordeaux II. Dans le cadre du DESS de technologie pharmaceutique, le projet, proposé et monitoré par un industriel et subventionné par l'Anvar, contribue à donner un caractère opérationnel et une dimension industrielle à ce diplôme.

Ainsi, le projet lauréat en 1995 répondait-il à une demande de l'OVI, Office de Valorisation Industrielle (de l'université Bordeaux II), soucieux de valoriser l'invention du professeur Vercauteren concernant la mise au point d'un procédé de stabilisation chimique des polyphénols (Carol) puissants, piégeurs de radicaux libres. Le projet, conduit par un groupe de 4 étudiants du DESS de technologie pharmaceutique, a consisté à mettre au point une forme galénique originale destinée à prévenir les radiomucites survenant lors des radiothérapies des cancers.

Cette recherche constitue une véritable innovation puisque jusqu'à présent aucun traitement n'était disponible. Le produit se présente sous la forme d'un gel bioadhésif renfermant des polyphénols stabilisés qui vont piéger les radicaux libres engendrés par les radiations et protéger ainsi la muqueuse.

C'est la société OVI qui assurera la continuité du développement du produit. La procédure réglementaire précédant la commercialisation du produit ne devrait excéder 3 ou 4 ans étant donné le « vide « se rapporant actuellement à cette pathologie.

• **Renseignements : OVI. Tél. : 57.96.02.02.**

EXPOSITION DU PALAIS DE LA DÉCOUVERTE : C60, LA MOLÉCULE DE L'AVENIR

Le renouveau de la recherche sur le carbone ces cinq dernières années est passé par la découverte du C60, des fullerènes et des nanotubes.

En cette fin de XXe siècle, ces découvertes rappellent que nos connaissances sur l'atome de carbone et ses modes de liaisons sont encore incomplètes.

Le C60, les fullerènes, les nanotubes deviennent des sujets d'actualité de la recherche fondamentale et des prospectives pour la recherche appliquée.

Beaucoup de laboratoires propres et associés au CNRS engrangent des résultats spectaculaires sur ces sujets.

De ce fait le Palais de la découverte, avec le concours du CNRS (départements SPM et SC), a présenté une exposition, sur ce nouvel axe de la recherche sur le carbone, intitulée : C60, molécule de l'avenir. Ainsi beaucoup de visiteurs ont pu s'informer et vérifier leurs connaissances au cours de cette exposition du 18 octobre 1994 au 26 mars 1995.

L'exposition a fait un état des lieux de l'historique, des résultats, des perspectives d'avenir. Elle a également présenté des informations scientifiques relatives à l'atome de carbone et les liaisons à travers des maquettes, des manipulations et des objets.

Cette exposition itinérante sera bientôt présentée dans des centres de diffusion scientifique (CCSTI) et dans des universités en France et en Europe. La conception modulaire de l'exposition permet une installation simple dans un espace réduit (150 m²).

Chaque institution qui accueille l'exposition peut ajouter un module spécifique lié au thème carbone (module sur l'intercalation du graphite, module sur l'extraction de charbon, etc.).

• **Jean Perotin, Palais de la découverte, avenue Franklin Roosevelt,**

75008 Paris. Tél. : (1) 40.74.81.02.
Fax : (1) 40.74.81.09 ou Tiburce Aboki, Laboratoire Jean Perrin.
Tél. : (1) 40.74.81.87.
Fax : (1) 40.14.80.21.

AGRICULTURE : TECHNOLOGIES DE POINTE

Leaders d'opinion et scientifiques de l'agriculture se sont réunis lors du XIIIe Congrès international de la protection des plantes (IPPC) en partie sponsorisé par la société Cyanamid, division Agriculture.

Ce forum a examiné les avantages d'un certain nombre de nouvelles technologies. Parmi les plus importantes d'entre elles, on trouve les imidazolinones (les imi's), une famille d'herbicides relativement récente qui détruit les mauvaises herbes en inhibant une enzyme essentielle à la biosynthèse des acides aminés des plantes (valine, leucine et isoleucine).

Une autre étage marquante : la découverte du dixapyrrolomycin, un produit insecticide naturel découvert dans des isolats de fermentation modifiés qui a conduit à la découverte de l'AC 303,630. Aucune résistance croisée multiple n'ayant pu être observée au cours de tests poussés, l'AC 303,630 a de réelles potentialités contre les insectes des cultures telles que coton, légumes, fruits où la résistance aux insecticides est devenue un réel problème.

Enfin le diméthomorphe, fongicide actif contre les Oomycetes dont le mildiou de la vigne, le mildiou de la pomme de terre et les maladies causées par les organismes du genre *Phytophthora*, peut être utilisé pour lutter contre les souches de champignons qui ont développé une résistance à des produits tels que les phénylamides.

• Cyanamid Agro,
Les Bureaux Verts,
14, chemin du Professeur Deperet,
69160 Tassin-la-Demi-Lune.
Tél. : 72.32.45.45. Fax : 78.34.28.86.

ACCORD SCIENTA-INSTRUMAT

La société suédoise Scienta confie à Instrumat SA, en tant que seul distributeur pour la France, l'Espagne, la Suisse et le Portugal, la commercialisation de sa gamme de spectromètres ESCA et leurs accessoires.

Instrumat SA, au sein de sa division Analyse de surfaces, assure désormais la responsabilité pour le compte de Scienta, de toute démonstration, proposition, vente, installation, formation des utilisateurs, maintenance et assistance à l'utilisation pendant et après garantie.

• Emmanuel Paris, Division Analyse,
Instrumat SA, 4, av. des Andes,
ZA, Courtabœuf, BP 86,
91943 Les Ulis Cedex A.
Tél. : (1) 69.28.27.34.
Fax : (1) 69.28.86.02.

WHATMAN SE RENFORCE SUR LE MARCHÉ DU LABORATOIRE

Par l'installation d'une filiale à part entière, Whatman marque une nouvelle étape dans le développement de ses activités en France. La localisation de Whatman s'effectue à Villeneuve d'Ascq (Nord). Balston rejoint l'activité de Whatman en France et devient une marque de produits standards de filtration et de purification de gaz distribués par Whatman. Les produits Whatman destinés plus spécifiquement au marché du laboratoire continuent d'être proposés à l'utilisateur français par l'intermédiaire d'un réseau de distributeurs.

• Whatman, BP 255,
4, avenue de la Créativité,
59665 Villeneuve d'Ascq.
Tél. : 20.47.38.39. Fax : 20.47.30.48.

LA SOCIÉTÉ POLYTEC PI S'AGRANDIT

La société Polytec PI division colles et résines - représentant exclusif des produits Epoxy Technology - agrandit son département en créant un laboratoire de contrôle qualité des matières, ainsi qu'un laboratoire de reconditionnement.

Dès lors, le laboratoire pourra fournir tous les tests d'accompagnement au certificat de conformité livré avec les résines Epotek. Il sera proposé des mesures de thermoanalyse : transition vitreuse, cinétique, coefficient de dilatation, dégazage, température de dégradation, ainsi que des mesures de viscosité, de spectrophotométrie et de nombreux autres tests.

• Polytec, 32, rue Delizy, 93500 Pantin. Tél. : (1) 48.10.39.30.
Fax : (1) 48.10.08.03.

L'AFNOR CRÉE UNE VALIDATION DES MÉTHODES D'ANALYSE DE L'EAU

L'Afnor (Association Française de Normalisation) met en place une validation des méthodes d'analyse de l'eau commercialisées par les entreprises.

La validation Afnor attestera dorénavant que les résultats de ces méthodes commerciales sont comparables à ceux des méthodes de référence. Cette validation répond également au besoin des laboratoires utilisant ces méthodes commerciales et à celui des utilisateurs de résultats analytiques soucieux de disposer de garanties.

Dès 1996, les laboratoires d'analyse de l'eau pourront utiliser les méthodes validées Afnor.

Cette validation repose sur la norme T 90-210 «Protocole d'évalutation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence».

Par ailleurs, compte tenu de l'attente des entreprises, l'Afnor proposera, dès 1996, une validation pour les méthodes microbiologiques.

• Direction Certification,
Pôle Environnement,
Afnor, Tour Europe,
92049 Paris-La Défense Cedex.
Tél. : (1) 42.91.55.55.
Fax : (1) 42.91.56.56.

GROUPE ELF AQUITAINE : MISE À DISPOSITION D'UN CHERCHEUR STATUTAIRE

1. Lacq (64)

• Technologies solide-liquide

Amélioration des techniques de séparation de composés chimiques existantes, mise au point de nouvelles technologies par procédés de cristallisation en continu (milieu solvant ou fondu).

Profil : génie chimique et/ou croissance cristalline organique.

• Génie chimique/séchage

Développement d'outils d'évaluation pour faire un diagnostic d'installation ou dimensionner une installation nouvelle - séchage par atomisation et par transport pneumatique - modélisation - test sur atomiseur de laboratoire.

• «Labotech Polymères»

Techniques de purification des polymères visant l'élimination de matières volatiles, en particulier caractérisation sur micro-pilote des phénomènes de transport et de solubilité des volatils dans les polymères, à l'état fondu ou pulvérulent. Purification des latex, par exemple dans les colonnes à film tombant.

Profil : génie des procédés, fabrication des polymères.

• Cinétiques de polymérisation d'oléfines dans des réacteurs haute pression (tubulaire et autoclave).

Modélisation à partir d'informations de la littérature et des essais réalisés sur les micro-pilotes du laboratoire, pour optimiser et développer de nouveaux produits (choix des catalyseurs, point d'injection des catalyseurs, recherches des relations procédés-structure des polymères, etc.).

Profil : génie des procédés, fabrication des polymères.

2. Pierre-Bénite (69)

• Étude d'une réaction de chimie organique en phase liquide catalysée par les acides, plus spécialement par un catalyseur solide acide.

Profil : bonne formation en catalyse hétérogène et en ciné-

tique. Le chercheur devra également prendre en charge les analyses (chromatographie en phase gaz). Une expérience sur les réactions en continu (et pas seulement en batch) est souhaitable.

• Spécialiste en spectroscopie vibrationnelle ayant une bonne culture générale en chimie (polymère, organique et minérale). Instrumentation disponible en RMN, masse IR et Raman, ICP/MS, etc. En particulier, le secteur IR et Raman possède 2 équipements FT-IR, dont un couplé avec la GC, divers accessoires (ATR, réflexion diffuse) et un FR-Raman équipé d'un microscope, le tout sous logiciel de type Windows.

• Amélioration des performances thermomécanique du PVDF.

Étude des relations structures (morphologie cristalline)/propriétés du matériau, incorporation d'autres matériaux (polymères ou non) ; ensemencement pour augmenter la cristallinité ; comptabilité et compoundage ; modification chimique après transformation.

3. Pau (64)

Genèse et évolution chimique des hydrocarbures en fonction des conditions géologiques (température, pression, temps). Mécanismes réactionnels. Expérimentation et/ou théorie.

• **Contact : Gisèle Berthillier. Tél. : (1) 47.44.66.86.**

Source : Lettre des Sciences Chimiques, 1995, 54, p. 20.

Industrie

ANNUAIRE UIC 95

L'Union des Industries Chimiques, fédération qui rassemble les syndicats de fabricants de produits chimiques, vient de réaliser la 23e édition de son annuaire.

Celui-ci répertorie :

– 1 100 entreprises membres de l'organisation professionnelle,

– 11 000 produits chimiques ; les substances y sont citées avec leur code CAS (Chemical Abstracts Service),

– 5 500 marques commerciales,

– les entreprises spécialisées en chimie à façon.

L'annuaire est vendu au prix de 760 francs TTC (TVA 20,6 %).

• **Chimie Promotion, Le Diamant A, 92909 Paris-La Défense Cedex. Tél. : (1) 46.53.11.70. Fax : (1) 46.53.10.01.**

CROISSANCE DE L'ACTIVITÉ DE L'AFNOR

L'Afnor a publié, en 1994, 1611 normes (contre 1061 en 1991). Plus de la moitié de ces documents résultent de l'harmonisation européenne.

Ont marqué l'année 1994 :

– la publication par l'Afnor des nouvelles normes Iso 9000 révisées,

– la préparation des normes internationales liées au management de l'environnement.

Au plan français, 1994 a vu naître la marque NF agro-alimentaire (appliquée au jambon cuit et au «Tonyu») et la marque NF Service (appliquée au déménagement).

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

RHÔNE-POULENC ACQUIERT VISPAK LTD

Rône-Poulenc a acquis une majorité de contrôle dans Vispak Ltd., une société spécialisée dans la fabrication, le conditionnement et la distribution de mastics silicones et acryliques destinés aux marchés de l'étanchéité.

Cette acquisition, effective à partir du 30 juin 1995, renforce l'activité de Rhône-Poulenc Silicones dans le domaine des mastics en Europe, et en particulier sur le marché britannique qui représente 15 % du marché européen.

• **Rhône-Poulenc, 25, quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex. Tél. : (1) 47.68.08.47. Fax : (1) 47.68.14.44.**

IMMUNOTECH REJOINT LE GROUPE COULTER

Immunotech a été créée, il y a treize ans, pour exploiter la découverte alors récente des anticorps monoclonaux. Avec l'appui de l'Inserm et de ses actionnaires, au premier rang desquels le groupe Total, Immunotech a connu une croissance rapide : les premiers produits ont été lancés en 1984 et, depuis lors, le chiffre d'affaires a crû en moyenne de 30 % par an, jusqu'à 150 MF l'an dernier.

Le groupe Coulter s'est porté acquéreur au moment où les «capital risqueurs» du début désiraient réaliser leur plus-value.

• **Coulter, Coultronics France SA, 29, avenue Georges Pompidou, 95580 Margency.**

• **Immunotech, 130, avenue Jean de Lattre de Tassigny, BP 177, 13276 Marseille Cedex 9.**

CÉPHALOSPORINES

Antibioticos (groupe Montedison) et la société japonaise Asahi Chemical Industry ont conclu un accord de nature technique, qui vise à permettre l'optimisation du procédé de production des antibiotiques céphalosporines.

Ce procédé est utilisé par les deux sociétés pour obtenir, par voie enzymatique, l'intermédiaire qui sert de base aux céphalosporines (l'acide céphalosporanique 7ACA), sans emploi de solvants ou autres produits chimiques, ce qui élimine l'impact de ces produits sur l'environnement.

• **Ferruzzi, 14, bd du Général Leclerc, 92572 Neuilly-sur-Seine Cedex. Tél. : (1) 41.43.10.10. Fax : (1) 41.43.11.54.**

Photochimie 94

Ce supplément au numéro 7 de L'Actualité Chimique (décembre 1994) a été réalisé par le Club EDF Photochimie et le groupe Photochimie de la Société Française de Chimie.

211 p., 180 F, disponible à la SFC.

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75007 Paris. Tél. : (1) 43.25.20.78. Fax : (1) 43.25.87.63.

Appareils

SÉCHEURS

Trois nouveaux modèles de sécheurs Balston utilisent des membranes à fibres creuses pour l'alimentation sur site d'installations en air comprimé propre et sec.

Les 76-01, 76-02 et 76-10 peuvent respectivement produire jusqu'à 28, 57 et 283 litres par minute d'air comprimé avec des pressions maximales à l'entrée de 10 bar G.

L'utilisation de ces sécheurs d'air est recommandée pour la fourniture d'air d'instrumentation, la prévention des problèmes provoqués par le gel, la pressurisation de cabines et d'équipements pneumatiques.

- **Whatman, BP 255, 4, avenue de la Créativité, 59665 Villeneuve d'Ascq. Tél. : 20.47.38.39. Fax : 20.47.30.48.**

ANALYSE DES AMINES ET DES PHÉNOLS SUR LA MEME COLONNE

Les amines sont parmi les constituants les plus difficiles à chromatographier. Elles s'adsorbent sur beaucoup de colonnes et les pics ont tendance à traîner.

Le procédé de désactivation de la colonne J&W DB -5ms lui permet l'analyse des constituants actifs y compris les amines. Les pics sont symétriques, sans traînée. La température maximale d'utilisation élevée (350 °C) permet d'éluer des amines plus lourdes aussi, comme par exemple la tétraéthylènepentamine.

Les phénols (crésols, xylénols, chlorophénols, naphtols) sont aussi élués en forme de pics très symétrique sur la même colonne, ce qui ne serait pas du tout possible sur une phase désactivée basique.

- **J&W Technical Support, 10, av. du Québec, BP 537, 91946 Courtabœuf Cedex. Tél. : (1) 69.29.06.65. Fax : (1) 69.29.05.37.**

CARACTÉRISER INSTANTANÉMENT TOUT ÉTAT DE SURFACE

Brillo permet de vérifier instantanément et sans aucun contact l'état de surface d'une pièce.

Composé d'un montage optique (caméra CCD matricielle - 256 niveaux de gris - , éclairage et supports), et d'une unité de traitement (calculateur et poste de commande) et éventuellement de l'interface avec les automates de la ligne de production, Brillo s'installe très rapidement et s'intègre à tous environnements existants.

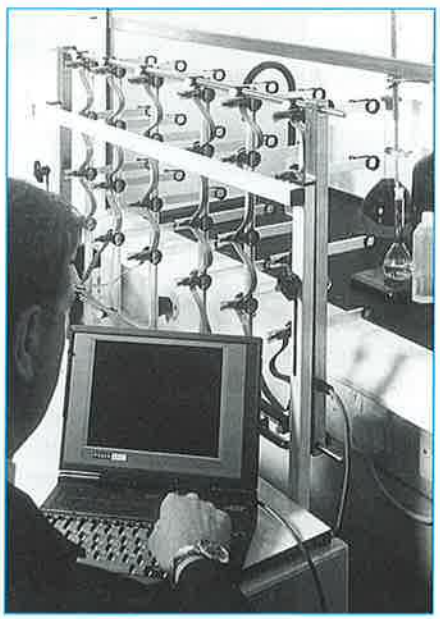
- **Satimage, Orly Fret 674, 94394 Orly Aérogare Cedex. Tél. : (1) 49.75.58.13. Fax : (1) 49.75.58.11.**

CONTROLER DES PERFORMANCES DES HOTTES D'ASPIRATION

Dans toutes les hottes d'aspiration, la vitesse frontale doit être de 0,3 à 0,5 m/s minimum. Si l'on utilise les méthodes traditionnelles, il faut compter environ 30 minutes par hotte pour effectuer les contrôles réguliers indispensables pour confirmer la conformité aux normes. Cela représente beaucoup de temps.

Le système de contrôle des hottes d'aspiration de Solomat permet de générer un rapport détaillé de vitesse frontale en 5 minutes.

- **Charles de Goys, Neotronics-Solomat, 16, rue Jacques Tati, BP 187, 91006 Evry Cedex. Tél. : (1) 69.36.05.50. Fax : (1) 60.77.93.73.**



Produits

UN SOLVANT POUR NETTOYAGES DE PRÉCISION

DuPont a annoncé la disponibilité commerciale aux États-Unis du Vertrel XF, un hydrofluorocarbure (HFC) sans effet sur la couche d'ozone et destiné à être utilisé dans certaines applications de nettoyage de précision. Il est développé pour remplacer le CFC-113. Une demande de dérogation à la réglementation américaine relative aux composés organiques volatiles (volatile organic compounds : VOC) est en cours.

Le Vertrel XF et ses azéotropes présentent tous un point d'ébullition élevé, une basse tension superficielle et une faible toxicité.

DuPont espère pouvoir démarrer le développement du marché en Europe au début de l'automne 1995, la commercialisation à grande échelle devant suivre au début de 1996.

- **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.**

COMPOSANTS D'INSTRUMENTATION ANTI-CORROSION

Parker Hannifin lance une nouvelle gamme de composants d'instrumentation en PTFE (polytétrafluoréthylène) et PFA (perfluoralkoxy) qui présenteraient une très grande protection contre la corrosion pour les procédés de haute pureté et les applications de laboratoire.

Les deux matériaux sont insensibles à la plupart des produits chimiques et des solvants, et sont destinés aux dispositifs qui manipulent des fluides corrosifs. Leur pureté garantit un écoulement non contaminant avec des états de surface ultra lisses qui facilitent le nettoyage et le rinçage.

Trois types de raccords sont disponibles afin de correspondre à différents types de procédé : à embout épanoui, à compression, et fusibles.

- **Parker Hannifin plc, Division Instrumentation, Le Wilson, 44, av. Georges Pompidou, BP 168, 92305 Levallois-Perret Cedex. Tél. : (1) 47.48.00.66. Fax : (1) 47.59.05.53.**

NOUVEAU LOGICIEL ICP DE FISONS INSTRUMENTS

Evolution, le premier logiciel multi-tâches ICP sous Windows est maintenant proposé avec tous les systèmes de spectroscopie ICP-AES de FI Elemental Analysis.

Développé pour l'ensemble de la gamme d'ICP-AES de Fisons Instruments dont le système 3410+ Accuris et Maxim-Evolution est également compatilbe avec les instruments 3510, 3520, 3560 et 3580. Le nouveau logiciel inclut la fonction Multiscan qui permet d'accéder à de nombreuses lignes en dehors des lignes fixes de l'instrument.

Logiciel multi-tâches, Evolution permet à l'opérateur de travailler dans d'autres applications Windows ou DOS (traitement de textes, base de donnés, tableur, etc.) pendant l'acquisition des données.

- **Fisons Instruments France, 85, avenue Aristide Briand, 94117 Arcueil Cedex. Tél. : (1) 47.40.48.40. Fax : (1) 45.46.22.50.**

SPEC : NOUVELLE GAMME DE DISQUES D'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

Ce produit associe dans une cartouche d'extraction un disque mince et rigide de fibre de verre formant un maillage au sein duquel est inséré de la silice greffée ou non.

Cette technologie élimine la présence de frittés, évite la formation de chemins préférentiels, minimise les interactions non spécifiques et diminue le nombre d'étapes de l'extraction.

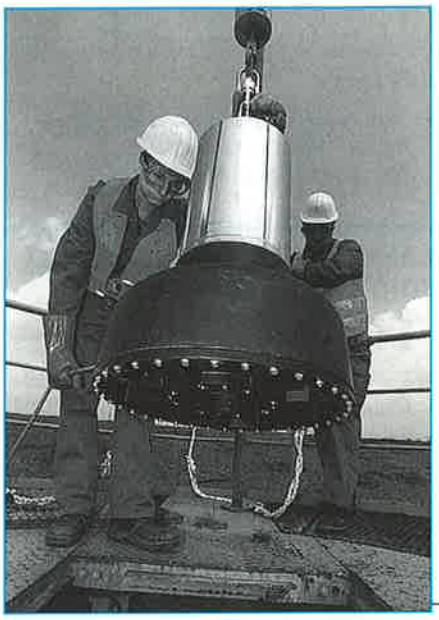
Shandon HPLC met aussi à disposition la base de données Hypersil sous forme d'une disquette d'applications de 1 500 références. Elle contient :

1. les produits séparés,
2. les caractéristiques de la colonne,
3. les conditions opératoires,
4. le résumé bibliographique ainsi que les références de l'article publié sur les produits Shandon HPLC.

- **Life Sciences International SA, Division Shandon HPLC, Immeuble Minnesota, Eragny Parc, BP 56, 95610 Eragny-sur-Oise. Tél. : (1) 34.32.51.21. Fax : (1) 34.32.51.01.**

PIÈCES DE POMPES SUBMERSIBLES EN POLYURÉTHANE

Grâce à des pièces en Baydur GS, système de polyuréthane de Bayer, les pompes submersibles pour eaux résiduaires de la société Wilo GmbH, à Dortmund (Allemagne) sont jusqu'à 60 % plus légères que leurs homologues en fonte.



Les autres avantages du Baydur GS seraient sa bonne résistance à la corrosion et aux produits chimiques, ainsi que sa résistance à l'usure.

- **Bayer AG, Konzernzentrale Öffentlichkeitsarbeit, D-51368 Leverkusen, Allemagne. Tél. : +49 (214) 30 1. Fax : +49 (214) 30 89 23.**

LE POLYPROPYLÈNE ELTEX P : NOUVEAUX DÉVELOPPEMENTS

• *Résines polypropylènes à haut indice d'isotacticité (HIPP)*

Solvay met sur le marché une nouvelle famille de résines polypropylènes à indice d'isotacticité élevé.

Deux types de résines HIPP sont maintenant disponibles : des copolymères blocs, développés prioritairement pour la mise en œuvre par injection, et des homopolymères qui peuvent être utilisés en extrusion-thermoformage ainsi que pour des applications injection.

• *Résines pour films bi-orientés (BOPP)*

Solvay a développé une nouvelle génération de résines polypropylènes produites par polymérisation en phase gazeuse, pour la fabrication des couches de scellage pour films biorientés coextrudés.

• *Résines PP biorientés pour le marché du corps creux*

Une large gamme de résines polypropylènes à structure et mise en œuvre adaptées a été développée pour les besoins du marché des corps creux ; ces résines sont destinées principalement au procédé d'injection-étirage-soufflage.

• *Résine à transparence améliorée*

Outre les modifications réalisées sur la résine elle-même (copolymères ou terpolymères statistiques "sur mesure"), de nouveaux agents clarifiants ont fait leur apparition ; ils confèrent au polypropylène un aspect, de contact et même à distance, semblable à celui du verre.

• *Résines RTPO (reactor made thermoplastic olefins)*

La plupart des applications de ces RTPO se trouvent dans le secteur automobile (pièces extérieures comme les pare-chocs ou intérieures comme les tableaux de bord), mais les propriétés intéressantes de ces résines leur permettent de trouver d'autres débouchés dans les secteurs des bagages, des récipients alimentaires et même comme matériaux de base pour la fabrication de compounds.

- **Solvay SA, rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 509 61 11.**

SYSTÈMES DE FILTRATION

APSR annonce la disponibilité de trois nouveaux procédés de microfiltration tangentielle. Ces trois systèmes fonctionnent à partir des techniques de séparation par membrane (séparation des macromolécules, des petites particules et concentration des produits).

• MFC (Les modules fibres creuses) possèdent les caractéristiques suivantes :
- fibres en polysulfone,
- diamètres des fibres de 0,5 à 2,7 mm,
- surface membranaire de 0,05 à 12,3 m^2,
- modules en PVC de 1" à 5".

• MS (les modules spiralés) dont les caractéristiques sont les suivantes :
- surface membranaire de 0,2 à 6,4 m^2,
- longueur des modules allant de 400 à 1 100 mm.

• MT (les modules tibulaires) dont les caractéristiques sont les suivantes :
- surface membranaire de 0,05 à 2,2 m^2,
- longueur des modules allant de 500 à 3 000 mm,
- diamètre de 1/2" et 1".

- **Aqua Pur System, 15, rue Barodet, 69004 Lyon. Tél. : 72.00.88.95. Fax : 78.29.33.80.**

EXPANSION DE LA PRODUCTION DE TERATHANE

La société DuPont a annoncé qu'une augmentation de la capacité qui devrait intervenir d'ici peu à son usine de Dordrecht, aux Pays-Bas, ferait passer sa capacité de production européenne de PTMEG à 40 000 tonnes.

Le PTMEG, polytétraméthylène-éther-glycol, commercialisé sour la marque de Terathane, est un produit intermédiaire des poly-

uréthanes à hautes performances exigeant une amélioration de propriétés telles que la résilience, la résistance à l'abrasion et à l'hydrolyse, la souplesse à basses températures et la résistance aux attaques microbiennes.

DuPont a d'ores déjà annoncé des extensions supplémentaires de la capacité de production de PTMEG de l'ordre de 60 000 tonnes dans les trois années à venir. Ces capacités accrues seront disponibles lorsque les nouvelles installations à LaPorte, au Texas (1er trimestre 1997) et Ulsan en Corée (4e trimestre 1998) seront opérationnelles.

- **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 : +42 (22) 717 60 77.**

COUSSINETS DE MOTEURS EN HNBR

Les coussinets élastiques de moteurs en Therban XN 535 C, caoutchouc nitrile hydrogéné (HBNR) de Bayer, amortissent les vibrations et oscillations dans des conditions de températures extrêmes. Le matériau conserverait ses propriétés aussi bien à des températures de -40 °C qui peuvent régner sous le capot au démarrage qu'à des températures de 140 °C lors de longs trajets à grande vitesse.

- **Bayer AG, Konzernzentrale Öffentlichkeitsarbeit, D-51368 Leverkusen, Tél. : +49 (214) 30 1. Fax : +49 (214) 30 89 23.**

PIÈCES POUR ROBOTS DE SOUDAGE EN NITRURE DE SILICIUM

La filiale Bayer CFI GmbH & Co. KG, Rödental (Allemagne), fabrique avec du nitrure de silicium des pièces pour robots de soudage dont la dureté et la résistance sont élevées.

Contrairement aux fixations en métal, le matériau céramique, en tant qu'isolant électrique, ne nécessite aucun revêtement supplémentaire en matière plastique. De plus, les projections de soudure n'adhèrent pas à ce matériau résistant à la corrosion. Les pièces en nitrure de silicium résistent à l'abrasion ainsi qu'aux températures élevées et ne se déforment pas en raison de leur faible dilatation thermique.

- **Bayer AG, Konzernzentrale Öffentlichkeitsarbeit, D-51368 Leverkusen, Tél. : +49 (214) 30 1. Fax : +49 (214) 30 89 23.**

Sécurité

CONTROLE DE LA QUALITÉ DES EAUX SOUTERRAINES

Selon la loi sur la protection de l'environnement, en vigueur depuis le 1er mai 1994, les exploitants de décharge doivent s'assurer que toute contamination est circonscrite. Cette loi stipule que, sur chaque site de décharge, il faut prévoir, au minimum, trois trous de sondages des eaux souterraines.

Le système de contrôle de la qualité de l'eau, modèle WP803 proposé par la société Solomat avec sa sonde 803PS permet de mesurer en simultané les paramètres physico-chimiques afin d'identifier la pollution des terrains et cours d'eau environnants : la profondeur, la température, le pH, la conductivité, les ions ammonium et chlorures. La sonde peut également mesurer l'oxygène dissous et la turbidité/TSS. Elle est immergeable jusqu'à des profondeurs de 100 mètres.

Le système intégré d'enregistrement de données est programmable par PC ou à partir du clavier de l'appareil.

- **Charles de Goys, Neotronics-Solomat, 16, rue Jacques Tati, BP 187, 91006 Evry Cedex. Tél. : (1) 69.36.05.50. Fax : (1) 60.77.93.73.**

DÉTECTION DE GAZ

Surveillance de la qualité de l'air ambiant pour le suivi de l'exposition des personnes ou des locaux au gaz toxiques et explosibles, ainsi que la déficience ou l'excès en oxygène.

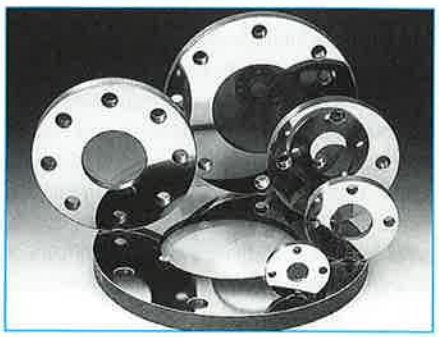
Le Multiwarn II est un détecteur de gaz pouvant mesurer de 1 à 5 gaz en combinant :

- 1 capteur infrarouge (CO_2, CH_4, LIE),
- 1 capteur Ex (gaz et vapeurs inflammables),
- 3 capteurs électrochimiques (O_2, Tox)
- 1 gamme de 15 capteurs électrochimiques permettant de mesurer 35 gaz.

Le Multiwarn II est également équipé d'une pompe interne, d'un système d'enregistrement des données et d'une connexion PC.

- **Draeger Industrie, 3c, route de la Fédération, BP 141, 67025 Strasbourg. Tél. : 88.40.76.76. Fax : 88.40.76.67.**

HUBLOTS METAGLAS



Contrairement aux hublots traditionnels conçus en verre trempé, les hublots Metaglas sont dotés d'un verre haute sécurité, capable de résister à des pressions allant - dans certaines conditions - jusqu'à 800 bar, sans risque d'éclatement ou de fuite. Leur solidité tient à un procédé de fabrication exclusif, basé sur la fusion moléculaire du verre et de l'acier.

Les hublots Metaglas répondent aux exigences sévères des produits aseptiques (cosmétiques, pharmaceutiques, agro-alimentaires, etc.). Ils trouvent généralement leur application dès lors qu'il s'agit de préserver la sécurité de l'opérateur ou d'éviter toute pollution accidentelle de la cave.

- **Distribution exclusive en France par Gallet Equipements Industriels, ZI, Saint-Eloi, 57320 Bouzonville.**

FICHES DE DONNÉES DE SÉCURITÉ (FDS)

Le groupe Ecritel a mis au point le système Quick-FDS : serveur Minitel-Fax et Vocal/Fax de fiches de données de sécurité.

Développé à l'origine avec la Chambre Syndicale du Commerce Chimique, pour les besoins des distribueurs de produits chimiques, Quick-FDS permet aux clients des sociétés abonnées de consulter par Minitel, et d'obtenir immédiatement par Fax, les FDS qui les intéressent ; il leur suffit pour cela de saisir par Minitel leur numéro de télécopieur.

Toutes les consultations et envois de Fax sont tracés et archivés, et les utilisateurs ont la possibilité de mettre certains produits en "veille sécurité" afin d'être prévenus automatiquement par Fax de toute mise à jour significative sur la fiche.

- **Michel Abadie, CMT, groupe Ecritel, 105, rue Jules Guesdes, 92300 Levallois Perret. Tél. : (1) 47.39.15.03. Fax : (1) 47.39.19.83.**

DISQUE DE RUPTURE

Convenant particulièrement aux soupapes de sécurité, le disque de rupture Multi-Guard répond particulièrement aux demandes de l'industrie pétrochimique et de procédés pour combattre avec efficacité les émissions volatiles dues aux fuites des soupapes de sécurité.

Quand il est monté avec une soupape de sûreté, le Multi-Guard permettrait d'empêcher les fuites pouvant provenir de la soupape évitant ainsi une perte coûteuse du produit. Tout en fournissant une augmentation de la protection contre la surpression, il protège la soupape de la corrosion, prévient du mauvais fonctionnement dû à un trop plein de produit et simplifie ainsi l'entretien de la soupape.

Enfin, étant un disque chargé par compression, le Multi-Guard offrirait une exceptionnelle résistance à la fatigue dans n'importe quelles conditions de service.

- **Michel Boire, Elfab France SA, Locasud ZI, 7, rue de l'Étain, 77546 Savigny-Le Temple Cedex. Tél. : (1) 60.63.29.90. Fax : (1) 60.63.69.35.**

LES ISOLANTS PLASTIQUES ALVÉOLAIRES RIGIDES DANS LA CONSTRUCTION ET LE RISQUE INCENDIE

La Fédération Parisienne du Bâtiment, le SPMP (Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques), le SNPA (Syndicat National des Plastiques Alvéolaires), le SNPPA (Syndicat National du Profilage des Produits Plats en Acier) et le SNI (Syndicat National de l'Isolation) ont présenté la brochure intitulée "L'utilisation des isolants plastiques alvéolaires rigides dans la construction et le risque incendie".

Fruit de plus d'une année de travail et de concertation entre les 4 syndicats, cette brochure, d'une quinzaine de pages se veut guide pratique et accessible pour répondre aux questions sur les plastiques alvéolaires rigides et le risque incendie.

Elle fait le point sur une réglementation complexe et apporte une réponse à toutes les questions sur le comportement au feu des plastiques alvéolaires rigides.

Cette brochure, éditée à 21 000 exemplaires, sera distribuée aux services techniques des mairies, des armées, aux DRIRE, DDE, compagnies d'assurance, bureaux de contrôle, importantes entreprises, services incendies, associations, DRE-CTE, et l'enseignement supérieur.

- **SNI, 10 rue du Débarcadère, 75852 Paris Cedex 17. Tél. : (1) 40.55.13.70. Fax : (1) 40.55.13.69.**

LES FUMÉES D'INCENDIE

Les fumées sont à l'origine d'un décès sur deux au cours des incendies.

Le Centre National de Prévention et de Protection (CNPP) a produit deux nouveaux audiovisuels pour sensibiliser les personnels d'entreprise à cette question.

• "*Des fumées et des hommes*" : De quoi sont composées les fumées, comment réagit le corps humain dans les fumées, les bons réflexes à acquérir, les dispositifs de sécurité, etc.

• "*Tout sur les fumées*" : les risques toxiques, les différents toxiques contenus dans les fumées, leurs effets sur le corps humain, le système de désenfumage, etc.

Des fumées et des hommes : 10 min, vidéo VHS : 2 000 F HT.

Tout sur les fumées : 8 min, vidéo VHS : 2 000 F HT.

- **La Médiathèque du Risque, Sophie Roussel. Tél. : (1) 44.50.57.66. Service commercial : Sébastien Samueli. Tél. : (1) 44.50.57.72.**

CUVES STÉRILES

Stawag Biotech SA propose des cuves stériles en acier spécial, lesquelles servent de récipient d'inoculation, de mélange, collecteur, d'échantillonnage, de transvasement, de transport et de stockage. Leur domaine d'emploi se situe spécialement en processus stériles en production et en recherche chimique, pharmaceutique et microbiologique. L'offre comprend des récipients avec ou sans intervention de mélangeur magnétique et pour une quantité de remplissage de 7 jusqu'à 100 litres, ainsi que des versions spéciales pouvant aller jusqu'à 330 litres.

- **Stawag Biotech AG, Wagistrasse 13, CH-8952 Schlieren, Suisse. Tél. : +41 (1) 730 44 34. Fax : +41 (1) 730 46 28.**

LUNETTES DE PROTECTION

Les nouvelles lunettes Nassau Plus de Cabot Safety bénéficient d'une technologie de revêtement sophistiquée : le nouveau revêtement original DX est anti-brouillard, antirayures, anti UV, antistatique et résistant aux produits chimiques.

Des branches entièrement extensibles dont les extrémités peuvent être façonnées ont été incorporées aux lunettes pour un confort et un maintien maximal ; leur protège-arcade intégré offre une protection accrue au porteur, ainsi qu'aux verrex lorsque les lunettes ne sont pas utilisées.

- **EAR Sarl, 5 bis, rue du Petit Robinson, 78353 Jouy-en -Josas. Tél. : (1) 34.65.30.57. Fax : (1) 39.46.14.81.**

SÉCURITÉ POUR VÉHICULES PRIORITAIRES

Chaque fois qu'un pneu à plat risque de représenter un danger, un insert élastomère thermoplastique technique "Hytrel" de DuPont assure la sécurité requise. Un véhicule doté de cet insert CRF (composite run-flat) pourrait parcourir au minimum 48 km avec un ou plusieurs pneus à plat.

Il se fixe à l'intérieur d'un pneu sans chambre à air traditionnel monté sur une roue à jante creuse. Il se compose de deux éléments semi-circulaires vissés, moulés par injection à partir d'un "compound" exclusif dont le principal composant est l'Hytrel.

- **Du Pont de Nemours France SA, 137, rue de l'Université, 75334 Paris Cedex 07. Tél. : (1) 45.50.65.50. Fax : (1) 47.53.65/66.**

La protection de l'environnement

Fred Aftalion
Éditions France Empire, 1995

L'auteur a publié, en 1988, une *Histoire de la chimie* (Éd. Masson) devenue un excellent instrument de travail et un ouvrage de référence pour tous ceux qu'intéresse l'évolution de notre discipline, notamment au plan industriel. Le succès de l'*Histoire de la chimie*, traduit en anglais, véritable bible de la profession, atteste de la compétence et du sérieux de l'auteur.

C'est à un sujet d'actualité que s'intéresse F. Aftalion dans la *Protection de l'environnement* et il nous livre une revue détaillée et critique des «prévisions concernant l'avenir de notre planète menacée (selon les augures) par l'effet de serre, la raréfaction de la couche d'ozone troposphériques, l'épuisement des ressources naturelles, la surpopulation... sans parler bien sur des problèmes généraux de pollution (air, eau, sol...), des méfaits causés par les produits chimiques (et la chimie en général), des problèmes liés à la production et à l'emploi de l'énergie, la gestion des déchets... le foisonnement des réglementations...».

Après une analyse documentée, vigoureuse et qui ne doit rien à la «langue de bois», l'auteur nous propose un bilan très nuancé. Certes, il faut lutter en particulier contre la pollution, mais «l'allocation de ressources qui lui est consacrée est aberrante sans qu'aucun bilan sérieux des dépenses engagées n'ait été fait», de même pour l'accroisement vertigineux en nombre et sévérité des règlements. F. Aftalion nous dit que le réveil risque d'être douloureux.

Au passage, il rappelle que, dans les années 1970, c'était le retour à l'ère glaciaire qui était de mode et Nigel Caloro (ancien éditeur du *New Scientist*) écrivait en 1975 : «La menace d'une nouvelle ère glaciaire se situe au même niveau que la guerre nucléaire comme cause probable de mort et de misère pour l'humanité»!! A la même époque, le «Club de Rome» prédisait à échéance de 20 ans un collapse de l'humanité dû à la convergence de l'épuisement des ressources énergétiques et minières, la surpopulation et la pollution.

La «chimiophobie» qui s'est beaucoup étendue depuis une quinzaine d'années, et dont F. Aftalion donne des exemples saisissants, doit donc être largement tempérée et nos institutions ont sans aucun doute un rôle à jouer.

En résumé, F. Aftalion nous propose un ouvrage dense, très intéressant et qui reste facile à lire même s'il est «engagé», mais peut-on rester neutre alors que l'information qui est reine reste si attirée par le «catastrophisme» et que notre discipline si fréquemment sur la sellette doit recevoir une présentation plus complète et objective tant dans les établissements d'enseignement qu'en ce qui concerne l'opinion publique et les décideurs.

J.-B. Donnet

A Scientific Correspondence during the Chemical Revolution : Louis-Bernard Guyton de Morveau and Robert Kirwan (1782-1802)

E. Grison, M. Goupil, P. Bret
Broché, 257 p.
Berkeley, Office for History of Science and Technology, University of California, 1994

Au XVIIIe siècle, un bon reflet du climat intellectuel dans lequel se développe la chimie est fourni par la correspondance entre Kirwan et Guyton de Morveau que E. Grison, M. Goupil et P. Bret viennent de nous offrir. De 1782 à 1788, les deux amis eurent un échange régulier de lettres qui constituent une véritable gazette européenne de la chimie. Les sujets abordés sont multiples, les auteurs ont des idées sur tout et tous signalent les informations et nous révèlent les filets de ce réseau de correspondance et de relations qu'ils entretenaient dans toute l'Europe. Au fil de la lecture, le lecteur prend conscience du rôle grandissant tenu par la chimie dans la communauté scientifique de l'époque, par la richesse des phénomènes observés, par les nombreuses découvertes de corps nouveaux, par les idées véhiculées soumises à la critique internationale tant de la part des phlogisticiens que des antiphlogisticiens. On y apprendra beaucoup sur Bergman, Scheele et Priestley pour ne citer que les plus grands chimistes. L'information circule rapidement ; l'Europe scientifique semble ne pas avoir de frontières.

Kirwan et Guyton ont correspondu régulièrement durant les années (1782-1788) qui comptent parmi les plus décisives pour l'élaboration de la nouvelle chimie. Au XVIIIe siècle, pendant que, en France, Lavoisier explore de nouvelles voies, ailleurs aussi on est en recherche. Les interprétations que Lavoisier et son équipe donnent de telle ou telle réaction chimique sont âprement discutées, critiquées, après avoir été refaites de nombreuses fois.

En 1787, paraît à Londres l'*Essai sur le phlogistique* dans lequel Kirwan donne une réponse directe aux attaques de Lavoisier. Dès 1785, Kirwan a bien saisi l'enjeu de l'attaque du phlogistique : «si nous accordons la décomposition (de l'eau) nous aurons de la peine à soutenir le phlogistique (1er mai). Il souligne aussi le problème que pose la composition de l'acide marin (4-11-1788). La correspondance entre Guyton et Kirwan, grands amis, fait état des arguments développés par le chimiste irlandais pour contrer les propositions lavoisiennes.

La traduction de l'*Essai* est entreprise toute de suite par Madame Lavoisier. La réception de cette traduction marque un tournant dans la marche vers le succès de la nouvelle chimie. En janvier 1788, des commissaires sont nommés pour examiner l'ouvrage augmenté des notes des chimistes français (Lavoisier, Fourcroy, Monge et Berthollet). Ces notes réfutent point par point les propriétés du phlogistique selon Kirwan. Malgré le mécontentement de ce dernier, ces notes sont traduites et intégrées à une seconde édition anglaise. Kirwan, à son tour, ajoute des réponses à ces notes dont Adet fait paraître un compte rendu dans les *Annales de chimie* en 1789. Finalement ce sont des expériences de Priestley qui le conduisent à adopter la nouvelle chimie. Kirwan se range aux arguments des antiphlogisticiens en mai 1791 tout en critiquant la théorie des acides de Lavoisier.

Le savant irlandais considérait la nouvelle nomenclature comme «intraduisible, révoltante, systématique et inintelligible...» (26-07-1788). Mais une lettre de 31 juillet 1802 souligne la victoire de la nouvelle chimie : «votre nouvelle nomenclature est la seule que nos jeunes chimistes entendent, et ils négligent les excellents écrits qui parurent avant son adoption».

Les auteurs de cette édition ont abondamment annoté le texte des lettres. La bibliographie est impressionnante. L'index par matière fait de cet ouvrage une mine de renseignements facile à consulter. La longue introduction situe la vie et l'œuvre de chacun des deux savants et place l'affaire du phlogistique au premier plan. On ne peut que recommander la lecture de cet ouvrage.

Danielle Fauque

LIVRES PARUS

Comprehensive Supramolecular Chemistry
11 volumes.
Prix de souscription chez Elsevier, jusqu'au 30 juin 1996 : 1990 £ (après : 2 700 £)
Pergamon, 1996.

Visualizing Chemistry : Investigations for Teachers
par J.B. Ealy, J.L. Ealy
Broché, 434 p., 24,95 $
American Chemical Society, 1995.

Adhésion

Demande d'adhésion à la SFC

Nom _____ Prénom _____

Adresse _____

Code postal _____ Ville _____

☐ Merci de me faire parvenir un bulletin d'adhésion à la Société Française de Chimie.

À _____ le _____

Signature

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,

Bulletin

d'abonnement

L'Actualité Chimique

Tarifs 1995 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 1995

☐ 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

Sfc info
Octobre-Novembre 1995
Lettre d'information destinée aux Membres de la Société française de Chimie
Supplément à L'ACTUALITÉ CHIMIQUE N° 6 • 1995
Dunod Éditeur

Activités de la Société Française de Chimie

GRANDS PRIX

LE GRAND PRIX SFC/SCI DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Le Grand Prix 1995 commun de la Société Française de Chimie et de la Société de Chimie Industrielle a été attribué à Serge Ratton (directeur du département Développement des nouveaux produits du secteur Chimie de Rhône-Poulenc).

Serge Ratton est agé de 47 ans. Il a commencé sa carrière en 1962 à Décines comme aide de laboratoire. Après un BTS, un DEST (en 1972, au CNAM), il a obtenu un diplôme d'ingénieur (CNAM) en option chimie industrielle en 1974, et est entré comme ingénieur de recherche à Saint-Fons.

Au cours de sa carrière, il est parvenu à améliorer de multiples synthèses industrielles.

D'un montant de 20 000 F, le Grand prix SFC/SCI de chimie industrielle est destiné à récompenser un chercheur de l'industrie qui s'est particulièrement signalé au cours de sa carrière par l'importance de sa contribution au succès des recherches menées dans son entreprise.

CONFÉRENCES

CONFÉRENCES V. GRIGNARD-G. WITTIG

Le professeur K.H. Dötz (Institut de Chimie Organique et Biochimie de l'université de Bonn, Allemagne), lauréat du Prix Grignard-Wittig, effectue un cycle de conférences dans les universités suivantes :

– Lundi 27 novembre 1995, à 16 h : université Claude Bernard Lyon I, bâtiment Condorcet (Relations internationales).

– Mercredi 29 novembre 1995, à 11 h : conférence (ENS, ENSCP, ESPCI, Institut Curie) à l'ENS, 24, rue Lhomond, Paris 5e.

– Vendredi 1er décembre 1995, à 10 h 30 : université de Dijon.

– Lundi 4 mars 1996, à 10 h 30 : université de Rennes I.

Titre de la conférence présentée par le professeur Dötz : *Carbene complexes in stereoselective template reactions.*

- **Renseignements : Professeur J.-P. Genet, ENSCP, Laboratoire de synthèse organique, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231, Paris Cedex 05. Tél. : (1) 43.26.99.58/44.27.67.43. Fax : (1) 44.07.10.62.**

DIVISION Chimie organique

JOURNÉE DE LA DIVISION

Paris, 5 décembre 1995

Cette journée se déroulera au ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (entrée : 25, rue de la Montagne-Sainte-Geneviève, 75005 Paris).

– 9 h 30, A. Tartar (Institut Pasteur, Lille) : *Synthèse combinatoire et diversité moléculaire.*

– 10 h 30, J.-C. Plaquevent (Ircof, Rouen) : *Synthèse énantiosélective de 1,3-dioxanes chiraux.*

– 11 h 15, pause.

– 11 h 45, A. Etchevaren (université de Madrid) : *Palladium-catalyzed arylation and cyclisation processes : synthetic and mechanistic aspects.*

– 14 h 30, A. Solladié-Cavallo (EHICS Strasbourg) : *Synthèse énantio- et diastéréosélective de composés bioactifs. Rôle des agrégats et de la nature du cation.*

– 15 h 15, A. Blanc (Société Française Hoechst, lauréat du prix de la division réservé à un industriel) : *Quelques facettes originales de la chimie du glyoxal.*

– 16 h 00, pause.

– 16 h 30, conférence «Rhône-Poulenc-Rorer-SFC» : Prof. H. Yamamoto (université de Nagoya, Japon) : *Designer Lewis acids for asymmetric synthesis.*

En raison de la mise en place du plan Vigipirate, un contrôle strict sera effectué à l'entrée du ministère :

– une inscription est nécessaire,

– la carte d'adhérent SFC sera exigée à l'entrée.

- **Renseignements : C. Greck, ENSCP, Laboratoire de synthèse organique, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.67.42. Fax : (1) 44.07.10.62.**

La SFC à Interchimie

Nous vous rappelons qu'Interchimie se tiendra du 4 au 7 décembre 1995 au Parc d'Exposition de Paris Nord-Villepinte.

La SFC et la SCI organisent trois colloques sur :

– la caractérisation des poudres,

– l'analyse chimique et biologique dans le cycle de l'eau,

– l'automatisation de laboratoire.

En outre, la SFC aura un stand sur le secteur réservé aux associations ; y seront présentées les activités et les publications de la SFC.

Trois permanences seront organisées à destination des jeunes :

– par l'Association Bernard Gregory,

– par les Clubs de Jeunes de la SFC,

– par l'université Paris VI,

afin de leur fournir des informations sur les activités et les métiers.

CONFÉRENCES 1995 SFC-RHONE-POULENC-RORER : HISASHI YAMAMOTO

Grâce au soutien financier de la société Rhône-Poulenc-Rorer, le professeur H. Yamamoto (Nagoya University, Japon) présentera les conférences suivantes :

• Conférence 1 : *Designer Lewis acids for asymmetric synthesis.*

• Conférence 2 : *Main group organometallics in selective organic synthesis.*

– Lundi 4 décembre, à 14 h : conférence 2, université de Poitiers, amphithéâtre B, Faculté des sciences, 86022 Poitiers.

– Mardi 5 décembre, à 16 h 30 : conférence 1, dans le cadre de la Journée de la division Chimie organique, ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche (25, rue de la Montagne Sainte-Geneviève, 75005 Paris).

– Jeudi 7 décembre, à 16 h : conférence 2, université Claude Bernard, Lyon, amphithéâtre de la délégation Rhône-Alpes du CNRS, 2, rue Albert Einstein, 69622 Villeurbanne.

– Vendredi 8 décembre, à 14 h : conférence 2, université de Bordeaux I, amphithéâtre Kastler, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence.

- **Renseignements : C. Greck, ENSCP, Laboratoire de synthèse organique, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 44.27.67.42. Fax : (1) 44.07.10.62.**

Prix Atochem-Raymond Berr

Le prix Atochem-Raymond Berr 1995 a été attribué à Pierre Braunstein.

Après avoir soutenu sa thèse de docteur-ingénieur dans laquelle sont décrits les premiers exemples de liaisons chimiques directes entre le palladium et les métaux de transition, et après deux séjour à l'étranger (Northwestern University, États-Unis, et à Munich dans le laboratoire du professeur Fischer), il travaille sur la synthèse de nouvelles molécules hétéropolymétalliques, puis sur la chimie des complexes de phosphines fonctionnelles. Son groupe produit de nouvelles molécules à liaison métal-métal conduisant à des précurseurs moléculaires originaux de catalyseurs hétérogènes d'une nouvelle génération, travaux menés en collaboration avec Atochem.

Pierre Braunstein est actuellement directeur de recherche au Laboratoire de chimie de coordination du CNRS à Strasbourg. Spécialiste de synthèses chimiques et de la création de molécules artificielles, il a également effectué l'étude des propriétés de ces molécules, sur le plan de la catalyse et sur celui de la mise en évidence de réactivités nouvelles et inattendues.

JOURNÉES DE CHIMIE ORGANIQUE

JCO 95, Palaiseau, 12-15 septembre 1995

C'est un programme très dense avec 16 conférences plénières, 40 communications orales et 360 affiches, que quelque 900 congressistes ont suivi avec assiduité. La division Chimie organique a été particulièrement satisfaite d'enregistrer la participation d'un grand nombre de doctorants, résultat d'une politique délibérée de droits d'entrée modestes pour les jeunes et les membres de la SFC. Une des quatre journées était dédiée à Louis Pasteur, dont on célèbre, en 1995, le centième anniversaire de la disparition, avec un programme choisi autour des préoccupations chimiques du savant.

La tenue de la manifestation a été l'occasion donnée à Marc Julia, président de la SFC, de remettre solennellement la médaille Lavoisier à Sir Derek Barton et le prix Le Bel à Jean-Claude Jacquesy (université de Poitiers) avant que Jean-Pierre Genet, président de la division Chimie organique, n'en fasse de même pour le prix de la division Chimie organique attribué à Denis Sinou (université de Lyon).

NDLR : Un compte rendu plus détaillé de ces Journées est publié dans le numéro d'octobre-novembre 1995 de *L'Actualité Chimique*, p. 31.

DIVISION Chimie de coordination

JOURNÉES DE LA DIVISION

Versailles, 13-14 décembre 1995

Les Journées de la division Chimie de coordination - initialement prévues les 14 et 15 décembre 1995 - auront lieu les 13 et 14 décembre en raison de la réunion des directeurs de laboratoires de chimie qui se tiendra le 15 décembre 1995.

Sept conférences plénières sont prévues lors de ces journées ainsi que des communications «flash» (cinq minutes et trois transparents) et des séances de posters.

Les propositions de communications et posters sont à adresser à Francis Secheresse, université de Versailles-Saint-Quentin, LECSI, bât. Lavoisier, 45, avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex.

- **Renseignements : R. Guilard, Université de Bourgogne, Laboratoire d'ingénierie moléculaire pour la séparation et les applications des gaz, LIMSAG (UMR 9953), Faculté des sciences Gabriel, 6, bd Gabriel, 21100 Dijon. Tél. : 80.39.61.11. Fax : 80.39.61.17.**

SECTION Normandie (Basse) - Sarthe

SÉMINAIRES DE CHIMIE ORGANIQUE

Caen, décembre 1995

Ces réunions sont organisées par le Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique et l'École doctorale chimie-biologie (ISMRA et université de Caen).

Elles ont lieu dans la salle A 222 de l'ISMRA, à 11 h (sauf précision contraire).

– 1 décembre, Dr Robert Lett, unité mixte CNRS, Roussel Uclaf, Romainville : *Synthèse totale stéréospécifique de la Monocilline I et du Monorden (ou Radicicol).*

– 7 décembre (à 16 h), Prof. Marian Mikolajczyk, Académie des sciences, Lodz (Pologne) : *Applications of phosphorus and sulfur compounds in organics synthesis.*

– 8 décembre, Dr Marc Larchevêque, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris : *Nouvelles méthodes de synthèse d'acides aminés fonctionnalisés.*

- **Renseignements : Patrick Metzner, ISMRA, 6, bd du Maréchal Juin, 14050 Caen. Tél. : 31.45.28.85. Fax : 31.45.28.77. Ou : Marie-Claire Lasne. Tél. : 31.45.28.92.**

SECTION Poitou - Charentes - Limousin Touraine

RÉUNION DE LA SECTION : CHIMIE ET INTERFACES

Tours, 1er décembre 1995

Au programme les conférenciers suivants : P. Letellier (Paris), J. Barbier (Poitiers), R. Coudert (Tours), Lefort des Ylouzes (Tours), J.-P. Bonnet (Limoges), H. Van Damme (Orléans), M. Baudu (Limoges), L. Vivier (Poitiers), I. Vitian (Blois), B. Carre (Tours).

La section régionale tiendra son assemblée générale au cours de cette réunion.

- **Renseignements : Jean Jarrige, Faculté des sciences, Laboratoire de céramiques nouvelles, 123, av. A. Thomas, 87060 Limoges Cedex. Tél. : 55.45.75.53. Fax : 55.45.75.86.**

SECTION Alsace-Mulhouse

CHANGEMENT D'ADRESSE

Veuillez noter le changement d'adresse du président de la section régionale Alsace-Mulhouse dans l'organigramme de la SFC (*SFC Info*, août-septembre 1995, p. I) :

Dumas Philippe (président)

- **Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI), 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex. Tél. : 89.60.87.97. Fax : 89.60.87.99.**

SECTION Normandie (Haute)

JOURNÉE JEUNES CHERCHEURS

Rouen, 29 novembre 1995

- **Renseignements : Gérard Plé, Faculté des sciences, Ircof, URA 464, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex. Tél. : 35.14.66.70.Fax : 35.14.66.70.**

BSCF

PRIX DU MEILLEUR ARTICLE

Le comité scientifique du *Bulletin de la Société Chimique de France* (*BSCF*) a attribué le prix du meilleur article publié en 1994 au professeur Henri Kagan du Laboratoire de synthèse asymétrique à l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay.

Le mémoire récompensé est intitulé : «*Tandem asymmetric syntheses from achiral precursors. Asymmetric homogeneous reduction of bisdehydrodipeptides*», par Sana El Baba, Karina Sartor, Jean-Claude Poulin, Henri B. Kagan (n° 5, p. 525-533).

RECHERCHE BSCF

Pour compléter sa collection du *Bulletin de la Société Chimique de France*, un adhérent recherche les numéros suivants : 1956 (l'année entière), 1967 (n° 1, 8 et 10), 1968 (n° 1, avec index) et 1973 (n°1, avec index).

Pour toutes propositions contacter M. René Jung, chez M. et Mme H. Englebert, 74, route de Colmar, 68920 Wintzenheim.

PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les plis cachetés suivants *(droits de garde 80 F par pli cacheté déposé)* :

– Le 17 juillet 1995, de Rhône-Poulenc Aramides et Kermel (L95035) sous le numéro 295.

– Le 21 août 1995, de J. C. Castaing et A. Pouchelon de Rhône-Poulenc Chimie, sous le n° 296.

– Le 15 septembre 1995, de F. Bodar-Houillon et A. Marsura, sous le n° 297.

– Le 28 septembre 1995, de A.Al-Omar, L. de Robertie, J. Collomb, A. Marsura, C. Finance, sous le n° 298.

– Le 2 octobre 1995, de G. Sibaud et J.M. Scarabelle (L95049), sous le n° 299.

– Le 6 octobre 1995, de C. Boule, P. Leriche, P. Hudhomme, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, sous le n° 300.

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

SOMMAIRE OCTOBRE-NOVEMBRE 1995

Éditorial

Un regard vers l'avenir, par G. Montel

Industrie

- Le PVC, par F. Sevenster
- Le Sunprène et les Nakan-S, par C. Maldeme
- La poudre Drysol dans le secteur automobile, par G. Simonnet
- Récents développements dans le procédé de polymérisation en masse du PVC, par P. Jentet
- Tissus techniques pour structures textiles, par A. Helouis

Recherche

- Les α-cyanoacrylates : propriétés et utilisations, par V. Sailhan, L. Giral, C. Montginoul, F. Schué
- Les Journées de chimie organique, JCO, Palaiseau, 12-15 septembre 1995, par M. Pereyre
- La Conférence européenne sur la chimie de l'état solide, Montpellier, 4-7 septembre 1995, par J. Rouxel

Enseignement

- Adaptation de la formation des ingénieurs au marché de l'emploi.

– Pour une amélioration de l'orientation des élèves des lycées vers des carrières industrielles, par G. Montel

- Adaptation de la formation des ingénieurs au marché de l'emploi. Rapport original de la première table ronde de la Rencontre européenne de la Commission des titres d'ingénieur

- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie : Techniques générales de laboratoire : extraction

– Coefficient de partage entre l'eau et le butan-1-ol (protocole et manipulation)

– Extraction sélective (protocole et manipulation)

- La Commission EIP-France. Partenariat éducation-industrie chimique
- Les Journées de l'innovation et de la recherche en enseignement de la chimie, 12e Jirec, Strasbourg, 31 mai-2 juin 1995 : Quelques observations sur la mise en œuvre des nouveaux programmes de chimie du secondaire et de l'enseignement de la chimie en Deug, par G. Montel

Fiche catalyse n° 37

- Résonance paramagnétique électronique. Application à la catalyse hétérogène et à la chimie des surfaces

Histoire de la chimie

- Stanislas Cannizzaro (1826-1910). La passion d'enseigner au service de la chimie, par M. Scheidecker-Chevallier
- Il y a cent ans

Conférences du Pr. Longoni

Lauréat du Prix franco-italien de la Société Française de Chimie, le professeur Longoni sera en France :

– le 8 décembre 1995, à 10 h 30, à Dijon,

– le 12 décembre 1995, à 10 h, à Lyon,

– les 13 et 14 décembre 1995, à Versailles (Journées de chimie de coordination),

– à Strasbourg (date à préciser).

- **Pour tous renseignements : R. Guilard, tél. : 80.39.61.11, fax : 80.39.61.17.**

Nouvelles d'ailleurs

OLYMPIADES

L'ASSOCIATION «OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE»

Devant le succès des Olympiades et le développement des liens entre le milieu industriel de la chimie et le milieu éducatif qui en est résulté, il a été décidé de concrétiser ces liens en créant une association prenant en charge la gestion de ces Olympiades et d'autres opérations poursuivant des objectifs analogues.

Cette association, régie par le loi du 1er juillet 1901, a son siège social à l'Union des Industries Chimiques.

Elle a pour objets :

– D'assurer l'organisation, le bon déroulement et le développement des Olympiades nationales de la chimie, et plus généralement de toute action d'approfondissement et d'extension des relations entre le milieu professionnel des industries chimiques et le milieu éducatif, ainsi que d'orientation scolaire et professionnelle des jeunes vers les métiers de tous niveaux de l'industrie chimique.

– De collecter auprès de l'administration, des organismes intéressés publics et privés, et des entreprises les subventions et les fonds nécessaires au financement de ces actions.

– De coordonner et de fédérer les actions régionales poursuivant les mêmes objectifs, et, en particulier, celles destinées à assurer le fonctionnement des Olympiades régionales de la chimie.

Elle est administrée par un conseil d'administration de dix-neuf membres, dont un représente le Comité National de la Chimie, neuf représentent l'industrie chimique et neuf l'enseignement. La présidence du conseil d'administration est assurée par un des administrateurs représentant l'Union des Industries Chimiques et, la vice-présidence, par le président du comité d'orientation des Olympiades.

Le comité d'orientation se substitue au comité de coordination. Il est constitué de représentants de toutes les parties, même non-membres de l'association, concernées par l'organisation et le fonctionnement des Olympiades, notamment dans leurs aspects pédagogiques.

Il est chargé d'assurer le fonctionnement régulier des Olympiades, dans le cadre général fixé par l'assemblée générale et le conseil d'administration.

Il est présidé par un professeur de l'enseignement supérieur et le président du conseil d'administration en est vice-président. Son secrétariat est assuré par le coordonnateur national des Olympiades.

LES OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE 1996

Le concours national des XIIe Olympiades nationales de la chimie aura lieu à Paris les 27 et 28 mars 1996. Il fera suite à 27 compétitions régionales organisées, comme le concours national, en partenariat entre l'éducation et l'industrie chimique, et qui s'adressent aux élèves de terminales S et STL volontaires pour suivre une préparation adaptée (laboratoire, visites d'usines, conférences...).

Le thème général des épreuves (manipulation de 3 h au laboratoire, questionnaire de culture générale en chimie de 1 h et entretien de 1 h avec un jury) portera cette année sur «*chimie et communication*», au sens de l'échange et des supports de l'information.

La remise solennelle des prix aura lieu à la Maison de la Chimie, le vendredi 29 mars 1996, en fin de matinée, en présence de tous les candidats, du jury et de nombreuses personnalités de l'industrie, de l'administration et de l'éducation.

- **Renseignements : Michel Boyer, Université Pierre et Marie Curie. Tél. : (1) 44.27.58.86. Fax : (1) 44.27.30.39. Coordination : Daniel Ayroles, Union des Industries Chimiques, 14, rue de la République, 92909 Paris-La Défense Cedex. Tél. : (1) 46.53.11.62. Fax : (1) 46.53.11.04.**

UNION EUROPÉENNE

4e PCRD : APPELS A PROPOSITIONS

Cette mise à jour des appels à proposition concerne des programmes du 4e PCRD (Programme cadre de recherche et de développement technologique). Nous publions, ci-après quelques appels à propositions pouvant intéresser nos lecteurs.

Appel à propositions de RDT (recherche et développement technologique) pour le programme biotechnologie

I. Objectifs requérant une concentration de moyens : actions à frais partagés (projets de RDT, projets intégrés, primes préparatoires en vue de la participation de PME à des actions de RDT). Quatre domaines : 1- L'usine cellulaire. 2- Analyse des génomes. 3- Biotechnologie des plantes et des animaux. 4- Communication cellulaire en neurosciences.

II. Objectifs traités par la concertation : actions à frais partagés (projet de RDT, primes préparatoires en vue de la participation de PME à des actions de RDT), actions concertées. Quatre domaines : 5- Immunologie et vaccinologie générique. 6- Biologie structurale. 7- Recherches prénormatives. Biodiversité et acceptabilité sociale. 8- Infrastructures.

II.Objectifs traités au moyen des activités horizontales : Activités de démonstration, Biotechnologie et société, Impacts socio-économiques (par le biais de mesures).

Date limite : 10 janvier 1996

- **Commission des Communautés européennes, DG XII/E-1, bureau des propositions en matière de biotechnologie, rue de la Loi/Wetstraat 200, B-1049, Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 296 22 29. Fax : +32 (2) 299 18 60.**

Programme Joule-thermie

L'appel d'offres de démonstration pour le programme spécifique de recherche et de développement technologique, avec démonstration, dans le domaine de l'énergie non nucléaire, concerne les chapitres suivants : 2- Utilisation rationnelle de l'énergie (URE). 3- Source d'énergie renouvelables (SER). 4- Combustibles fossiles.

Date limite : 1 février 1996.

- **Commission européenne, DG XVII/D, avenue de Tervuren 226, B-1150 Bruxelles. Tél. : +32 (2) 295 74 85. Fax : +32 (2) 295 05 77.**

Stimulation de la formation et de la mobilité des chercheurs dans la Communauté (FMC)

Réseaux de laboratoires des pays différents (2e appel à propositions).

Date de lancement prévue : 15 mars 1996. Date de clôture prévue : 15 juin 1996.

- **Monsieur Kind. Tél. : +32 (2) 295 07 99. Fax : +32 (2) 295 21 36.**

CNRS

ÉLECTIONS AU COMITÉ NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Collège A1	Collège A2	Collège B1	Collège B2	Collège C
Section 15				
Appeh Jacqueline	Domard Alain	Meurer Bernard,	Henon Sylvie	Nanninck Yvette
Franta Emile,	Schultz Jacques	Sykes Cécile	Brunet Monique	Dorthe Lydie
Langevin Dominique	Vairon Jean-Pierre	Lutz Pierre		Millequant Michèle
Section 16				
Bloch Robert	Biran Claude	Geoffroy Philippe	Roze Jean-Claude	Richelme Suzy
Gorrichon Liliane	Chanon Michel	Julliard Michel	Canet Jean-Louis	Mandville Gérard
Gree René	Lablache Combier Alain	Desce Blanchard Mireille		Pellet Michèle
Section 17				
Badiali Jean-Pierre	Lacaze Pierre	Rentien Anne	Jouini Mohamed	Raoult Eugène
Lahmani Françoise	Rayez Jean-Claude	Derouault Jean	Guyot Ghislain	Vialle Jean
Sourisseau Claude	Valeur Bernard	Cosnier Serge		Farcy Jacqueline
Section 18				
Hilaire Lionel	Che Michel	Chopard Claude	Chevreau Thérèse	Schmitt Jean-Louis
Vedrine Jacques	Dixneuf Pierre	Di Renzo Francesco	Legrand Jean-Claude	Deson Jean-Cyril
Deslouis Claude		Coudurier Gisèle		Masson Gérard
Section 19				
Percheron Annick	Tournoux Michel	Simon Patrick	Panczer Gérard	Davy Loïc
Chermant Jean-Louis	Ribes Michel	Gilles Bruno	Peigney Alain	Bessière Michel
Tressaud Alain	Raveau Bernard	Domenges Bernadette		Legros Renée
Section 20				
Albrecht Pierre	Belœil Jean-Claude	Figadère Bruno	Lemaire Marielle	Serne Henri
Guyot Michèle	Jacquesy Jean-Claude	Delmas Agnès	Poncet Joël	Laur Jeanine
Monneret Claude	Levy Jean	Jouenne Thierry		Jeunet André

SCI

UN NOUVEAU DÉLÉGUÉ GÉNÉRAL DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Le conseil d'administration de la SCI, au cours de sa séance du 20 juin 1995, a nommé Georges Mattioda, délégué général de la société, en remplacement de Louis Debiais, à compter du 1er octobre 1995.

La SFC souhaite, à cette occasion, exprimer ses sincères remerciements à Louis Debiais, grâce à qui la SCI s'est associée de plus en plus étroitement à des activités communes aux deux sociétés, concernant, notamment, les Olympiades nationales de la chimie.

La SFC est, heureuse de la nomination de Georges Mattioda, qui exerçait juqu'à présent les fonctions de directeur scientifique à la Société Française Hoechst, et avec qui elle à déjà eu l'occasion d'établir des relations confiantes et fructueuses : elle lui souhaite une parfaite réussite dans ses nouvelles fonctions.

ENS

APPEL À CANDIDATURE

Le département de chimie de l'École Normale Supérieure (Paris) recrutera en septembre 1996 un professeur de chimie.

Le candidat devra assurer un enseignement dans le cadre du magistère de chimie et de la préparation à l'agrégation de chimie. Il contribuera de façon importante au suivi (accueil, études, orientation et débouchés) des étudiants du département. Il animera une équipe de recherche au sein du département. Le profil souhaité pour la recherche est : chimie appliquée à des problèmes d'intérêt biologique, mais des candidatures d'excellence qui ne relèvent pas de cette thèmatique seront également examinées.

Les candidats intéressés doivent envoyer une lettre d'intention dans les meilleurs délais.

• **André Rassat,**
Directeur du Département de Chimie, École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.
Fax : (1) 44.32.38.63.

IUPAC

SPECTROMÉTRIE DE LUMINESCENCE MOLÉCULAIRE PAR EXCITATION LASER

Laser-based molecular spectrometry for chemical analysis luminescence

Les différents processus de luminescence moléculaire ont déjà été définis dans la partie IV de la série intitulée "Spectrométrie de luminescence moléculaire" publiée dans *Pure and Applied Chemistry*. Ce document, noté partie XVI, traite de la luminescence moléculaire par excitation laser. Seuls les processus photochimiques et les techniques liés aux propriétés laser sont discutés.

Les avantages analytiques des techniques laser incluent la possibilité d'avoir une forte intensité, la monochromaticité, la cohérence spatiale et de phase, et la possibilité de distinguer les raies homogènes des bandes inhomogènes. Pour ces raisons, les techniques laser sont devenues de puissants outils pour la spectroscopie de luminescence des états solides à basse température.

Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés, avant le 31 janvier 1996, au : Dr D.S. Moore, Group CST4, MS-J567, Los Alamos, National Laboratory, Los Alamos, New Mexico, 87545 États-Unis.

TERMINOLOGIE DES MEMBRANES ET DES PROCESSUS MEMBRANAIRES

Terminology for membranes and membrane processes

Ce travail consiste à rassembler un premier jeu fondamental de termes applicables aux membranes non biologiques et aux procédés utilisant ces membranes. Les termes incluent le vocabulaire clé utilisé dans la littérature qui correspond aux aspects scientifique, technique et commercial du secteur des membranes. Sont couverts les domaines des membranes polymériques (constituées de polymères synthétiques ou naturels modifiés), céramiques et métalliques ainsi que les procédés qui les utilisent. Un groupe initial de termes a été corrigé ainsi que leurs définitions par des experts internationaux sollicités par correspondance et travaillant dans les secteurs académique, industriel et administratif. Des sollicitations ultérieures pour entrer de nouveaux termes ont été organisées sous forme de présentations d'affiches lors de quatre rencontres internationales. Les termes et les définitions associées qui en résultent constituent un noyau qui va permettre une compréhension uniforme et éliminer l'essentiel des ambiguïtés et confusions qui résultent de la terminologie contradictoire en usage actuellement. Les termes et définitions sélectionnés reflètent la préférence majoritaire de la communauté, sollicitée selon les modalités évoquées plus haut. Pour éviter des divergences irréductibles, les définitions et les descriptions qui impliquent les interprétations de phénomènes ont été réduites. Quelques termes ont été écartés dans les cas où une préférence majoritaire ne se dégageait pas. Cette stratégie a été adoptée, étant entendu que le noyau constitué par les termes courants qui ont l'agrément de la majorité augmentera à mesure que ce domaine évoluera.

Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés, avant le 31 janvier 1996, au : Prof. W.J. Koros, Department of Chemical Engineering, CPE Building, University of Texas at Austin, Austin, Texas, 78712 États-Unis.

- **Toute personne souhaitant contribuer à la critique de ces documents, avant leur parution au titre de "Recommandations définitives", peut obtenir une copie des textes intégraux auprès de : Françoise Rouquerol, Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, 26 rue du 141e RIA, 13331 Marseille Cedex 3.**

Manifestations

SÉMINAIRE BIOCIS

CHATENAY-MALABRY
décembre 1995 –janvier 1996

Ils se tiendront à 10 h 30, dans la salle des thèses du Centre d'Études Pharmaceutiques de Châtenay-Malabry :
– 7 décembre 1995 : Marie-Ange Badet (CNRS, ICSN, Gif) : *Glucosamine-6P-synthase d'E. Coli : étude du mécanisme catalytique.*
– 11 janvier 1996 : Jean-Michel El Hage Chahine (CNRS, Itodys) : *Transport du fer en milieu biologique : interaction du fer avec les transferrines.*

- **Renseignements : Danièle Bonnet-Delpon, Biocis. Tél. : (1) 46.83.57.39. Fax : (1) 46.83.57.40.**

CONFÉRENCES A L'ESCOM

CERGY-PONTOISE
décembre 1995-février 1996

Les conférences ont lieu le mardi, à 10 h 30, à l'Auditorium de l'Institut Polytechnique Saint-Louis.
– 12 décembre 1995, Max Malacria (UPMC, Paris VI) : *Réaction de polycyclisation en cascade.*
– 23 janvier 1996, Henri-Philippe Husson (université Paris V) : *Chiralité et médicaments.*
– 20 février 1996, André Cave (université Paris XI, Châtenay-Malabry) : *Apport des plantes au développement de nouveaux produits biologiquement actifs.*

- **Renseignements : Gérad Cahiez, Escom, 13, bd de l'Hautil, 95092 Cergy Pontoise Cedex. Tél. (1) 30.75.60.24. Fax : (1) 30.75.60.21.**

FUNCTIONAL FILLERS FOR THERMOPLASTICS AND THERMOSETS

HOUSTON (TX, États-Unis)
4-6 décembre 1995

- **Renseignements : Jennifer Winch, Intertech Corporation, 411 US Route One, Portland, Maine 04105, États-Unis. Tél. : + 1 (207) 781-9800. Fax : +1 (207) 781-2150**

XVIIe CONFÉRENCE INTERNATIONALE DES INDUSTRIES DE PROCÉDÉS

PARIS-NORD-VILLEPINTE
4-7 décembre 1995

Cette manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique est organisée, dans le cadre d'Interchimie, par la Société de Chimie Industrielle, avec le concours :
– du Groupe Français de Génie des Procédés (GFGP), du Groupe pour l'Avancement des Sciences Analytiques (Gams), du Centre Français de l'Anticorrosion (Cefracor), du Conseil National des Ingénieurs et des Scientifiques de France (CNISF), de la Société Française de Chimie (SFC), de l'Union des Industries Chimiques (UIC) et du Syndicat des Industries Chimiques Organiques de Synthèse (Sicos),
– et des revues : *Analusis, Informations Chimie, Odors and Cov Journal.*

Au programme 6 colloques :
– Le Génie des procédés en action : la science et la technologie pour les industries de procédés.
– Chimie fine : vers les bonnes pratiques de fabrication.
– L'interface entre le transport des matières dangereuses et l'usine de produits chimiques.
– Analyse industrielle et industrie de procédés.
– La lutte contre la corrosion dans l'industrie chimique et les industries de procédés.
– Effluents gazeux, odeurs, COV NOx et ozone.

- **Renseignements : Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 45.55.69.46. Fax : (1) 45.55.40.33.**

TECHNIQUES DE DÉCONTAMINATION DES SOLS POLLUÉS

PARIS-NORD-VILLEPINTE
5-7 décembre 1995

Cet atelier international sur la décontamination et la réhabilitation des sols pollués par les produits chimiques est préparé, dans le cadre d'Interchimie, par le groupe de travail de l'industrie chimique de la Commission économique pour l'Europe des Nations Unies, en collaboration avec l'Union professionnelle des entreprises de dépollution des sites (UPDS) et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (Ademe). L'organisation a été confiée à Interchimie.

- **Renseignements : Association Interchimie, 92038 Paris-La Défense Cedex. Tél. : (1) 47.17.62.91. Fax : (1) 47.17.63.65.**

ECOTECH EUROPE 95

UTRECHT (Pays-Bas)
5-8 décembre 1995

Des congrès sont prévus dans le cadre de ce salon international bisannuel pour le traitement des déchets, du recyclage et de la gestion de l'environnement.

- **Renseignements : Jaarbeurs, PO Box 8500, NL-3503 RM Utrecht, Pays-Bas. Tél. : +31 (30) 955 911. Fax : +31 (30) 940 379.**

ECOEUROPE '95

UTRECHT (Pay-Bas)
6-7 décembre 1995

La conférence est organisée dans le cadre du salon Ecotech Europe 95.

- **Renseignements : Euroforum, PO Box 845, 5600 AV Eindhoven, Pays-Bas. Tél. : +31 (40) 608 811. Fax : +31 (40) 434 411.**

SUPERALLIAGES POUR OUTILLAGES

SAINT-ÉTIENNE
6 décembre 1995

Journée d'information organisée par le Cetim.

- **Renseignements : Claude Bournicon, Cetim, 10, rue Barrouin, 42029 Saint-Etienne Cedex 1. Tél. : 77.43.36.69. Fax : 77.43.39.99.**

CONFERENCE ON IRON OXIDES

HOUSTON (États-Unis)
6-8 décembre 1995

La 3e Conférence internationale concernera les colorants et les applications chimiques.

- **Renseignements : Melanie Briggs, Intertech Corporation, 411 US Route One, Portland, Maine 04105, États-Unis. Tél. : +1 (207) 781-9800. Fax : +1 (207) 781-2150.**

COLLOQUE SUR LES PEINTURES ANTICORROSION

PARIS
12-13 décembre 1995

- **Renseignements : Cefracor, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 47.05.39.26. Fax : (1) 45.55.90.74.**

MATÉRIAUX ET REVÊTEMENTS COMPOSITES POUR APPPLICATIONS TRIBOLOGIQUES

SENLIS
13 décembre 1995

Le Cetim organise la première journée française d'information sur ce thème.

- **Renseignements : Bernard Rigaut, Cetim, BP 67, 60304 Senlis Cedex. Tél. : 44.58.32.80. Fax : 44.58.31.80.**

XIe CARREFOUR DES ENTREPRISES DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

PARIS
14 décembre 1995

Sur le thème de la recherche et de la stratégie d'entreprise, ce Carrefour des entreprises, organisé à la Maison de la Chimie par l'Union des Industries Chimiques, regroupe les conférenciers suivants : Pierre Avenas (Elf Atochem), Lucien Fahy (Sarpap), François Guinot (Rhône-Poulenc Chimie), Pierre Potier (directeur général de la recherche et de la technologie au ministère de l'Éducation nationale de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Insertion professionnelle), Joël de Rosnay (Cité des Sciences et de l'Industrie).

- **Renseignements : Françoise Stagnaro, UIC, Le Diamant A, 92909 Paris-La-Défense Cedex. Tél. : (1) 46.53.11.00. Fax : (1) 46.53.11.05.**

17th RUBBER CONFERENCE

MADRAS (Inde)
14-15 décembre 1995

- **Renseignements : Indian Rubber, Manufacturer's Research, Association, B-88/U-2, Road n° 24, Wagle Industrial Estate, Thane 400 604, Inde. Tél. : +91 (22) 532 39 10.**

INORGANIC REACTION MECHANISMS MEETING

LE BISCHENBERG
4-6 janvier 1996

- **Renseignements : Anne-Marie Albrecht-Gary, 1, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : 88.41.68.81. Fax : 88.60.43.92.**

WISOR V : WINTER SCHOOL ON ORGANIC REACTIVITY

BRESSANONE (Italie)
5-13 janvier 1996

Thèmes de cette 6e École d'hiver organisée à l'intention des étudiants européens en cours de thèse et des jeunes chercheurs industriels et universitaires :
– Propriétés moléculaires et mécanismes de réactions,
– Réactivité et sélectivité, solvatation et réactivité,
– Interactions non covalentes, interactions hydrophobes et assemblées moléculaires,
– Orbitales frontières et dynamique moléculaire en chimie organique.
L'École est organisée dans le cadre des programmes Erasmus avec le soutien des sociétés de chimie européennes.
Date limite d'inscription : 1er décembre 1995.

- **Renseignements : Mme M.-F. Ruasse, Itodys, Université Denis Diderot-Paris VII, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris. Tél. : (1) 44.27.68.05 et 44.27.68.42.**

JISTEC '96

JÉRUSALEM (Israël)
8-11 janvier 1996

Cette conférence internationale sur l'enseignement scientifique et technologique se tiendra pour la seconde fois.

- **Renseignements : Arley Tamir, POB 57005, Tel Aviv 61570, Israël. Fax : +972 (3) 6133341.**

AUTOMATION, ROBOTIQUE ET INTELLIGENCE ARTIFICIELLE

SAN DIEGO (CA, États-Unis)
15-20 janvier 1996

La 5e Conférence internationale sera consacrée à la chimie analytique et à la médecine de laboratoire.

- **Renseignements : Scitec, av. de Provenc 20, CH-1000 Lausanne 20, Suisse. Tél. : +41 21.624.15.33. Fax : +41 21.624.15.49.**

6e JOURNÉES INTERNATIONALES DE TECHNOLOGIE

PHNOM PENH (Cambodge)
23-25 janvier 1996

L'Agence francophone pour l'enseignement supérieur et la recherche (Aupelf-Uref) et la Conférence internationale des formations des ingénieurs et techniciens d'expression française (Citef) consacrent ces journées aux nouveaux défis que doivent relever les écoles d'ingénieurs.

- **Renseignements : Bernard Leduc, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue F. Roosevelt, CP165, 1050 Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 650.28.55. Fax : +32 (2) 650.27.81.**

3e COLLOQUE SUR LES FLUIDES SUPERCRITIQUES

GRASSE
29-30 janvier 1996

Le colloque, organisé par l'Association internationale pour la promotion des fluides supercritiques (AIPFS), est consacré aux applications, aux produits naturels (arômes, parfums, plantes médicinales).

- **Renseignements : AIPFS/Ensic, 1, rue Granville, BP 451, 54000 Nancy Cedex. Tél. : 83.17.50.03. Fax : 83.35.08.11.**

ANALYSIS OF PEPTIDES

STOCKHOLM (Suède)
29-31 janvier 1996

Ce 2e Symposium est organisé par l'Académie suédoise des sciences pharmaceutiques.

- **Renseignements : Swedish Academy of Pharmaceutical Sciences, PO Box 1136, S-111 81 Stockholm, Suède. Tél. : +46 (8) 723 50 00. Fax : +46 (8) 20 55 11.**

SÉMINAIRE TRIBOLOGIE-TRIBOCORROSION

SAINT-ÉTIENNE
1er février 1996

- **Renseignements : Cefracor, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 47.05.39.26. Fax : (1) 45.55.90.74.**

TECHNIQUES ÉLECTRIQUES DE DÉPOLLUTION EN TRAITEMENTS DE SURFACE

GRENOBLE
8 février 1996

- **Renseignements : Cercle des élèves, Responsables SEE, ENSEEG, Domaine universitaire BP 75, 38402 Saint-Martin d'Hères. Tél. : 76.82.66.38. Fax : 76.82.66.30.**

INFORMATIQUE ET PÉDAGOGIE DES SCIENCES PHYSIQUES

BORDEAUX
8-10 février 1996

L'Union des Physiciens, l'Institut National de Recherche Pédagogique, l'Inspection générale de physique et chimie organisent ces 7e Journées nationales avec la participation du ministère de l'Agriculture (DGER).

- **Renseignements : François-Marie Blondel, INRP, Département Technologies Nouvelles, 91, rue Gabriel Péri, 92120 Montrouge. Fax : (1) 46.12.87.01.**

COLLOQUE SUR LES PROCÉDÉS DE BROYAGE

TOULOUSE
14-15 février 1996

- **Renseignements : Progep, Florence Foucaud, 18, chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex. Tél. : 62.25.23.80. Fax : 62.25.23.18.**

CONGRÈS ANNUEL DE L'ADHESION SOCIETY

MYRTLE BEACH (SC, États-Unis)
18-21 février 1996

- **Renseignements : Thomas C. Ward, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2107 Hahn Hall, West Campus Drive Blacksburg, VA 24061-0344, États-Unis. Tél. : +1 (540) 231-5867. Fax : +1 (540) 231-8517.**

AUTOMATION EUROPE 96

PARIS-LA DÉFENSE
20-22 février 1996

Des conférences techniques sont organisées les 21 et 22 février 1996, dans le cadre du salon.

- **Renseignements : Carole Brigaudet, 1, rue du Parc, 92593 Levallois-Perret Cedex. Tél. : (1) 49.68.54.58. Fax : (1) 49.68.54.66.**

PITTCON'96

CHICAGO (IL, États-Unis)
3-8 mars 1996

La 47e Pittsburgh Conference regroupe 8 sessions techniques au cours desquelles seront remis des prix.
De nombreux symposiums sont au programme.

- **Renseignements : Pittsburgh Conference, Dept. CFP, 300 Penn Center Blvd., Suite 332, Pittsburgh, PA 15235-5503, États-Unis. Tél. : +1 (412) 825-3220. Fax : +1 (412) 825-3224.**

CARBON BLACK

NICE
4-6 mars 1996

- **Renseignements : Melanie Briggs, Intertech, 411 US Route One, Portland, ME 04105, États-Unis. Tél. : +1 (207) 781-9800. Fax : +1 (207) 781-2150.**

ASEANPLAS

JAKARTA (Indonésie)
12-15 mars 1996

- **Renseignements : Nowea, Frank Thorwirth, Postfach 10 10 06, D-40001 Düsseldorf. Tél. : +49 (211) 4560-175. Fax : +49 (211) 4560-908.**

COLLOQUE FRANCO-MAGHRÉBIN DE CATALYSE

VILLENEUVE D'ASCQ
10-14 juin 1996

Le colloque est parrainé par les sociétés chimiques maghrébines et par la division Catalyse de la Société Française de Chimie
Thème retenu : relations structure-réactivité-sélectivité.
Date limite de soumission des résumés de communications : 15 décembre 1995.

- **Renseignements : R. Hubaut, Laboratoire de catalyse hétérogène et homogène, URA CNRS 402, USTL, bât. C3, 59655 Villeneuve d'Ascq. Tél. : 20.43.45.03. Fax : 20.43.65.61.**

Tarif préférentiel d'abonnement à L'Actualité Chimique pour les membres de la SFC

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* (n° de sociétaire SFC:.....).
Sociétaires en activité : 500 F. Autres catégories (jeunes, retraités...) : 250 F.
☐ Je souhaite recevoir une facture.

A _____ le _____ Signature

AIR LIQUIDE
ALPHATEM
BASF
BP CHEMICALS
CNRS
DUPONT
EAHP
ELF
ENSPM
ESSEC
HENKEL
HOECHST
IFP
KODAK
L'OREAL
MICHELIN
NALCO
PECHINEY
PROCTER & GAMBLE
RHONE POULENC
ROHM AND HAAS
ROUSSEL UCLAF
SAFT
SAINT GOBAIN
SGN
SHELL
TECHNIP
TOTAL
USINOR SACILOR

Organisé par :
ENSCP ENSIC ESPCI EHICS

10e FORUM HORIZON CHIMIE

24 et 25 janvier 1996
MAISON DE LA CHIMIE

28 bis, rue Saint-Dominique
PARIS 7ème, métro Invalides
Entrée libre

-Simulations d'entretiens d'embauche, corrections de C.V., tables rondes, réunions d'échange sur l'embauche.
-Exposition sur les biotechnologies.
-Un Jour en Entreprise : partage du quotidien d'ingénieur.
-4 conférences dont une animée par Pierre-Gilles de Gennes.
-Concours de chimie moléculaire, présidé par Jean-Marie Lehn.
-Projections de films d'entreprises.

Renseignements au : (1) 46.34.09.44