

l'actualité chimique

enseignement - industrie - recherche

Mai
1997

n° 5



COMMISSION
EUROPÉENNE

SCIENCE
RECHERCHE
DÉVELOPPEMENT

VERS LE 5^{ÈME} PROGRAMME-CADRE

Les objectifs
scientifiques et technologiques

EUR 17531

- Innovation et Europe
- L'industrie chimique en 1996
- Hydrogène industriel
- La polymérisation assistée par ordinateur

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

SFC
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

La **Société Française de Chimie** est le centre privilégié de rencontres entre les différentes composantes de la communauté des chimistes, grâce à ses publications et à ses structures d'animation scientifique : divisions spécialisées, sections régionales, clubs de jeunes sociétaires, groupes thématiques.

Elle regroupe des chimistes venant de tous les secteurs de cette discipline : enseignement, recherche, industrie. Son action s'exerce en particulier par :

- L'organisation de colloques, journées d'étude, symposiums et congrès scientifiques, dont :

SFC 97 (Bordeaux, 7 -12 septembre 1997)

- Un bulletin mensuel de liaison entre les membres : *SFC Info*
- Des collaborations permanentes avec des sociétés consœurs, nationales ou internationales, dont les objectifs sont analogues aux siens, en particulier celles de l'Union européenne.

ACTIVITÉS SCIENTIFIQUES

• Des Divisions à vocation scientifique

- Catalyse
- Chimie organique
- Matériaux polymères et élastomères.
- Chimie analytique
- Chimie physique
- Chimie de coordination
- Chimie du solide

Par ailleurs, l'ensemble des divisions de la société a constitué une commission interdivisions Enseignement, destinée à mettre en commun leurs initiatives et leurs idées dans ce domaine.

• Des Sections régionales et des Clubs de jeunes sociétaires

Les sections régionales représentent localement l'Association et organisent des manifestations scientifiques. Les clubs de jeunes sociétaires, rattachés aux sections régionales, regroupent des étudiants de l'enseignement supérieur (écoles de chimie, facultés des sciences), des jeunes chercheurs et des jeunes professionnels.

• Des Groupes thématiques

Ceux-ci organisent des réunions dans des domaines qui intéressent plusieurs divisions.

COMMUNICATION : INTERNET

La SFC s'est dotée d'un serveur Internet à la disposition de l'ensemble de la communauté chimique. Une partie des informations sera réservée, ultérieurement, à ses membres qui, seuls, pourront accéder à l'ensemble des rubriques disponibles.

Ce serveur comporte actuellement les rubriques suivantes : Informations sur les activités de la SFC, Les manifestations scientifiques, Aide à l'emploi, Accès aux résumés des articles parus dans les revues de la SFC.

D'autres rubriques sont en projet. L'adresse de ce serveur est : <http://www.sfc.fr>

BOURSE DE L'EMPLOI

La SFC a créé une bourse de l'emploi ouverte à tous ses adhérents. Un formulaire détaillé est disponible au siège et dans les sections régionales. Ce formulaire, une fois rempli par le demandeur d'emploi, est diffusé sur Internet. De plus, des entretiens personnalisés sont effectués, à la demande, par notre délégué à l'emploi pour la région parisienne. Un même service se met en place en province.

LES PUBLICATIONS

La SFC contrôle l'édition et la politique éditoriale de plusieurs revues scientifiques :

- Le Bulletin de la Société Chimique de France
- L'Actualité Chimique
- Journal of Chemical Research (en collaboration avec les sociétés allemande et britannique).
- Le Journal de Chimie Physique
- Analisis

Outils de communication, ces revues sont largement ouvertes sur la communauté internationale avec de nombreux abonnés hors de France.

Les membres de la SFC bénéficient de tarifs très préférentiels pour l'abonnement à ces revues.

AVANTAGES RÉSERVÉS AUX MEMBRES

La Société Française de Chimie a négocié des conditions avantageuses sur :

- Les vols sur Air Inter Europe
- Les hôtels de la chaîne Hôtels et Compagnies (Balladin, Climat de France, Les Relais Bleus)
- La cotisation sur la carte Visa
- Des prêts étudiants
- Les achats de livres scientifiques

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61. E.mail : sfc@sfc.fr

SOMMAIRE



L'Actualité Chimique
 Revue de la Société Française de Chimie
 250, rue St-Jacques, 75005 Paris
 Tél. : 01.40.46.71.60 - Fax : 01.40.46.71.61
 E.mail : sfc@sfc.fr

É D I T O R I A L

- L'innovation et l'Europe, par G. Montel 2

R E C H E R C H E

- La politique européenne de recherche et développement, et d'innovation. Ses grandes orientations, par G. Montel 3
- Contrôle des propriétés électroniques des systèmes conjugués linéaires : développements récents et perspectives, par J. Roncali, H. Brisset 8

I N D U S T R I E

- L'industrie chimique française en 1996. Extraits de la conférence de presse de J. Gauvin, président de l'Union des Industries Chimiques (UIC) 15
- L'hydrogène industriel : synthèse, purification, par C. Raimbault 17

H Y G I È N E - S É C U R I T É

- Produits « chimiques » et produits « naturels ». Leur action sur l'homme, par R. Lichtenberger 24

E N S E I G N E M E N T

- La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique. Application à la simulation de la dérive de composition et de la distribution des séquences dans les copolymères, par T. Hamaide 29
- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 8 : Colorants et arômes (suite) 34

E N B R E F 39

Rédaction

Rédacteur en chef : Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

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

Comité de rédaction : J. Buendia (Roussel Uclaf), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-C. Depezay (com. inter. Ens.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), D. Duprez (div. Cata.), N. El Murr (div. Chim. anal.), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), C. Jeanmart (SFC), J.-M. Lefour (Polytechnique), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), P. Millié (div. Chimie physique), Th. Ortega (clubs de jeunes), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), M. Quarton (div. Chim. solide), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire)

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL.

Édition

Société Française de Chimie.
 Directeur de la publication : le président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI - 54425 Pulnoy

ISSN 0151 9093

Commission paritaire : en cours

Publicité : EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.
 Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} 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.

Tarifs 1997

L'Actualité Chimique
 (11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 050 FF
 Étranger 1 260 FF

• Étudiants*

France 420 FF
 Étranger 630 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC

Tarif préférentiel (voir p. 40)

Abonnement :

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61

Prix de vente au numéro : 100 FF

© SFC, 1997 - Tous droits réservés - Dépôt légal : mai 1997

Index des annonceurs

• Éts Laurent	p. 14	• SFC	lle de couv.
• L'Actualité Chimique	III ^e de couv.	• SFC 97	IV ^e de couv.
• Lyon Vannes	p. 38	• Valstar	p. 14
• Mediaco	p. 16		

L'innovation et l'Europe

S'il est un domaine auquel *L'Actualité Chimique* prête une attention particulière, c'est bien celui de l'innovation. C'est en effet un domaine d'une grande actualité, qui intéresse au premier chef à la fois les enseignants-chercheurs, les chercheurs et les industriels. C'est un domaine difficile, qui soulève de multiples problèmes, non seulement scientifiques et techniques, mais aussi – et peut-être surtout – juridiques, financiers et d'organisation. Enfin, c'est un domaine d'une importance considérable pour notre pays, puisqu'il constitue un atout majeur, dans la compétition mondiale, dont dépendent largement le développement de notre économie et, par conséquent, les solutions au douloureux problème du chômage.

De nombreux numéros de *L'Actualité Chimique* ont décrit les efforts qui sont consentis, soit très en amont par les enseignements primaire et secondaire qui ont, entre autres, la responsabilité de promouvoir un état d'esprit favorable à l'innovation dans notre population ; soit par les établissements d'enseignement supérieur et de recherche qui s'attachent à former les chercheurs, à aider l'industrie à résoudre certains de ses problèmes de production, et à développer la valorisation de la recherche publique ; soit par les entreprises qui ont la charge de l'exploitation des connaissances et des techniques nouvelles ; soit par l'État à qui revient la responsabilité de créer les conditions d'un développement optimal de l'innovation dans notre pays.

Mais, confronté à la compétition mondiale, notre pays ne peut pas résoudre seul certains problèmes qui nécessitent la mise en œuvre de moyens financiers ou de compétences territoriales qu'il ne possède pas.

L'Europe, qui constitue un pôle mondial d'excellence indiscutable aux plans scientifique et technique, se devait de s'engager fortement dans la promotion de la recherche, du développement, de l'innovation.

La Commission de l'Union européenne a pris, depuis de nombreuses années, des initiatives d'un grand intérêt, au travers de ses programmes-cadres de recherche et développement (PCRD) successifs, de la mise en service de très gros équipements, de ses programmes de formation, etc.

Il n'en demeure pas moins que la situation de l'innovation en Europe reste mauvaise, qu'elle se dégrade plutôt par rapport à celles des États-Unis et du Japon, et qu'elle doit être impérativement redressée.

La Commission de l'Union européenne fait actuellement la preuve, par la voix de M^{me} Édith Cresson, Commissaire européen pour la Recherche, l'Innovation et l'Éducation, qu'elle est très consciente des problèmes, et qu'elle est décidée à s'y attaquer avec une vigueur accrue, en mobilisant notamment les PME qui sont aujourd'hui les mieux placées pour exploiter les innovations et pour créer des emplois. Les informations dont nous disposons sur l'élaboration du 5^e PCRD et sur le lancement d'un Premier plan d'action pour l'innovation en Europe, traduisent cette volonté.

Il nous a paru opportun de faire connaître dès maintenant à nos lecteurs, dans ce numéro de *L'Actualité Chimique*, les grandes lignes de la politique européenne en matière de recherche et d'innovation pour les prochaines années, telles qu'elles apparaissent dans deux publications récentes de la Commission européenne : « *Vers le 5^e Programme-cadre : les objectifs scientifiques et technologiques* » et « *Premier plan d'action pour l'innovation en Europe* ».

Ces informations sont d'autant plus intéressantes que les dispositions adoptées résultent, pour une large part, de la consultation qui s'est instaurée à la faveur de la diffusion, en 1995, du *Livre vert sur l'innovation*. Elles sont en outre encourageantes, car on constate, que plusieurs actions engagées dans notre pays, avec une contribution notable de la Société Française de Chimie, s'inscrivent bien dans le cadre de cette politique. Il reste toutefois encore beaucoup à faire.

G. Montel
Rédacteur en chef

La politique européenne de recherche et développement, et d'innovation. Ses grandes orientations

Notes prises par **G. Montel** [3] [4]

Summary : *The European policy of research and development and innovation. Its main innovations.*

This paper accounts for the presentation, by Mrs E. Cresson, European Commissioner for Research, Innovation and Education, of the main features concerning the state of reflexions of EU Commission on 5th PCRD and on the first Action Plan for innovation in Europe. The presentation occurred during the 6th European Technology Forum (École centrale de Lille, France).

Mots clés : *Innovation, Europe.*

Key-words : *Innovation, Europe.*

Les 26 et 27 mars 1997 se sont tenus, à l'École centrale de Lille, les 6^e Entretiens de la technologie, dont le premier thème était intitulé : « De la recherche à l'innovation en Europe ».

Ce thème de l'innovation se situe au centre des préoccupations actuelles de l'industrie chimique française et de la recherche publique : nous avons eu l'occasion de faire part des importantes opérations conduites dans ce domaine au niveau national [1, 2].

Il nous a paru important de rendre compte, en parallèle, des dispositions adoptées à l'échelle de l'Europe à ce sujet.

L'exposé présenté par M^{me} Édith Cresson, Commissaire européen à la Recherche, l'Innovation et l'Éducation, dans le cadre des Entretiens de la technologie, permet d'apprécier l'ampleur du sujet et de ses répercussions socio-économiques.

Si l'on considère en effet que, d'après M^{me} Cresson, 2/3 des emplois créés aux États-Unis le sont dans des entreprises de haute technologie, on peut mesurer l'impact qu'aurait sur l'emploi un important développement et l'exploitation en Europe de l'innovation.

La position de l'Europe, en matière d'innovation, et son évolution sont en effet peu favorables, bien qu'elle constitue un pôle d'excellence technologique.

La difficulté se situe dans la mauvaise traduction, en termes industriel et commercial, du niveau élevé de sa recherche, tant fondamentale qu'appliquée. Si l'on exprime cette traduction sous la forme du nombre de brevets déposés respectivement en Europe, aux États-Unis et au Japon, on obtient les résultats rapportés dans le tableau I.

Tableau I - Nombre de brevets déposés.

Année	Europe	États-Unis	Japon
1960 (sur 200 000 brevets déposés au plan mondial)	100 000 (soit 1/2)	50 000 (soit 1/4)	16 700 (soit 1/12)
1995 (sur 640 000 brevets déposés au plan mondial)	80 000 (soit 1/8)	160 000 (soit 1/4)	320 000 (soit 1/2)

On voit que, si la position des États-Unis reste stable au plan de leur participation à l'innovation mondiale, celle de l'Europe est en nette décroissance, tandis que celle du Japon est en très forte progression.

Différentes dispositions sont prises, tant au niveau national, qu'au niveau européen, en vue de redresser cette situation. Nous nous intéresserons plus particulièrement :

1 - A l'élaboration en cours du 5^e Programme-cadre européen pour la recherche et le développement [3],

2 - Au lancement, par la Commission de l'Union européenne, d'un premier plan d'action pour l'innovation en Europe [4].

Éclairages sur le 5^e Programme-cadre (PCRD) [3]

Ce programme est toujours, officiellement, en phase d'élaboration. Il faut noter, toutefois, que le budget européen de la recherche ne représente que 4 % de l'ensemble des budgets nationaux de recherche des pays de l'Union européenne. Il ne permet donc d'atteindre que des objectifs limités, qu'il s'agit de définir de façon judicieuse, tels que :

- l'obtention d'un niveau seuil de recherche, dans certains domaines, à la faveur de projets internationaux communs à des entreprises et à des laboratoires de recherche, ou à des ensembles de laboratoires de recherche (actuellement, 1 projet sur 6 est retenu pour un financement européen) ;
- la diffusion des résultats vers les PME.

Critères de sélection

« Le 5^e PCRD est marqué par un effort particulier de sélection et de concentration sur un nombre limité de domaines et d'objectifs... en ayant recours, pour la définition de son contenu, à trois catégories de critères » [3] :

- Les critères liés au développement économique et aux perspectives scientifiques et technologiques.
- Les critères liés à la demande sociale :
 - amélioration de la situation de l'emploi,
 - développement de la qualité de la vie et de la santé,
 - préservation de l'environnement.
- Les critères liés à la « valeur ajoutée » européenne et au principe de subsidiarité.

Ces critères sont destinés à permettre la sélection d'objectifs scientifiques et technologiques qui sont plus aisément atteints par des projets menés à l'échelle européenne.

Organisation et contenu

Le 5^e PCRD est structuré en 6 programmes (figure 1) [3] :

- 3 programmes thématiques
 - Découvrir les ressources du vivant et de l'écosystème.
 - Développer une société de l'information conviviale.
 - Favoriser une croissance compétitive et durable.
- 3 programmes horizontaux
 - Affirmer le rôle international de la recherche européenne.
 - Innover et faire participer les PME.
 - Accroître le potentiel humain.

« Tout en étant dotés d'objectifs propres, les programmes horizontaux aideraient à la mise en forme harmonieuse des programmes thématiques ».

Les programmes thématiques

Ils sont organisés « de manière à concilier la volonté de concentrer les efforts sur un nombre limité d'objectifs et la nécessité de maintenir et de renforcer la base scientifique et technologique de l'Union ».

A cette fin, ces trois programmes comprendraient :

- Une série « d'actions-clés », centrées sur des secteurs où les européens sont très concurrentiels et reposant sur l'exploitation d'un large éventail de disciplines, de technologies et de savoir-faire (tableau II).

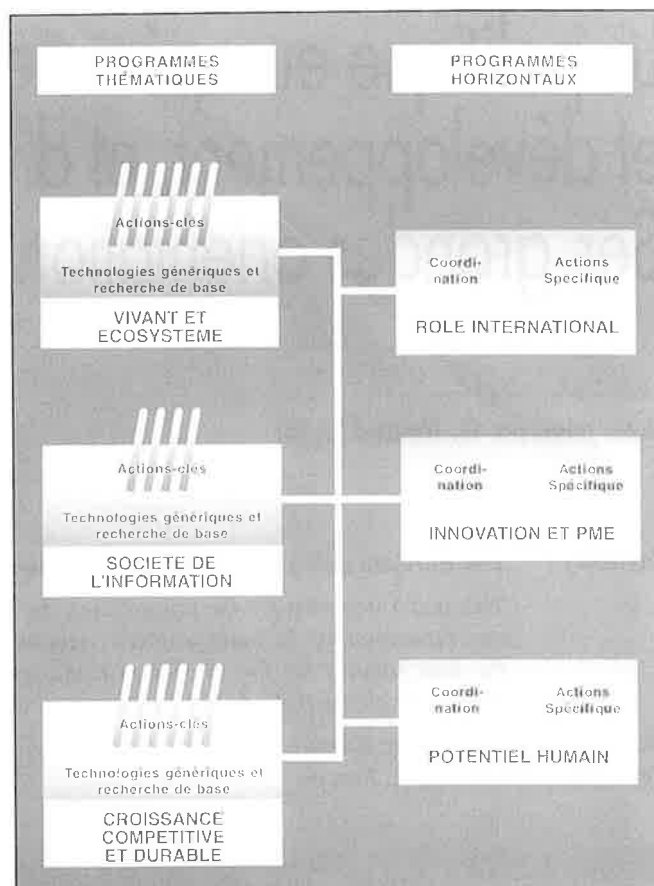


Figure 1 - 5^e Programme-cadre de RDT. Organisation et contenu. Organisation proposée pour le 5^e Programme-cadre (programmes « thématiques » et « horizontaux » ; actions-clés et activités générales de développement de technologies génériques et de recherche de base).

- Des activités générales de développement de technologies génériques et de recherche de base, complémentaires aux actions-clés.

Elles représentent la composante « classique » des programmes de recherche de l'Union, mais établie sur des thèmes définis avec une grande sélectivité. Une de leurs fonctions fondamentales serait d'aider au maintien et au développement, au niveau de l'Union, du flux d'idées et de connaissances et de la capacité technologique.

- Des activités de soutien aux infrastructures de recherche.

Ce soutien serait affecté, davantage que par le passé, à l'optimisation de l'exploitation des infrastructures réalisées à l'échelle européenne (grandes installations, réseaux, centres d'excellence).

Les programmes horizontaux

Ces programmes se situent à l'intersection de la politique de recherche de l'Union avec, respectivement, sa politique extérieure, sa politique en matière d'innovation et sa politique d'éducation, de formation et de promotion de la mobilité des individus. Chaque programme comprendrait :

- Des activités de coordination, de soutien et d'encadrement directement liées à celles qui sont menées dans le cadre des programmes thématiques.

- Des activités liées aux objectifs généraux de la politique de l'Union en matière de relations extérieures, d'innova-

Tableau II - Critères.

ACTIONS-CLES	CRITERES								
	Demande sociale			Développement économique et perspectives scientifiques et technologiques			"Valeur ajoutée" européenne		
	Emploi	Qualité de la vie et santé	Environnement	Croissance	Compétitivité	Avancées technologiques	"Masse critique"	Soutien aux politiques de l'Union	Echelle européenne des problèmes
Vivant et écosystème (I) : santé et alimentation	✓✓	✓✓✓	✓	✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓
Vivant et écosystème (II) : maîtrise des maladies virales et infectieuses	✓	✓✓✓	✓	✓	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓
Vivant et écosystème (III) : l'"usine cellulaire"	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
Vivant et écosystème (IV) : gestion et qualité de l'eau	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓
Vivant et écosystème (V) : interactions santé/environnement	✓	✓✓✓	✓✓✓	✓	✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓
Vivant et écosystème (VI) : un nouvel espace rural et côtier	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓
Société de l'information (I) : les services pour le citoyen	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓
Société de l'information (II) : le commerce électronique et les nouvelles méthodes de travail	✓✓	✓✓	✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓
Société de l'information (III) : le contenu multimédia	✓✓	✓✓✓	✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓
Société de l'information (IV) : les technologies et les infrastructures essentielles	✓✓	✓✓	✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓
Croissance compétitive et durable (I) : produits, procédés, organisation	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓	✓✓✓	✓
Croissance compétitive et durable (II) : mobilité durable et intermodalité	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓
Croissance compétitive et durable (III) : nouvelles perspectives pour l'aéronautique	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓
Croissance compétitive et durable (IV) : les technologies de la mer	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓
Croissance compétitive et durable (V) : systèmes et services énergétiques avancés	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓	✓✓✓	✓✓
Croissance compétitive et durable (VI) : la ville de demain	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓	✓✓	✓✓✓
Technologies spatiales *	✓	✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓

vation et de ressources humaines qui ne pourraient prendre place dans les programmes thématiques.

Le premier plan d'action pour l'innovation en Europe [4]

Ce plan d'action constitue une première mise en œuvre des très nombreuses suggestions suscitées par la diffusion, en 1995, du *Livre vert sur l'innovation*. Ce débat public a, en effet, confirmé les grandes lignes du diagnostic dressé par la Commission sur le déficit d'innovation dont souffre l'Union européenne, et a dégagé un consensus sur la nécessité d'une approche globale du problème, intégrant les aspects technologiques, la formation, le développement du capital-risque (appellation malheureuse, comme l'a souligné M^{me} E. Cresson, dans la mesure où il substitue la notion de risque à la notion américaine d'aventure), l'environnement juridique et administratif.

Dans un souci d'efficacité, ce « Premier plan » regroupe un nombre réduit d'actions prioritaires à lancer rapidement au niveau communautaire, et intègre les actions en cours ou annoncées depuis le lancement du Livre vert qui ont été identifiées par celui-ci comme essentielles au processus d'innovation.

Trois domaines d'action sont concernés :

- 1 - La promotion d'une culture d'innovation.
- 2 - L'établissement d'un cadre favorable.
- 3 - L'amélioration de l'articulation recherche-innovation.

Promotion d'une culture d'innovation

Il s'agit de promouvoir une mentalité d'innovation, où soient associés la créativité, la volonté d'entreprendre, le goût et la maîtrise du risque, l'acceptation de la mobilité sociale, géographique ou professionnelle.

Les moyens retenus visent à :

• Agir sur l'éducation et la formation

Cette action implique, au plan national, une poursuite de la réflexion critique sur les programmes et les méthodes d'enseignement. Comme on le sait, en France, cette réflexion a conduit notamment au changement radical des programmes de chimie des collèges, des lycées et des classes préparatoires [5].

Mais une telle opération implique également des changements à apporter à la formation des formateurs, et la poursuite du développement des formations en alternance.

Pour sa part, la commission compte :

- mettre en place un forum permanent « formation et innovation » en vue de stimuler les échanges d'expériences,
- poursuivre la mise en œuvre du *Livre blanc* sur l'éducation et la formation, notamment dans les domaines de l'apprentissage et de la formation continue,
- Développer l'interconnexion des écoles.

• **Faciliter la mobilité des chercheurs et des ingénieurs en direction des entreprises**

Une action importante sera proposée dans le cadre du 5^e PCRD, en prenant particulièrement en compte les PME.

• **Faire la démonstration d'approches efficaces pour développer l'innovation dans l'économie et la société**

Dans ce but, la Commission se propose de renforcer la diffusion des bonnes pratiques dans ces domaines, et d'offrir, dans le cadre du 5^e PCRD, des possibilités de mise en œuvre d'approches nouvelles de démonstration.

• **Diffuser auprès des entreprises les meilleures méthodes de gestion et d'organisation**

La Commission envisage notamment de mettre en place un système d'évaluation comparative (« benchmarking ») à l'échelle européenne qui permette aux entreprises de se positionner par rapport aux meilleures d'entre elles.

• **Stimuler l'innovation dans le secteur public et l'administration**

Dans ce but, la Commission se propose notamment de stimuler les échanges d'expériences sur les moyens de promouvoir et diffuser l'innovation dans l'administration et les services publics.

Établissement d'un cadre juridique, réglementaire et financier favorable à l'innovation

La commission envisage à ce sujet :

• **De contribuer à la simplification de l'environnement juridique et réglementaire de l'innovation**

Cette simplification vise, en particulier, une amélioration du système européen des brevets, afin de les rendre plus efficaces, plus accessibles et moins coûteux (un brevet revient 8 fois plus cher en Europe qu'aux États-Unis).

A cet effet, la Commission doit préparer, en 1997, un Livre vert sur le brevet communautaire.

Elle recommande aux États membres de mettre en place des instruments d'assistance aux PME et aux universités en cas de litige.

• **De contribuer à la simplification, aux niveaux national et communautaire, de la création d'entreprises et du soutien à l'innovation**

La Commission vise, notamment, la généralisation des réseaux locaux ou régionaux de points d'entrée unique pour les PME, couvrant le soutien à l'innovation. Elle vise égale-

ment l'adoption de structures juridiques adaptées, et la promotion des instruments existants (GEIE).

• **De faciliter le financement de l'innovation en Europe**

Il faut relever à ce sujet, le constat de M^{me} Cresson suivant lequel le montant du capital-risque est le même en Europe et aux États-Unis. Mais ce capital est beaucoup moins dirigé vers l'innovation en Europe qu'aux États-Unis : 24 % vont vers les nouvelles technologies en Europe, contre 70 % aux États-Unis. De même, 16 milliards de francs sont affectés, aux États-Unis, au financement de jeunes entreprises, contre 3 milliards en Europe.

La Commission souhaite améliorer cette situation en diffusant les bonnes pratiques (grâce notamment au soutien d'actions pilotes), et en mobilisant des fonds structurés et des instruments récents comme le fonds européen d'investissement (FEI).

Elle se propose, dans ce but :

- d'encourager l'investissement en capital-risque et en fonds propres, et d'accentuer l'orientation de l'épargne à long terme (fonds de pension, assurance-vie, « business angels », épargne salariale) vers les investissements à risque,

- d'assurer les conditions du développement des nouveaux marchés de capitaux européens pour les entreprises innovantes à forte croissance (fédération des Nouveaux Marchés, ou Easdaq),

- de renforcer les interfaces entre l'innovation technologique et les milieux financiers, en favorisant notamment l'exploitation des résultats de la recherche communautaire.

Meilleure articulation entre recherche et innovation

Plusieurs actions semblent nécessaires dans ce domaine :

Au plan national

Il conviendrait :

- *De se doter d'une vision stratégique et prospective de la recherche et de ses applications*

Des opérations telles que « technologies-clés », « delphi » ou « foresight » constituent à ce sujet de bons exemples.

De son côté, la Commission se propose de faciliter l'échange d'expériences entre pays membres, et de renforcer les activités de veille technologique au niveau européen dans le cadre de l'Observatoire Européen de la Science et de la Technologie (ESTO), mis en place par l'Institut de Prospective technologique du CCR.

- *De renforcer la recherche faite dans les entreprises*

En Europe, la part du PNB consacrée à la recherche financée par les entreprises est en moyenne inférieure de 38 % au taux des États-Unis et de 55 % à celui du Japon.

- *D'encourager vigoureusement la création d'entreprises à base technologique* (« campus companies », essai-image, etc.).

La Commission organisera, dès 1997, un échange approfondi sur ce thème avec les États membres, en associant les acteurs de terrain.

• *D'intensifier les coopérations entre recherche publique, universités et entreprises*

La Commission recommande aux États membres d'établir un cadre juridique et pratique favorisant cette coopération, par exemple :

– offrir la possibilité aux universitaires et chercheurs de consacrer une partie de leur temps au développement d'une entreprise,

– reconnaître aux universités et centres de recherche publique la possibilité de passer des contrats exclusifs avec des industries pour l'exploitation des résultats, y compris au travers de prises de participation financière.

• *De renforcer la capacité à utiliser les connaissances et les savoir-faire d'où ils proviennent*

La Commission envisage de développer les activités tendant à mieux articuler entre eux les différents systèmes nationaux et régionaux d'innovation, et d'aider à professionnaliser, voire à certifier les nouveaux métiers appelés à se développer dans ce domaine.

Au plan de l'Union européenne

La Commission propose :

• *Dans le 5^e PCRD, un cadre unique et simplifié pour intégrer les dimensions « innovation » et « PME »*

Ainsi :

– L'approche du 5^e PCRD devra être une approche intégrée, où les différents aspects de l'innovation proposés dans les projets de recherche (aspects d'organisation, de gestion, de marché, financiers, juridiques) seront pris en compte.

– Les modalités de mise en œuvre des projets et des programmes seront adaptées, en vue d'encourager l'exploitation et la diffusion des résultats pendant la phase de recherche, de mieux protéger les droits de propriété intellectuelle des contractants, d'attirer les PME...

– La coordination de la conception et de la gestion entre les différentes actions sera renforcée, en vue notamment de les adapter aux besoins des différentes catégories de PME ; de ménager des passerelles entre les projets aux différents stades, en assurant une utilisation optimale des réseaux existants d'aide, notamment aux PME.

La Commission a également relevé l'utilité d'instruments permettant :

– de mieux identifier avec les utilisateurs, les chercheurs et les industriels, les obstacles technologiques dont la solution constitue une priorité économique et sociale en Europe,

– de mobiliser au mieux l'expertise et les ressources privées ou publiques communautaires ou nationales, pour mener à bien des projets ciblés de grande ampleur.

• *Au-delà du Programme-cadre, de mobiliser l'ensemble des instruments communautaires pour l'innovation, à savoir :*

– Les *fonds structurels*, dont l'orientation en faveur de l'innovation doit être poursuivie, tant au niveau communautaire qu'au plan national ou régional.

– La *dimension internationale de l'innovation*, dont il faudra tirer un meilleur parti, en considérant que les deux tiers des innovations et des découvertes scientifiques mondiales sont effectuées en dehors de l'Union et que les mar-

chés en expansion se trouvent le plus souvent hors de notre continent.

– *La prise en compte de divers secteurs/champs technologiques prioritaires*, tels que la protection de l'environnement, le secteur des services, le développement rural, l'audiovisuel, la valorisation des technologies spatiales...

Conclusions

Ce rapide aperçu des grandes lignes de la politique européenne en matière de recherche et développement, telles qu'elles sont analysées dans la brochure « *Vers le 5^e programme-cadre* » [3], et en matière d'innovation [4], doit apporter des satisfactions à tous ceux qui, en France, sont déjà engagés, parfois depuis longtemps, dans des opérations aujourd'hui explicitement inscrites dans le cadre de cette politique.

Qu'il s'agisse des actions conduites dans le domaine de l'enseignement (Olympiades nationales de la chimie et nouveaux programmes des lycées et collèges, Chimie la classe, Graine de chimiste, conférences dans les lycées), ou dans celui de la recherche et du développement (rapport « *Science et Technologie pour l'Industrie chimique* » de l'Union des Industries Chimiques, groupes mixtes industrie-recherche publique constitués par la Société Française de Chimie, développement des relations industrielles du CNRS, politique de valorisation de la recherche conduite par le ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche, les universités et les écoles d'ingénieurs), les efforts engagés se situent dans une démarche identifiée aujourd'hui comme indispensable à la résolution des problèmes économiques et sociaux qui nous assaillent.

Il faut espérer que les nouvelles structures financières, qui se mettent en place en ce moment, tant à l'échelle française qu'à l'échelle européenne, en vue de soutenir, comme le Nasdaq aux États-Unis, l'innovation et les jeunes entreprises qui s'y engagent, sauront rapidement montrer leur efficacité. C'est sans doute de ce côté qu'une dynamique doit maintenant s'établir.

NDLR : Cet article s'est largement appuyé sur les deux intéressants documents de la Commission de l'Union européenne cités en références [3] et [4].

Références

- [1] Document de l'Union des Industries Chimiques, Science et Technologie pour l'industrie chimique, *L'Actualité Chimique*, 1996, n° 2-3, p. 5-14.
- [2] Vers un renforcement de la synergie entre recherche publique et l'industrie chimique, *L'Actualité Chimique*, 1996, n° 6, p. 23-27.
- [3] *Vers le 5^e Programme-cadre. Les objectifs scientifiques et technologiques*, Unités de diffusion des connaissances scientifiques et techniques DG XIII, Office des publications officielles des Communautés européennes, 1997 (ISBN 92-827-9260-9).
- [4] *Premier plan d'action pour l'innovation en Europe*, Office des publications officielles des Communautés européennes, 1996 (ISBN 92-827-9111-4).
- [5] J.M. Lefour, *L'Actualité Chimique*, 1994, n° 4, p. 5.

Contrôle des propriétés électroniques des systèmes conjugués linéaires : développements récents et perspectives

Jean Roncali* directeur de recherche, Hugues Brisset* docteur

Summary : *Control of the electronic properties of linearly π -conjugated systems : recent developments and perspectives*

Linearly π -conjugated systems (LCSs) play a key role in a growing number of advanced research areas extending from molecular electronics to materials for organic electronic and optoelectronic devices. The development of these fields puts stringent prerequisites regarding the suitable electronic properties of LCSs and more specifically the width of bandgap, electronic transmission efficiency, emissive properties and stability. In this paper a new strategy for bandgap control based on the covalent rigidification of the π -conjugated system is presented. Selected examples of molecular and polymeric LCSs designed according to this approach are presented in order to highlight the efficiency of this new concept and the perspectives offered.

Mots clés : *Polymères et oligomères conjugués, bande interdite, électropolymérisation.*

Key-words : *Conjugated polymers and oligomers, bandgap, electropolymerization.*

Les propriétés électroniques des systèmes conjugués linéaires (SCLs) ont acquis une importance croissante dans de nombreux domaines de la chimie et de la physique de la matière condensée. A l'échelle moléculaire, les SCLs représentent les modèles les plus simples de « fils moléculaires » appelés à jouer un rôle central dans les domaines émergents de l'électronique et de la logique moléculaire [1]. Sur une toute autre dimension, les SCLs constituent les unités élémentaires d'édifices moléculaires ou de polymères dotés de propriétés électroniques optiques et électrochimiques spécifiques. Depuis une vingtaine d'années, ces matériaux font l'objet d'une intense activité de recherche liée à la fois aux problèmes fondamentaux qu'ils posent aux chimistes théoriciens et aux physiciens de la matière condensée mais également aux multiples potentialités d'applications technologiques ouvertes par leurs propriétés [2].

Les propriétés électroniques originales des SCLs sont liées à l'existence d'un système π conjugué étendu sur un nombre variable de carbones sp^2 . Lorsque ce nombre est très élevé on aboutit alors à des polymères conjugués (PCs) dont le polyacétylène, le polypyrrole ou le polythiophène figurent parmi les représentants les plus connus.

Dans les systèmes aromatiques comme le benzène, la délocalisation des

électrons π sur l'ensemble du cycle conduit à des liaisons carbone-carbone de longueur égale. Hückel a montré que ce caractère aromatique se retrouve dans des cycles de plus grande taille comme les annulènes contenant $4n+2$ électrons π . Si cette délocalisation totale des électrons π persistait dans un SCLs comprenant le même nombre de carbones, on aboutirait alors à des liaisons C-C de longueurs égales, tandis que l'allongement de la chaîne entraînerait un rapprochement progressif des niveaux HOMO et LUMO (figure 1), ceci devant aboutir à la fermeture progressive de la bande interdite du matériau correspondant et

donc à l'apparition d'une conductivité électrique de type métallique.

Cependant, les travaux théoriques de Peierls ont montré qu'en raison de son caractère unidimensionnel, un tel système est instable [3] : le couplage de l'onde électronique avec les vibrations du squelette carboné entraîne une localisation des électrons π et donc l'apparition d'une alternance de liaisons simples et doubles. Il s'ensuit qu'au lieu du métal attendu, on aboutit à un semi-conducteur dont la largeur de bande interdite ou gap (E_g) est en général supérieure à 1,50 eV. Cette énergie, qui correspond par conséquent à celle

* Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques (IMMO), CNRS UMR 6501, Université d'Angers, 2, bd Lavoisier, 49045 Angers. Tél. : 02.41.73.54.43. Fax : 02.41.73.54.05. E-mail : Jean.Roncali@univ-angers.fr

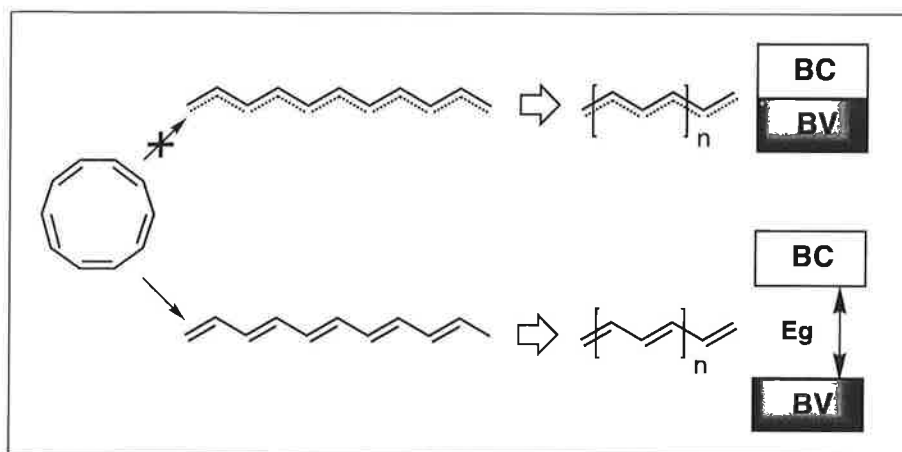


Figure 1 - Délocalisation électronique et largeur de bande interdite dans les matériaux issus de SCLs.

nécessaire à la création d'une paire électron-trou par ionisation de l'unité élémentaire, est généralement déterminée par le seuil d'absorption électronique aux grandes longueurs d'ondes mais elle peut également être évaluée à partir de la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction (E_{ox} et E_{red}) du matériau ou le cas échéant de l'unité moléculaire [4].

A partir d'un tel système, l'obtention de la conductivité électrique implique la création de porteurs de charge extrinsèques par injection de trous ou d'électrons en excès au moyen de réactions d'oxydation ou de réduction chimiques ou électrochimiques [2]. Ce processus, improprement qualifié de « dopage » par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, confère à ces matériaux une conductivité pouvant atteindre quelques 10^3 - 10^4 S.cm⁻¹ [2, 5], approchant ainsi celle de certains métaux. Au cours des deux décennies écoulées, ces propriétés électriques remarquables ainsi que la réversibilité électrochimique des processus de « dopage » ont donné lieu à un nombre considérable de travaux visant à développer les applications potentielles de ces matériaux dans des domaines aussi divers que le stockage de l'énergie électrique, la protection anti-statique, la furtivité, les capteurs, etc. Cependant, en dépit d'un énorme effort de recherche, les tentatives concrètes de développement industriel sont demeurées limitées. Cette situation résulte essentiellement du fait que les performances des PCs en termes de conductivité, capacité de stockage de charge ou stabilité sont encore insuffisantes pour concurrencer les technologies existantes.

Parallèlement à cette érosion des espoirs initialement placés dans certaines utilisations de masse des PCs, le début des années 90 a été marqué par la rapide montée en puissance de nouvelles applications comme les composants électroniques [6], les diodes électroluminescentes (LEDs) [7], ou les chromophores pour l'optique non linéaire (ONL) [8], qui font appel non plus à la conductivité électrique de l'état dopé mais aux propriétés semi-conductrices de l'état neutre.

Le développement de ces nouvelles applications repose très largement sur la capacité des chimistes à synthétiser des molécules et des matériaux dont les propriétés électroniques répondent à de nouvelles exigences : nombre et mobilité des porteurs de charge pour les composants électroniques, domaine spectral d'émission et rendement quantique de photoluminescence pour les LEDs ou encore efficacité de transmission électronique des espaces conjugués dans les chromophores « push-pull » destinés à la génération de second harmonique.

Ainsi, alors qu'au cours de la période 80-90 les recherches sur les PCs ont été essentiellement orientées vers l'amélioration de la conductivité ou le développement de PCs fonctionnalisés, les cinq dernières années ont vu le retour au premier plan des problèmes liés au contrôle des propriétés électroniques des SCLs.

Facteurs structuraux et largeur de bande interdite

Comme déjà indiqué, dans les SCLs la conductivité électrique est obtenue

en créant des porteurs de charge par un processus de « dopage ». On peut cependant imaginer une autre démarche plus ambitieuse consistant à modifier la structure du SCL afin de parvenir à la réduction voire éventuellement à la fermeture du gap. Au cours des cinq dernières années, ce domaine de recherche a suscité un intérêt croissant puisque outre les problèmes fondamentaux posés par la perspective d'aboutir à un matériau intrinsèquement conducteur, véritable « métal organique », il conditionne dans une très large mesure le développement des applications technologiques les plus avancées des SCLs dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique.

Si depuis plus d'un siècle les chimistes ont largement démontré leur capacité à imaginer et synthétiser des molécules et des matériaux présentant un éventail considérable de propriétés physico-chimiques, le contrôle structural des propriétés électroniques des SCLs pose un certain nombre de problèmes spécifiques liés en particulier à la difficulté d'identifier des structures cibles pertinentes.

La figure 2 représente schématiquement les différents facteurs structuraux qui gouvernent la largeur du gap des SCLs.

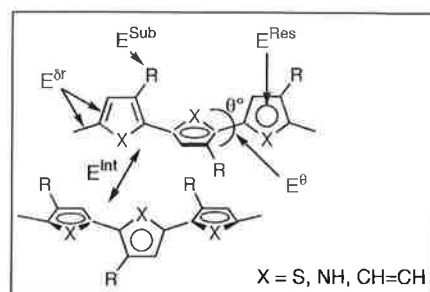


Figure 2 - Facteurs structuraux définissant la largeur de bande interdite des matériaux issus de SCLs polyaromatiques.

Comme l'ont démontré de nombreux travaux sur les PCs, le degré d'alternance des liaisons c'est-à-dire la différence entre la longueur moyenne des liaisons simples et doubles (δr) consécutive à localisation des électrons π représente la cause essentielle de l'existence d'un gap dans les SCLs [9]. Dans le cas de systèmes polyaromatiques comme le poly(thiophène) l'existence de simples liaisons entre les cycles permet des rotations et donc un défaut de planéité qui va affecter E_g d'un terme E^0 propor-

tionnel au cosinus de l'angle moyen de déviation entre deux cycles adjacents (θ). Une autre caractéristique importante des SCLs polyaromatiques réside dans l'énergie de résonance des cycles aromatiques (E^{Res}) qui tend à confiner les électrons π dans les cycles et donc à limiter leur délocalisation le long de la chaîne. Enfin, le greffage de substituants donneurs ou accepteurs sur le SCL permet, en modifiant les niveaux HOMO et LUMO, d'influencer sur la valeur de E_g par un terme E^{Sub} . Alors que ces quatre premiers termes gouvernent l'écart HOMO-LUMO (ΔE) d'un SCL isolé, le passage de la molécule au matériau met en jeu un cinquième paramètre lié aux interactions intermoléculaires dans la phase condensée (E^{Int}). Le gap du matériau est alors défini par :

$$E_g = E^{\delta r} + E^{\theta} + E^{\text{Res}} + E^{\text{Sub}} + E^{\text{Int}} \quad (1)$$

Compte tenu de l'interdépendance de plusieurs des facteurs mis en jeu, il est difficile d'attribuer à cette relation une réelle signification mathématique. Elle présente toutefois l'intérêt de mettre clairement en évidence les principaux facteurs structuraux devant être pris en compte dans la définition de stratégies de synthèse visant à contrôler la largeur de gap des SCLs.

Le poly(isothianaphène) et l'approche quinoïde

La synthèse du poly(isothianaphène) (PITN) par Wudl *et al.*, en 1984, représente historiquement la première tentative de réduction du gap des PCs [10]. Cette approche repose sur l'idée que la condensation du cycle benzénique et du noyau thiophénique aboutit à un système à 10 électrons π dans lequel seul l'un des deux cycles peut contenir un sextet aromatique. La comparaison des énergies de résonance montre que la forme aromatique du benzène ($E^{\text{Res}} = 1,56$ eV) est plus fortement stabilisée que celle du thiophène ($E^{\text{Res}} = 1,26$ eV). Ceci va se traduire par un accroissement du poids relatif des formes non aromatiques du cycle thiophénique (c et d) et donc par une stabilisation de la forme quinoïde du polymère correspondant (*schéma 1*). Cette modification de la géométrie du système conjugué conduit à une réduction importante de E_g qui passe de

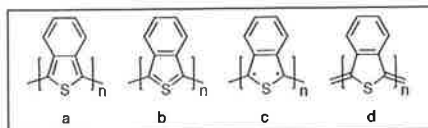


Schéma 1.

2,0-2,2 eV pour le PT à 1,1-1,2 eV [11].

Depuis ces premiers travaux, le PITN est devenu le prototype des PCs à faible gap tandis que le renforcement du poids relatif de la forme quinoïde s'est peu à peu imposé comme l'archétype des stratégies de réduction du gap [11].

La rigidification du système conjugué

Alors que la synthèse du PITN visait essentiellement la réduction du facteur E^{Res} , l'augmentation du poids relatif de la forme quinoïde n'est pas sans conséquence sur d'autres termes de l'équation (1) et, en particulier, E^{θ} et éventuellement $E^{\delta r}$.

Les travaux menés au Limmo d'Angers sur ces thèmes font appel à une approche différente qui repose sur la rigidification par pontage covalent de SCLs dérivés du thiophène. En plus d'une diminution attendue du terme δr , l'intérêt de cette stratégie réside dans la suppression définitive du désordre rotationnel et des problèmes liés à la régidéfinition des polymères issus de monomères thiophéniques substitués en position 3. Cette démarche s'inspire en partie de travaux antérieurs sur le polyacène, polymère qui résulte de l'extension de la série des hydrocarbures condensés, naphthalène, anthracène... et qui peut être vu comme un ruban de graphite unidimensionnel (*schéma 2*).

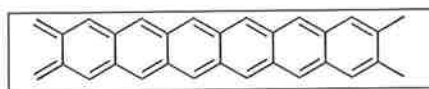


Schéma 2.

Bien que n'ayant pas été synthétisé jusqu'à présent, le polyacène a donné lieu à plusieurs études théoriques qui prévoient une quasi-fermeture du gap et une structure de bande de type métallique [11]. Dans le même ordre d'idée, le groupe de Klaus Müllen a récemment montré que le pontage covalent du poly(*p*-phénylène) (PPP) permettait de

diminuer le gap de 3,2 à 2,5 eV [12]. La largeur de gap obtenue demeure cependant relativement élevée, la forte énergie de résonance du cycle benzénique étant probablement un facteur limitant.

L'ensemble de ces éléments amène à conclure que la rigidification de SCLs possédant un caractère aromatique moindre devrait permettre d'aboutir à une réduction substantielle de E_g . En raison de la plus faible énergie de résonance du thiophène, le poly(thiophène) ou mieux encore le poly(thiénylènevinylène) représentent des substrats particulièrement adaptés à la mise en œuvre de cette approche.

Cependant, compte tenu de la différence de réactivité des positions α et β du cycle thiophénique, le pontage de ces polymères pose des problèmes de synthèse beaucoup plus complexes qu'en série PPP. Aussi, afin de tester la validité de notre démarche nous avons, au cours d'une première étape, synthétisé différentes séries de bithiophènes et de dithiényléthylènes pontés qui ont été ensuite utilisés soit comme précurseurs de PCs électrogénérés soit comme motifs de base pour l'élaboration de SCLs moléculaires de structure rigide.

Polymères conjugués dérivés de précurseurs pontés

Depuis les premiers travaux sur la synthèse électrochimique des poly(thiophènes), le bithiophène est apparu comme un précurseur particulièrement intéressant qui allie un potentiel d'oxydation très inférieur à celui du thiophène à une grande facilité à électropolymériser même à faible concentration [5]. Sur la base de ces résultats, deux séries de précurseurs bithiophéniques pontés soit par un carbone sp^2 soit par un carbone sp^3 ont été synthétisés (*schéma 3*).

La comparaison des principales données électrochimiques et optiques des systèmes pontés avec celles du bithiophène **1** montre qu'à l'exception de la cétone **5**, le pontage produit dans tous les cas une diminution du potentiel d'oxydation du précurseur et un déplacement bathochrome du maximum d'absorption (*tableau 1*). Dans le cas des composés **5-7** pontés par un carbone sp^2 , l'interférence avec les effets

Tableau I - Données optiques et électrochimiques des bithiophènes pontés et des polymères correspondants (ref. ECS).

Précurseur	E_{ox} (V)	λ_{max} (nm)	E_{ox} Poly (V)	E_g (eV)
1	1.32	304	1.05	2.30
2	1.05	331	0.60	-
3	1.14	342	0.70	0.90
4	1.10	354	0.72	1,40
5	1.36	342	0.85	1.10
6	1.03	356	0.62	1.30
7	1.23	387	0.69	-

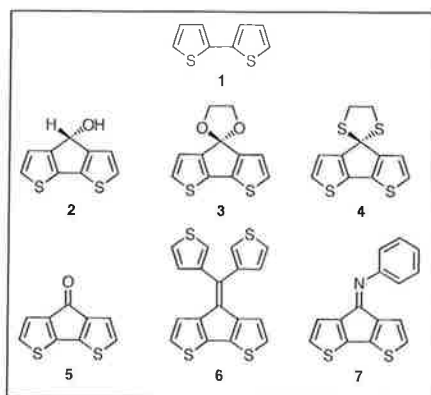


Schéma 3.

électroniques des différents substituants ne permet pas d'isoler l'influence du pontage. Celle-ci est cependant clairement mise en évidence par les caractéristiques des composés 2-4 pontés par un carbone sp^3 .

L'électropolymérisation de ces précurseurs conduit, dans tous les cas, aux polymères correspondants [13]. La comparaison des valeurs de E_g déterminées sur ces polymères montre clairement que le pontage du précurseur provoque une diminution importante de E_g . Cet effet est particulièrement marqué dans le cas des poly(3) et poly(5) pour lesquels E_g atteint des valeurs de l'ordre de 0,90-1,10 eV [14]. Comme le montrent les voltampérogrammes de la figure 3, cette réduction de E_g se traduit par un rapprochement des systèmes rédox correspondant à l'oxydation et à la réduction du polymère.

Ces effets ont été attribués d'une part à la parfaite planéité des molécules pontées comme le confirment les structures X (figure 4) et, d'autre part, à une modification des longueurs de liaisons conduisant à une diminution du terme E_{δ^r} .

Le poly(thiénylènevinylène) (PTV) présente un gap de l'ordre de 1,80 eV, sensiblement inférieur à celui du PT

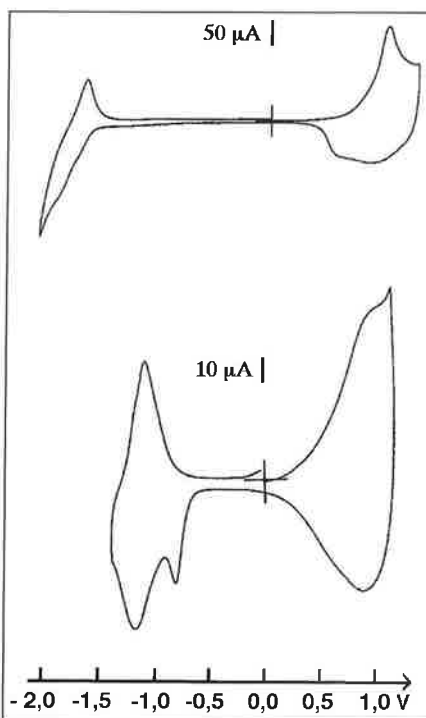


Figure 3 - Voltampérogrammes cycliques des poly(1) (haut) et poly(3) (bas) dans 0,1 M Bu_4NPF_6/CH_3CN , $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, réf. ECS.

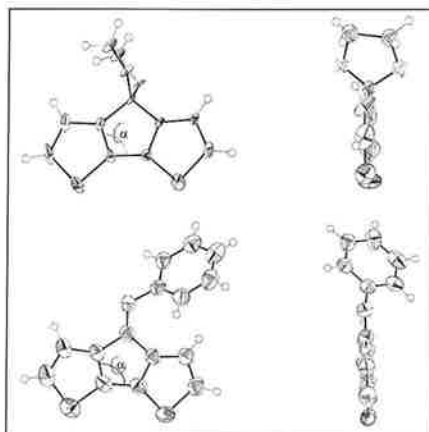


Figure 4 - Vues ORTEP de 3 (haut), et 7 (bas).

(2,00 eV). Cette différence est liée à l'alternance double liaison/hétérocycle qui, tout en limitant le désordre rotationnel, réduit le caractère aromatique global du système conjugué [11]. De ce

point de vue, les PC obtenus par polymérisation de dérivés du dithiényléthylène 9 (schéma 4) présentent un intérêt particulier puisqu'ils permettent d'associer certaines caractéristiques structurales du PTV aux avantages de l'électropolymérisation.

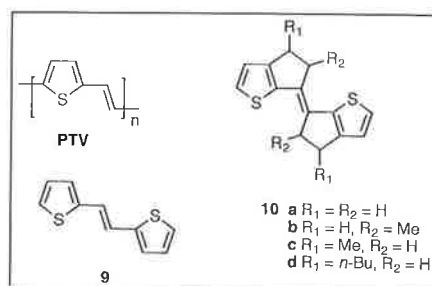


Schéma 4.

A la suite des résultats obtenus sur les bithiophènes pontés nous avons cherché à étendre cette démarche par la synthèse de nouveaux précurseurs dithiényléthylène à structure pontée 10.

Comme le montre le spectre d'absorption électronique (figure 5), le pontage de la molécule produit une forte exaltation de la structure fine vibronique caractéristique des systèmes rigides. De plus, la rigidification conduit à une augmentation d'un facteur 4,5 du rendement quantique de fluorescence par rapport à la molécule non pontée [13].

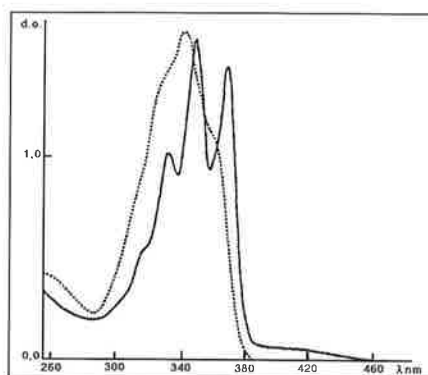


Figure 5 - Spectres UV-vis enregistrés dans CH_2Cl_2 de 10a (trait plein) et 9 (pointillé).

La comparaison des données électrochimiques fait apparaître une importante diminution du potentiel d'oxydation qui passe ainsi de 1,10 V pour le composé 9 à 0,70 V pour les composés 10. Des calculs théoriques basés sur des données de diffraction X nous ont permis de démontrer que la diminution de 0,4 eV de l'écart HOMO-LUMO (ΔE) induite par le pontage de la molécule, résulte d'une diminution de la diffé-

rence de longueur des liaisons simples et doubles, δr passant de 0,10 Å, valeur généralement observée dans les PCs, à environ 0,075 Å [15].

L'électropolymérisation des composés **10** conduit à des polymères qui présentent d'une part un potentiel d'oxydation considérablement réduit (de 1,0 V pour le poly(**9**) à 0,34 V pour le poly(**10d**) et, d'autre part, comme le montre le décalage bathochrome du seuil d'absorption du spectre électronique (figure 6), une diminution du gap de 1,80 à 1,40 eV [16].

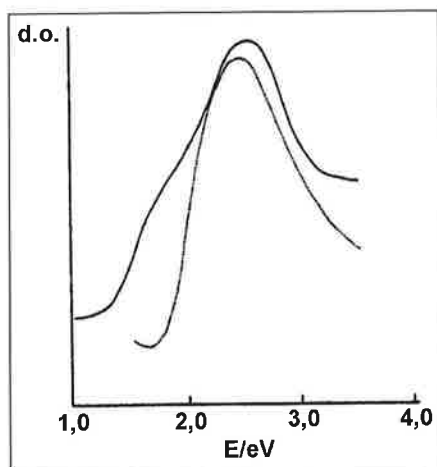


Figure 6 - Spectres d'absorption électronique de films minces de poly(**9**) (pointillé) et poly(**10a**) (trait plein).

Compte tenu de ces résultats, nous avons cherché à étendre cette stratégie par la synthèse d'un analogue ponté **12** de l' α -terthiényl **11** (schéma 5).

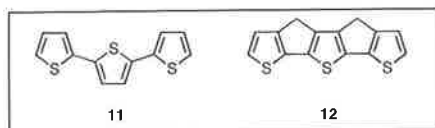


Schéma 5.

Comme attendu, la structure RX (figure 7) confirme la parfaite planéité de la molécule et révèle d'importantes modifications des longueurs de liaisons intra- et intercycles ainsi qu'un pincement de l'angle α qui met également en évidence la contrainte exercée par le pontage [13].

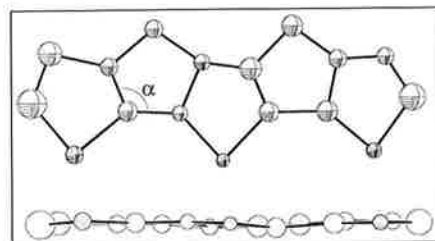


Figure 7 - Vue ORTEP de **12**.

La comparaison des voltampérogrammes de la figure 8 montre que la rigidification du terthiényl conduit à un rapprochement considérable des vagues d'oxydation et de réduction qui traduit une diminution de ΔE de 3,20 à 1,40 eV [17].

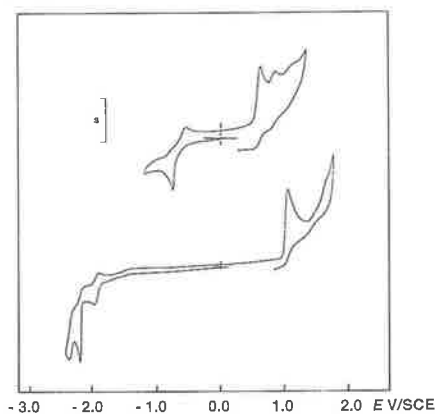


Figure 8 - Voltampérogrammes cycliques de : (haut) **12** dans 0,1 M Bu_4NPF_6/CH_3CN , $s = 2 \mu A$, $v = 100 mV.s^{-1}$, (bas) **11** dans 0,1 M Bu_4NPF_6/CH_3CN , $s = 2 \mu A$ (oxydation), et 0,1 M Bu_4NI/DMF ($s = 4 \mu A$) (réduction), $v = 100 m.s^{-1}$.

Comme dans le cas du dithiényléthylène, la rigidification de la molécule provoque une augmentation très importante du rendement quantique de fluorescence qui s'accroît d'un facteur 3 (figure 9) [13].

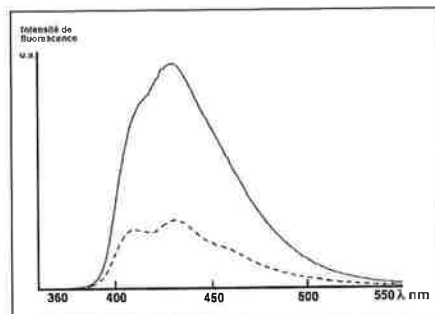


Figure 9 - Spectres d'émission de fluorescence de **11** (pointillé) et **12** (trait plein).

Enfin, en dépit d'une électropolymérisation rendue difficile par la forte stabilisation du cation radical, une diminution du gap du polymère de 2,40 à 1,20 eV par rapport au poly(**11**) a été mise en évidence [17].

Oligomères conjugués à structure rigide

Ces quelques exemples démontrent clairement que la rigidification de la structure du précurseur permet, en

réduisant le désordre rotationnel et vibrationnel, d'aboutir à une réduction importante de la largeur du gap. Étant donné que le pontage du précurseur ne permet d'éliminer qu'une partie des sites possibles de rotation dans le polymère, il est raisonnable de penser que la généralisation de cette démarche à des SCLs plus étendus devrait conduire à une réduction supplémentaire du gap. Cependant, l'extension de cette démarche par la synthèse de précurseurs plus longs se heurte à un obstacle majeur. En effet, comme l'ont montré les travaux de différents groupes, l'augmentation de la longueur de conjugaison du précurseur conduit à une stabilisation du cation radical correspondant et donc à une baisse de sa réactivité qui va limiter considérablement, voire inhiber totalement, le processus d'électropolymérisation [5]. Ainsi, les difficultés rencontrées lors de l'électropolymérisation du terthiényl ponté **12** montrent qu'il est très peu probable qu'un tétramère ponté puisse polymériser. En revanche les résultats obtenus sur la molécule **12** elle-même indiquent qu'il est très certainement plus intéressant d'élaborer des matériaux moléculaires à partir d'oligomères de structure totalement rigide plutôt que de polymériser des précurseurs étendus.

Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, deux séries de SCLs moléculaires dérivés du bithiophène et du DTE pontés substitués aux deux extrémités par des motifs 1,3-dithiole-2-ylidène ont été synthétisées. Cette démarche s'appuie sur des résultats déjà obtenus au laboratoire qui ont montré que le fort pouvoir donneur- π du motif 1,3-dithiole-2-ylidène permettait de réduire de manière substantielle le gap HOMO-LUMO d'oligomères conjugués [18]. D'autre part, les fortes interactions intramoléculaires entre l'atome de soufre du cycle thiophénique et l'un des atomes de soufre du groupe 1,3-dithiole permettent d'assurer la rigidité des deux portions terminales de ces molécules [18,19]. On aboutit ainsi à des systèmes hybrides qui peuvent être vus comme des analogues étendus du tétrathiafulvalène de structure totalement rigide.

L'analyse comparative des propriétés électrochimiques des systèmes dérivés de bithiophènes pontés (**14** et **15**)

(schéma 6) montre une forte diminution du potentiel d'oxydation par rapport à l'analogue non ponté **13** et ce, même lorsque le carbone de pontage du bithiophène est porteur d'un groupe attracteur (**14**).

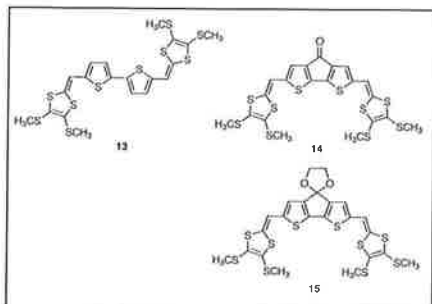


Schéma 6.

Par ailleurs, dans le cas des composés **14** et **15** on observe à la fois une multiplication des états oxydés et réduits ainsi qu'un déplacement positif du potentiel de réduction de l'ordre d'un volt par rapport à l'analogue non ponté (figure 10).

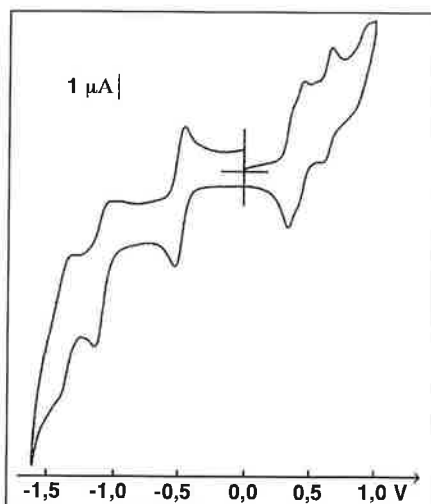


Figure 10 - Voltampérogramme cyclique de **15** dans 0,1 M Bu₄NPF₆/CH₃CN, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$, réf. ECS.

Les données électrochimiques et optiques conduisent à des valeurs de ΔE de l'ordre de 0,90-1,00 eV [20], tandis que le spectre optique d'un film mince de **15**, obtenu par sublimation sous vide, montre que le matériau correspondant présente une largeur de gap de 1,20 eV [13]. Cette valeur voisine de celle du PITN et de certains des polymères présentés ci-dessus montre clairement que la rigidification totale d'un SCL de longueur relativement limitée permet de réduire considérablement la largeur de

gap du matériau correspondant et d'atteindre des valeurs proches des plus faibles obtenus sur les polymères.

L'extension de cette démarche au cas des espaceurs dithiényléthylène pontés (**17**) (schéma 7) conduit de nouveau à des systèmes π -conjugués de structure parfaitement plane à l'exception des substituants du motif 1,3-dithiole (figure 11).

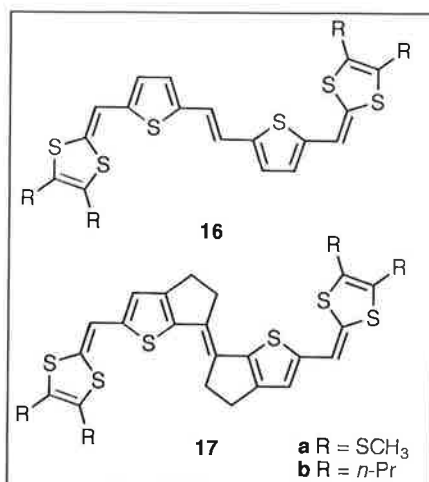
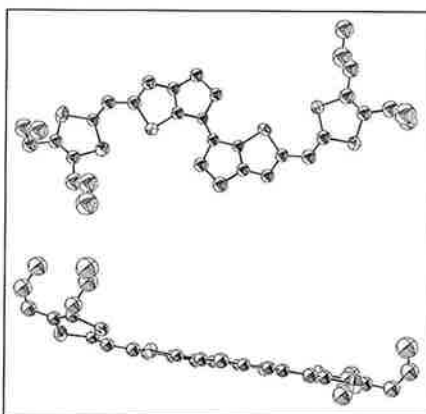


Schéma 7.

Figure 11 - Vue ORTEP de **17B**.

Comme attendu, le pontage du motif central produit une diminution du potentiel d'oxydation et de l'écart Homo-Lumo. Toutefois, l'amplitude des effets observés est notablement plus faible que dans le cas des espaceurs bithiophéniques. Comme l'ont montré les études de diffraction X, cet effet moindre est lié au fait que les composés de référence comportant un espaceur dithiényléthylène non ponté possèdent déjà une structure quasi plane. En revanche, la comparaison des longueurs de liaisons C-C au sein de l'espaceur révèle à nouveau une forte décroissance de δr dans les systèmes pontés ce qui permet d'expliquer la réduction de ΔE [13].

La nécessité de maintenir une structure totalement rigide aux SCL a été définitivement démontrée par la synthèse du composé **19** dans lequel les deux moitiés rigides de la molécule sont reliées par une liaison simple thiophène-thiophène (schéma 8).

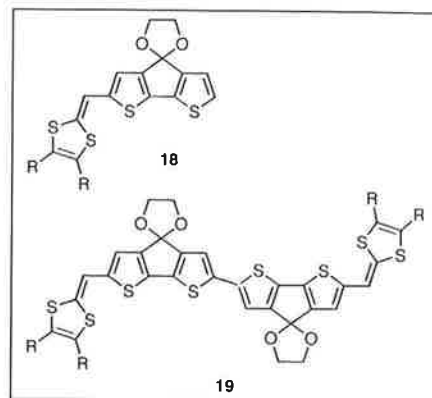


Schéma 8.

Contrairement à ce que l'extension apparente de la conjugaison aurait pu laisser présumer, le potentiel d'oxydation de ce composé est supérieur à celui de son analogue **15** et identique à celui du composé **18** correspondant à la moitié de la molécule. Ce résultat ainsi que la similitude des λ_{max} de **18** et **19** (436 nm) confirme que les deux moitiés de la molécule sont situées dans deux plans perpendiculaires et par conséquent non conjuguées [13]. Alors que, dans les oligothiophènes, l'angle moyen de torsion entre cycles adjacents est de l'ordre de 10-30°, ces résultats montrent que l'association de deux motifs rigides par une simple liaison tend à accroître l'angle de torsion autour de cette liaison et donc à limiter de façon drastique la conjugaison effective. Ainsi, pour être efficace, la stratégie de pontage doit impérativement englober la totalité de la molécule.

Conclusion et perspectives

Ces quelques exemples montrent que la rigidification du système conjugué constitue une stratégie efficace permettant, par le contrôle du degré d'alternance des liaisons simples et doubles, de réduire considérablement la largeur du gap et d'améliorer les propriétés de transmission électronique des SCLs.

Bien que la synthèse d'un véritable métal organique demeure à long terme un objectif fascinant, les nouvelles

règles d'ingénierie moléculaire définies au cours de ces travaux ont déjà des conséquences importantes pour différents domaines de recherche. Ainsi, les premiers exemples de chromophores « push-pull » contruits autour d'espaces rigides ont montré une amélioration notable de l'efficacité de génération de second harmonique et de la stabilité. De plus, l'exaltation des propriétés émissives induite par la rigidification ouvre des perspectives particulièrement intéressantes pour l'élaboration de nouveaux oligomères et polymères conjugués plus efficaces et plus stables utilisables comme éléments actifs dans les diodes électroluminescentes.

Enfin, ces résultats soulignent également l'intérêt qu'il y aurait d'une part à synthétiser des SCLs rigides plus étendus et, d'autre part, à généraliser cette approche à d'autres systèmes et en particulier aux polyènes. Ces deux axes de recherche sont actuellement en cours de développement dans notre laboratoire.

Références

- [1] *Molecular Electronic Devices*, Carter F.L. Ed., Marcel Dekker, New York, **1982** ; *New J. Chem.*, Molecular Electronics, **1991**, vol. 15.
- [2] *Handbook of Conducting Polymers*, Skotheim T.A. Ed., Marcel Dekker, New York, **1986**.
- [3] Peierls R.E., *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London, **1956**.
- [4] Lyons L.E., *Aust. J. Chem.*, **1980**, *33*, p. 1717.
- [5] Roncali J., *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, p. 711.
- [6] Garnier F., Haijalaoui R., Yassar A., Srivastava P., *Science*, **1994**, *265*, p. 1684 ; Katz H.E., Dodabalapur L., Torsi L., Elder D., *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, p. 2238.
- [7] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B., *Nature*, **1990**, *347*, p. 539.
- [8] Marder S.R., Perry J.W., *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, p. 804 ; Long N.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 21.
- [9] Brédas J.L., *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, p. 3808 ; Kertesz M., Lee Y.-S., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, p. 2690.
- [10] Wudl F., Kobayashi M., Heeger A.J., *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, p. 3382.
- [11] Roncali J., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, p. 173.
- [12] Scherf U., Müllen K., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1991**, *12*, p. 489.
- [13] Brisset H., thèse de doctorat de l'université d'Angers, **1996**.
- [14] Brisset H., Thobie-Gautier C., Gorgues A., Jubault M., Roncali J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 1305.
- [15] Brisset H., Blanchard P., Illien B., Riou A., Roncali J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, p. 569.
- [16] Roncali J., Thobie-Gautier C., Elandaloussi E., Frère P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 2249 ; Blanchard P., Brisset H., Illien B., Riou A., Roncali J., *J. Org. Chem.* (sous presse).
- [17] Roncali J., Thobie-Gautier C., *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, p. 846.
- [18] Roncali J., Giffard M., Frère P., Jubault M., Gorgues A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, p. 689 ; Benahmed-Gasmi A., Frère P., Elandaloussi E., Roncali J., Orduna J., Garin J., Jubault M., Riou A., Gorgues A., *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, p. 2291 ; Elandaloussi E., Frère P., Roncali J., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, p. 6121.
- [19] Roncali J., Rasmussen L., Thobie-Gautier C., Frère P., Brisset H., Sallé M., Bacher J., Simonsen O., Hansen T.K., Benahmed-Gasmi A., Orduna J., Garin J., Jubault M., Gorgues A., *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, p. 841.
- [20] Brisset H., Thobie-Gautier C., Jubault M., Gorgues A., Roncali J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, p. 1765.

Maurice LAURENT

19, rue Sevran - 38000 GRENOBLE
Tél. : 04 76 54 05 93 - Fax : 04 76 54 32 63

FLAMEL TECHNOLOGIES

Parc Club du Moulin à Vent
33, avenue du Docteur-G.-Lévy
69693 VÉNISSIEUX CEDEX
Tél. : 78.77.68.04 - Fax : 78.01.18.59

L'industrie chimique française en 1996

Extraits de la conférence de presse de Jean Gauvin, président de l'Union des Industries Chimiques (UIC)

Lors de la conférence de presse du 11 mars dernier, Jean Gauvin a présenté l'activité de l'industrie chimique française en 1996. Celle-ci a réalisé un chiffre d'affaires de 430 milliards de francs, soit une croissance d'un peu moins de 2 %. Ceci traduit une baisse des prix qui, conjuguée à une hausse des coûts des matières premières, notamment énergétiques, a entraîné une érosion des marges.

Dans une année de conjoncture médiocre, en France comme en Europe, l'industrie chimique française a néanmoins réussi à accroître sensiblement son volume de production. En revanche, ses marges bénéficiaires se sont légèrement érodées.

Après une année 1995 à la fin de laquelle les mouvements sociaux avaient contribué à limiter la croissance de l'industrie chimique à 1 %, celle-ci a connu une nette reprise au premier trimestre 1996. Cette reprise s'est poursuivie, mais à rythme plus lent, jusqu'à l'été au début duquel le climat conjoncturel apparaissait prometteur, en France comme dans le reste de l'Europe. La deuxième partie de l'année a démenti cet optimisme avec une activité évoluant en dents de scie jusqu'en décembre.

La progression de 3 % en volume de l'activité de l'industrie chimique, en 1996 (*tableau I*), constitue un résultat satisfaisant compte tenu des conditions économiques qui ont prévalu en Europe.

Ce résultat a été atteint grâce à :

– une évolution favorable des exportations : + 3,4 % (en valeur) ;

– au plan intérieur, au développement de ses ventes sur certains marchés porteurs tels l'agriculture ou l'emballage. En revanche, le bâtiment, la construction électrique et, en fin d'année, l'industrie automobile, ont fléchi ;

– au fait qu'une part importante (40 %) des ventes de l'industrie chimique est destinée à la consommation des ménages qui a connu un développement soutenu (+ 2,3 %).

Tableau I - Évolution de la production chimique française par secteurs (en volume).

	1995/94	1996/95
Chimie minérale	- 0,2 %	- 3,2 %
Chimie organique	- 2,3 %	+ 4,5 %
Parachimie	+ 0,6 %	+ 6,7 %
Savons-détergents-parfumerie-cosmétiques	+ 1,4 %	+ 2,9 %
• Chimie hors pharmacie	- 0,3 %	+ 3,4 %
Pharmacie	+ 5,6 %	+ 1,8 %
• Ensemble de la chimie	+ 1 %	+ 3 %

Source : INSEE

La croissance de l'industrie chimique française s'est révélée sensiblement supérieure à celle de la production industrielle, qui a atteint à peu près 1 %, et à celle du PIB (+ 1,3 %). Elle a également dépassé d'environ un point la croissance moyenne de la chimie européenne.

Évolution de la production

La production a évolué de façon très inégale selon les secteurs.

• Dans la chimie de base :

– malgré l'amélioration de la conjoncture dans les engrais, l'activité de la chimie minérale, affectée par la faiblesse de certains marchés (métallurgie, industrie textile notamment), s'est dégradée ;

– en revanche, après un début d'année difficile dû au mouvement de réduction des stocks, la production de la chimie organique a nettement progressé grâce au soutien croissant de l'exportation (dans les matières plastiques notamment).

• Dans la parachimie, dont la performance globale s'est améliorée, le bilan est très contrasté selon les familles de produits, ceci en fonction de la conjoncture dans les principaux secteurs clients : situation difficile pour les peintures (bâtiment, industrie automobile), amélioration pour l'agrochimie et les parfums et cosmétiques, notamment du fait de leurs exportations.

• La pharmacie a subi l'effet des mesures gouvernementales de freinage des dépenses de santé et son rythme de croissance s'est ralenti après un bon début d'année. L'exportation est venue ensuite compenser le tassement de la demande intérieure.

Le commerce extérieur

Le solde du commerce extérieur, déjà largement positif dans les années précédentes, s'est encore accru : il est passé de 40,7 milliards de francs en 1995 à 46,7 milliards en 1996.

Les exportations ont progressé de 3,4 % et les importations de 0,6 %. Le niveau des prix du commerce extérieur,

inférieur cette année à celui des prix de 1995, explique en partie la modestie des variations en valeur.

Ce bilan très positif doit être considéré dans la perspective d'ensemble du marché mondial, dans lequel l'Europe de l'Ouest, qui est de plus en plus le « marché intérieur » pour les productions de la chimie française, représente à elle seule 69 % des exportations de celle-ci.

Apprécier le commerce extérieur en termes de taux d'exportation et d'excédent des échanges est devenu aujourd'hui insuffisant : il est nécessaire désormais de prendre en compte la « part de marché » que détient la production chimique française dans cet espace plus vaste que l'espace national.

Se maintenant à une part du commerce mondial voisine de 8 %, les exportations françaises de produits chimiques obtiennent un taux de couverture des échanges proche aujourd'hui de 130 %.

De son côté, la production à l'étranger des sociétés françaises représente une part notable de leur activité totale ; cette production induit à son tour des courants d'échanges là encore favorables en termes d'excédent.

L'industrie chimique française dégage aujourd'hui un excédent d'échanges supérieur à 10 % de son chiffre d'affaires ; conséquence d'un développement à l'international poussé depuis dix ans, elle atteint un meilleur équilibre entre ventes en Europe et grande exportation. Reste que la position des ventes françaises sur plusieurs pays à potentiel élevé est encore insuffisante, en deçà du poids réel des producteurs français dans l'ensemble mondial.

Parmi les bonnes performances du commerce extérieur et par groupes de produits, il faut noter l'accélération des exportations de produits pharmaceutiques (+ 14,4 %), qui s'est manifestée principalement à destination de l'Europe de l'Ouest, celle des produits phytosanitaires (+ 15 %) et celles des parfums et cosmétiques (+ 5,5 %).

Les matières plastiques ont également vu leurs ventes à l'étranger se développer (+ 8 % en tonnage), mais en s'accompagnant d'une baisse en valeur de 4,8 %.

A l'importation, les mouvements les plus importants concernent les engrais (+ 9,2 % en tonnage et + 3,2 % en valeur), et les médicaments (+ 8,2 %).

Perspectives pour 1997

La reprise réelle de l'économie dépendra pour une grande part d'un accroissement des dépenses d'investissements.

Après la forte chute de ces dépenses à partir du point haut de 1990, l'année 1995 avait enregistré une reprise de 6 %. Cette tendance paraît s'être poursuivie en 1996, avec une hausse de ces dépenses estimée aujourd'hui à 7 %.

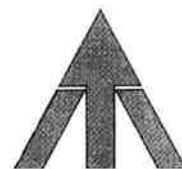
Par ailleurs, les montants d'investissements incorporent aujourd'hui une part croissante de technologies nouvelles, contribuant à un enrichissement en qualité de ceux-ci.

Plusieurs facteurs favorables se trouvent réunis qui permettent d'escompter une accélération de la croissance de l'économie en 1997.

Les taux d'intérêt sont revenus à des niveaux bas, allégeant d'autant le service des dettes publiques. La hausse du dollar redonne une marge de compétitivité aux producteurs européens. Enfin, l'expansion se généralise dans le monde, assurant un bon soutien du côté de l'exportation.

L'économie française pourrait ainsi atteindre un taux de croissance voisin de 2,5 %, estimation retenue également pour l'Europe.

Dans un tel schéma, l'industrie chimique devrait enregistrer une progression d'activité du même ordre qu'en 1996, c'est-à-dire 3 % en volume.



MEDIACO-VRAC

Le Groupe MEDIACO

MEDIACO LEVAGE :

N°1 Français du levage

MEDIACO VRAC :

Stockage portuaires de liquides en vrac

COPAC VRAC :

Transport national et international en citernes

Siège social :

MEDIACO VRAC

BP 83 - 13321 MARSEILLE CEDEX 16

Tél. : 04 91 09 59 00 - Fax : 04 91 60 34 99

L'hydrogène industriel : synthèse, purification

Claude Rimbault* direction Stratégie, économie, programme, IFP

Summary : *The industrial hydrogen : synthesis, purification*

The most widely spread element in Universe, hydrogen, can be found on earth, but the most often combined with other elements in water, hydrocarbons and living organisms. Industrial hydrogen can be produced from a mixture composed mainly of carbon monoxide and hydrogen, usually called « syngas ». The latter is fabricated by steamreforming of light hydrocarbons, or by partial oxidation of heavy hydrocarbons, coal or biomass (wood). After shift conversion of the carbon monoxide to hydrogen and carbon dioxide by reaction with steam, the resulting gas is purified to eliminate the carbon dioxide and also some impurities like hydrogen sulfide and residual carbon monoxide. The final purity of hydrogen is higher than 95 % in volume.

Mots clés : *Hydrogène, gaz de synthèse, vaporéformage, oxydation partielle, hydrocarbures.*

Key-words : *Hydrogen, syngas, steamreforming, partial oxidation, hydrocarbons*

L'hydrogène est l'élément le plus répandu dans l'univers. Constituant de l'eau et des organismes vivants, il fut identifié comme élément (air inflammable) par Cavendish en 1766. Lors de la synthèse de l'eau à partir de ce gaz et de l'air, il prit le nom d'hydrogène. En 1784, Lavoisier et Meusnier mirent au point sa préparation par décomposition de l'eau sur du fer chauffé au rouge, ce qui permit ultérieurement d'en produire de grandes quantités de façon simple et économique. Ainsi, dès la fin du XVIII^e siècle, les ballons d'observation gonflés à l'hydrogène supplantèrent les mongolfières, trop fragiles, qui venaient tout juste d'être inventées : l'utilisation du butane les remettra à l'honneur.

Dans l'industrie, l'hydrogène provient de plusieurs sources, essentiellement l'eau et les composés hydrocarbonés, selon des processus brièvement rappelés ci-après :

- dans l'industrie pétrolière et pétrochimique, par les opérations de reformage catalytique et de vapocraquage : ces techniques sont décrites dans *L'Actualité Chimique* de janvier-février 1996, p. 33 à 41 ;

- par électrolyse d'eau pure ou de saumure, procédé qui fait l'objet de *L'Actualité Chimique* de janvier-février 1995, p. 39 à 42 ;

- par réaction de la vapeur d'eau sur les hydrocarbures légers, pour la synthèse de l'ammoniac ou la production d'hydrogène de haute pureté (95 % vol) en raffinage et pétrochimie : c'est l'opération de *vaporéformage* ;

- par action de l'oxygène et de la vapeur d'eau non seulement sur les hydrocarbures, mais aussi sur le charbon ou la biomasse : c'est l'opération d'*oxydation partielle* (encore appelée *gazéification*).

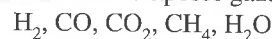
Ce sont ces deux derniers modes de production d'hydrogène qui sont décrits et analysés dans cet article.

* Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.67.29. Fax : 01.47.52.70.14. E-mail : claude.rimbault@ifp.fr

Les principes généraux

Une étape incontournable : le gaz de synthèse

Le vaporéformage et l'oxydation partielle (figure 1) conduisent à ce qu'il est convenu d'appeler le gaz de synthèse, qui est constitué de 5 composés gazeux :



et de certaines impuretés provenant des charges traitées ou de l'oxygène, H_2S , N_2 , Ar..., qui se comportent comme des inertes dans le mélange. Il est le point de départ de nombreuses synthèses.

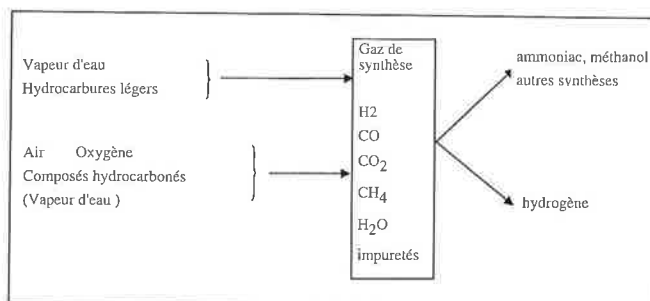
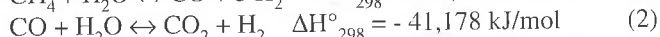


Figure 1 - Le gaz de synthèse.

A l'équilibre, la composition du gaz de synthèse peut être calculée par 5 équations :

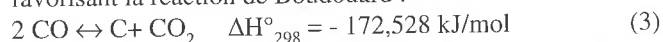
- 3 équations de bilan, vérifiant la conservation des atomes de carbone, oxygène et hydrogène,

- les 2 réactions équilibrées suivantes, reliant les pressions partielles des composés :



La première (inverse de la réaction dite de méthanisation) est fortement endothermique et exentropique, donc favorisée par les températures élevées et les pressions faibles ; la deuxième, appelée *conversion* est exothermique et donc plus complète à basse température.

Il faut cependant éviter de tomber dans les conditions favorisant la réaction de Boudouard :

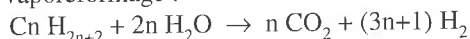


Ce schéma théorique simplifié est utile, en particulier en modélisation thermodynamique, car il permet, à partir de la seule analyse élémentaire des réactifs en présence et des conditions opératoires (pression, température), de prévoir approximativement la composition du gaz. Cependant, les processus et technologies mises en œuvre sont complexes et sont très différentes selon que l'on utilise le vaporéformage ou l'oxydation partielle.

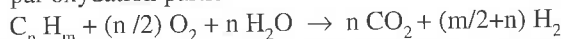
Schéma de principe de la production d'hydrogène

De façon idéale, la production d'hydrogène à partir des hydrocarbures pourrait s'écrire de la façon suivante :

- par vaporéformage :



- par oxydation partielle :



La réalité est plus complexe du fait du passage obligé par le gaz de synthèse, qui doit être enrichi en hydrogène par conversion, et débarrassé des composés autres que l'hydrogène (figure 2). Il convient donc d'analyser plus en détail ces deux processus.

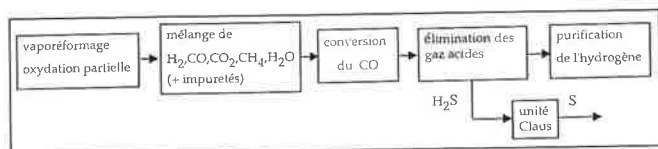


Figure 2 - Chaîne de production d'hydrogène de haute pureté.

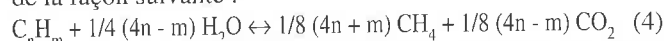
Les procédés industriels

Le vaporéformage

Le vaporéformage est effectué, en présence de catalyseur, sur des hydrocarbures légers dont le point d'ébullition ne dépasse pas 200 °C. La charge doit être traitée au préalable (élimination du soufre, de l'arsenic, des halogènes), et les dernières traces de H₂S sont piégées dans un réacteur de garde à l'oxyde de zinc fonctionnant vers 350-450 °C.

Réactions chimiques

Pour le méthane, les équations (1) et (2) qui régissent l'équilibre du gaz de synthèse sont suffisantes pour décrire le processus. La vapeur d'eau oxyde de façon ménagée les hydrocarbures supérieurs par une réaction exothermique, pratiquement complète entre 400 et 600 °C, qui peut s'écrire de la façon suivante :

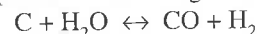


Cette dernière réaction complète la modélisation thermodynamique du vaporéformage.

Il faut tenir compte de réactions parasites possibles de décomposition des hydrocarbures, aboutissant à la formation de suies :



Elle peut être évitée en ajustant le taux de vapeur, qui redonne CO + H₂ par la réaction du gaz à l'eau :



Les catalyseurs de vaporéformage

Les catalyseurs utilisés sont à base de nickel sur un support réfractaire très résistant aux chocs thermiques. L'action du nickel peut être promue par d'autres éléments (U, W). Le support est à base d'alumine, alumine magnésie, de magnésie ou de ciments réfractaires divers. Le catalyseur peut aussi être imprégné d'un élément alcalin, comme le potassium : son rôle est de minimiser la formation de carbone.

Les catalyseurs se présentent sous forme de billes, pastilles ou anneaux de diamètre voisin de 1 cm. La teneur en nickel peut aller de 7 à 35 %. La surface du catalyseur est très faible, de l'ordre de quelques m²/g.

Les conditions opératoires du vaporéformage

La température moyenne varie de 700 à 900 °C en sortie de zone réactionnelle et sous des pressions de 1,5 à 3,0 MPa absolus (15 à 30 bar). On cherche en général la pression la plus élevée possible. Le rapport H₂/CO varie de 2,5 à 6 selon la charge à traiter ; il augmente avec son poids moléculaire pour assurer l'oxydation ménagée des hydrocarbures (réaction 4).

La vitesse spatiale est de 1 600 à 5 000 litres par heure de charge hydrocarbonée vaporisée par litre de catalyseur.

La technologie du vaporéformage

La chaleur de réaction est fournie par un four tubulaire (figure 3). Quelque soit le type de four choisi, il comporte deux zones :

Une zone de radiation :

Elle comporte un faisceau de tubes remplis de catalyseur, jusqu'à 500 dans les plus grosses unités, dont le diamètre interne est de l'ordre de 10 cm, la longueur de 10 à 15 mètres et l'épaisseur de 18 à 20 mm. Ces tubes sont disposés verticalement en une ou plusieurs rangées séparées par des brûleurs, suspendus à des dispositifs de contrepoids ou de ressorts, permettant d'éviter le fluage dû à la dilatation et reliés à des collecteurs d'entrée et de sortie (en Incoloy 800

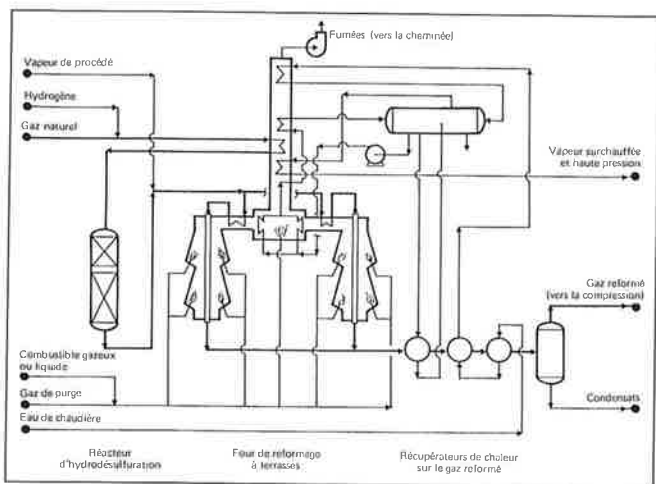


Figure 3 - Four de vaporéformage.

avec lyres de dilatation). Ils sont en aciers alliés et peuvent supporter des températures de peau de 1 000 °C. La température maximale admissible diminue lorsque la pression augmente et varie selon la qualité des aciers.

Une zone de convection :

Les fumées issues de la zone de radiation servent à préchauffer la charge à réformer, puis le mélange vapeur-hydrocarbures, l'eau de chaudière, l'air de combustion et à surchauffer la vapeur : le rendement thermique de l'ensemble du four avoisine 90 % : les fumées envoyées vers la cheminée sont à environ 200 °C.

On récupère une partie de la chaleur des effluents dans des chaudières de récupération à tubes de fumées (pression limitée à 7 MPa) ou à tubes d'eau.

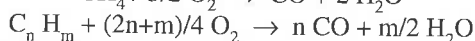
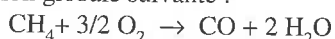
Enfin un économiseur achève la récupération de calories du gaz de réformage.

L'oxydation partielle

L'oxydation partielle peut s'appliquer à toutes les ressources contenant du carbone en proportion notable, comme les hydrocarbures (légers, lourds, asphaltes, coke de pétrole) ou le charbon et la biomasse (bois).

Aspects chimiques et cinétiques de l'oxydation partielle

Les mécanismes chimiques qui interviennent dans l'oxydation partielle sont extrêmement complexes, en particulier lors de la gazéification du charbon ou de la biomasse. Pour les hydrocarbures, l'oxydation ménagée peut être représentée par la réaction globale suivante :



Cette réaction, exothermique et exentropique, est quasi complète et porte le mélange gazeux à une température élevée (1 000 à 1 400 °C), moyennant un préchauffage des réactifs vers 300 °C, utilisant de la chaleur récupérée sur les effluents. Le niveau thermique élevé favorise la décomposition des hydrocarbures conduisant à la production de suies, surtout avec des hydrocarbures lourds (résidus sous vide,

asphaltes...) ; une injection de vapeur permet de limiter leur formation.

Aux températures atteintes, suies mises à part, on peut considérer que le mélange gazeux est à l'équilibre thermodynamique, régi par les équations de méthanisation inverse (1) et de conversion (2). Le bilan atomique et les équations d'équilibres doivent être complétées par un bilan enthalpique (itératif), pour trouver la température finale. Certains proposent d'introduire une correction de température dans les coefficients (approche à l'équilibre) pour améliorer les résultats du calcul par rapport aux valeurs réelles, mais le résultat n'est pas probant.

La figure 4 montre l'évolution de la composition et de la température du gaz de synthèse en fonction du rapport H₂/CH₄.

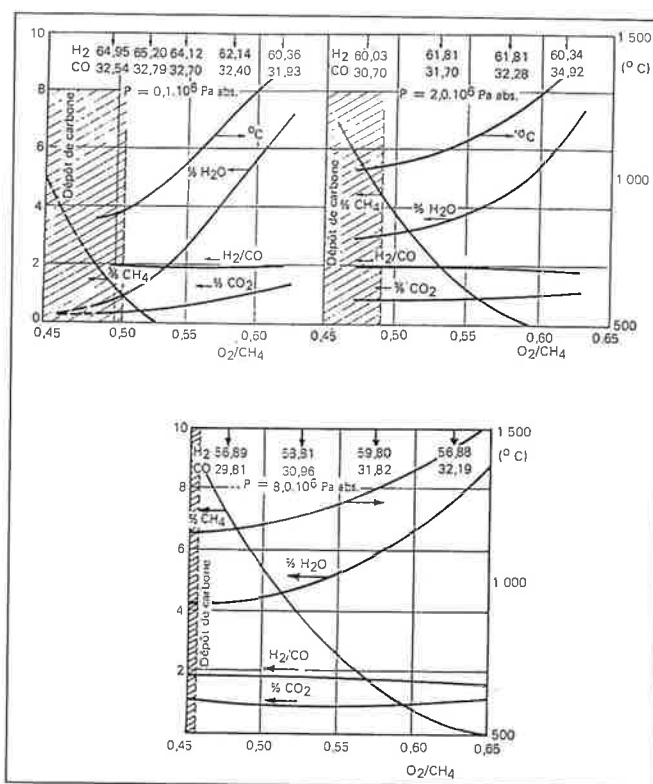


Figure 4 - Oxydation partielle - Composition à l'équilibre.

Technologie de l'oxydation partielle des hydrocarbures

L'oxydation partielle des hydrocarbures est réalisée au moyen de brûleurs (Shell, Texaco) dans une chambre de combustion recouverte intérieurement d'un ciment réfractaire pour l'isolation de la paroi. Ces réacteurs peuvent fonctionner de 0,1 à 7 ou 8 MPa.

Avec le gaz naturel, l'effluent est refroidi dans une chaudière spéciale, qui produit de la vapeur à haute pression pour les besoins du procédé, en particulier pour la distillation de l'air. Les gaz sont ensuite lavés à l'eau pour éliminer les suies.

Les suies peuvent être recyclées après avoir été extraites par du naphta, de la boue formée par lavage (figure 5). L'extrait peut être renvoyé à l'oxydation partielle ou traité par rebouillage avec un hydrocarbure lourd pour récupérer le naphta.

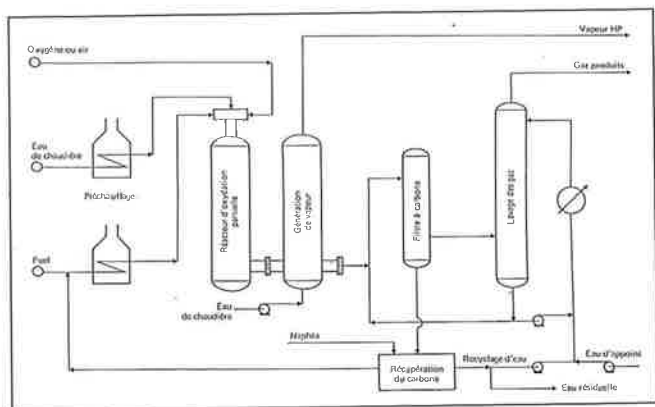


Figure 5 - Oxydation partielle : procédé Shell.

Pour les hydrocarbures lourds, qui peuvent avoir une teneur appréciable en métaux, le gaz est refroidi puis lavé par contact direct avec de l'eau déminéralisée.

La charge hydrocarbonée est mise en contact avec la boue sortant du gazéifieur ; elle en extrait la suie dont une grande partie est ainsi recyclée.

Technologie de la gazéification du charbon

Après séchage, concassage et broyage, le charbon peut être gazéifié en utilisant diverses techniques :

- réacteurs à lit mobile (Lurgi), qui ont l'inconvénient dans ce cas de produire par volatilisation beaucoup de méthane,
- réacteurs à lit fluidisé (Winkler),
- réacteurs à lit entraîné (Koppers, Texaco).

Technologie de la gazéification du bois

Le bois est séché entre 100 et 300 °C, puis pyrolysé et gazéifié en dessous de 1 000 °C. Le gaz produit, riche en méthane, n'est pas adapté à la synthèse de l'hydrogène.

Remarque - Nouvelles technologies de production du gaz de synthèse

Pour la synthèse du méthanol et de l'ammoniac, de nouveaux procédés combinent le vaporéformage et l'oxydation

partielle, cette dernière fournissant la chaleur nécessaire à la première (Combined Reforming de Lurgi, Autothermal Reforming de Haldor Topsoe, Catalytic Partial Oxydation de Davy McKee, Combined AutoReforming de Uhde...). Mais en revanche le vaporéformage conduit à un rapport H₂/CO plus élevé tandis que l'oxydation partielle permet de traiter des charges lourdes : ces nouvelles techniques ne paraissent donc pas présenter des avantages importants dans le cas de la production d'hydrogène.

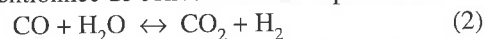
La production de l'hydrogène

Composition du gaz de synthèse

La composition du gaz de synthèse dépend de la technologie employée, de la charge traitée, et des conditions opératoires (température, pression, taux de vapeur, taux d'oxygène) comme l'a montré la figure 4. Ces dernières seront dictées par des considérations économiques, mais aussi par le produit final recherché : hydrogène, méthanol, synthèses Fischer-Tropsch,... On cherche en général à minimiser la formation de CO₂ et le méthane résiduel. Le tableau I présente un certain nombre de compositions de gaz sec parmi d'autres possibles, à partir des technologies évoquées.

L'enrichissement en hydrogène

L'oxyde de carbone est transformé en hydrogène par la réaction déjà mentionnée de conversion à la vapeur d'eau :



Elle est favorisée par les basses températures et un excès de vapeur d'eau ; il faut ainsi descendre en dessous de 250 °C pour obtenir une conversion quasi totale du CO. Mais, dans ces conditions, les réactions de méthanisation et de formation de carbone peuvent aussi se développer : le recours à des catalyseurs actifs et sélectifs est donc obligatoire.

On opère en deux étapes après avoir refroidi au préalable le mélange gazeux jusqu'à 350 °C.

Tableau I - Composition du gaz de synthèse.

charge	Vaporéformage		Oxydation partielle					
	gaz naturel	naphta	gaz naturel	fuel lourd	asphalte pétrolier	charbon	charbon	bois
type de réacteur			brûleur	brûleur	brûleur	lit mobile	lit entraîné	lit fluidisé
constituants								
H ₂	75,5	69,0	58,9	47,3	41,4	38,1	34,7	31
CO	13	20	35,5	46,7	47,7	21	52,4	39
CO ₂	9,7	9,2	4,5	4,4	7,6	29	10,3	27
CH ₄	1,8	1,8	1,0	0,6	0,02	9,0	0,1	3
N ₂ + Ar			0,1	0,2	1,6	0,8	0,9	
H ₂ S + COS + NH ₃			-	0,8	1,68	2,1	1,6	

La conversion haute température

Elle évite la production de coke. Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de fer (90 % poids) et d'oxyde de chrome (10 % poids). Ce catalyseur supporte de faibles quantités de soufre mais la vitesse de réaction de la forme sulfurée est deux fois moins élevée.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- pression : celle du gaz,
- température : 350 à 450 °C, voire 550 °C ; compte tenu de l'exothermicité importante de la réaction, le catalyseur est disposé en plusieurs lits fixes, avec des « quenchs » intermédiaires ou des échanges de chaleur à l'extérieur,
- taux de vapeur : $H_2O/gaz\ sec = 0,6$ et $H_2O/gaz\ total = 0,4$ en moles,
- VVH (vitesse volumique horaire) : de 2 000 à 4 000 en m^3 de mélange par m^3 de catalyseur et par heure ; la vitesse spatiale est d'autant plus élevée que la pression est plus forte.

La teneur en CO à la sortie est de 1 à 2 % volume.

Pour les mélanges à plus forte teneur en soufre, on peut utiliser des catalyseurs au cobalt et au molybdène, à une température de 290-300 °C. Ils hydrolysent le COS et transforment certains composés azotés (HCN) en NH_3 .

La conversion basse température

Elle s'effectue en présence de catalyseurs constitués d'oxydes de cuivre (15-30 % poids), promus par de l'oxyde de zinc, et déposés sur alumine.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- pression : celle du mélange,
- température : 200-250 °C avec éventuellement des « quenchs » intermédiaires,
- taux de vapeur : $H_2O/gaz\ sec = 0,5$ en moles,
- VVH : de 2 500 à 5 000 h^{-1} .

Le gaz final contient encore de 0,1 à 0,4 % volume de CO rapportés au gaz sec.

Les catalyseurs de conversion sont sensibles à divers poisons, en particulier aux composés halogénés et soufrés. Ils sont souvent précédés d'un lit ou réacteur de garde désulfurant et déchlorant à 200 °C : oxyde de zinc ou oxyde alcalin déposé sur alumine.

Ces catalyseurs sont aussi sensibles aux chocs thermiques : au dessus de 270 °C on observe un début de frittage accompagné d'une perte d'activité. Il faut également éviter la condensation de la vapeur d'eau qui entraînerait une baisse de résistance mécanique.

Dans le procédé avec oxydation partielle, la conversion peut-être intégrée avec l'élimination des gaz acides.

La deuxième étape de conversion basse température n'est pas nécessaire si la purification finale se fait par un cycle PSA.

L'élimination des gaz acides

Selon le mode d'oxydation ménagée utilisé et la nature de la charge traitée, l'élimination des gaz acides fera appel à des schémas différents.

Dans le cas des effluents de réformage à la vapeur, opérant sur des charges désulfurées, seul le CO_2 devra être éliminé, après la conversion à basse température.

Les effluents de l'oxydation partielle ou de la gazéification contiennent de l' H_2S en teneur appréciable. On peut procéder en une ou deux étapes :

- après conversion du CO : sur catalyseurs cobalt-molybdène, élimination de H_2S et CO_2 ;
- avant conversion du CO : élimination de la totalité de l' H_2S (et aussi d'une partie du CO_2) ; après conversion, élimination du seul gaz carbonique.

Les procédés industrialisés (ils sont nombreux) sont basés essentiellement sur l'absorption par solvant :

• **L'absorption chimique** réversible : elle est peu sélective. Les gaz absorbés sont libérés par élévation de température et baisse de la pression. Les procédés les plus utilisés sont les suivants :

- Alkanolamines : monoéthanolamine (MEA, procédé Ucar de Union Carbide) diéthanolamine (DEA), triéthanolamine, méthyldiéthanolamine (MDEA, procédés Dow, Shell, BASF), diisopropylamine (DIPA, procédé Shell)...

- Sels alcalins : carbonates de potassium ou de sodium avec ou sans amines (procédés Hot-Pot, Benfield, Catacarb, Carsol, Vetrocoke...).

La figure 6 donne le schéma de principe d'une unité à la MEA.

• **L'absorption physique** par solvants : Les constituants sont d'autant mieux absorbés que leur pression partielle est élevée. Le solvant est régénéré par détente ; cette dernière étape peut être sélective. Les solvants les plus utilisés sont :

- l'éther diméthylque du polyéthylène glycol (procédé Selexol de Union Carbide),

- le méthanol (procédé Rectisol de Lurgi).

• **L'absorption mixte** combine les effets chimiques et physiques :

- amines + méthanol (procédé Amisol de Lurgi),

- DIPA + sulfolane + eau (procédé Sulfinol de Shell).

Remarque : Après l'extraction des gaz acides, il y a une étape supplémentaire pour la transformation d' H_2S en soufre élémentaire, le plus souvent par la réaction de Claus : s'il existe déjà une unité Claus surdimensionnée près de l'installation de production d'hydrogène et traitant des volumes importants, l' H_2S et le CO_2 peuvent être extraits simultanément. Sinon, il peut être nécessaire de procéder à leur extraction de façon sélective, pour que l' H_2S ne soit pas trop dilué dans le dioxyde de carbone.

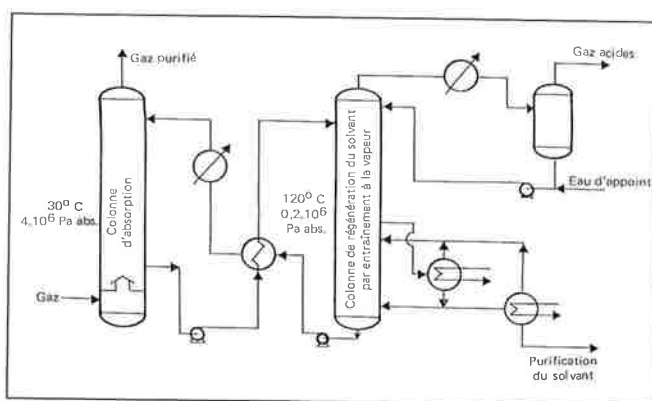


Figure 6 - Schéma de principe d'une unité d'absorption (alkanolamines).

La purification finale de l'hydrogène

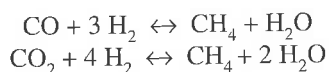
Les procédés de purification de l'hydrogène se répartissent en quatre techniques :

- la méthanation,
- l'adsorption,
- la perméation (membranes organiques ou métalliques),
- la cryogénie (lavage par l'azote liquide dans la synthèse de l'ammoniac, par exemple).

Les deux premières sont les plus utilisées dans les unités de grande capacité et seront les seules considérées ici. On choisit l'une ou l'autre en fonction du degré de pureté recherché.

La méthanation

A la sortie de l'extraction des gaz acides, le gaz contient encore un peu de CO (0,1 à 0,5 %), de CO₂ (0,05 à 0,3 %) et de CH₄ (0,1 à 0,5 %). Le CO et le CO₂ résiduels sont des poisons de catalyseurs métalliques et ils sont transformés en méthane :



Ces deux réactions, inverses de celles du vaporéformage, sont pratiquement totales en dessous de 300 °C et se déroulent en présence de métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments (Ni, Co, Ru). La plupart des catalyseurs sont à base de Ni (15 à 35 %) promu par du chrome ou du cobalt, déposés sur alumine ou malaxés avec un liant du type ciment. L'exothermicité des réactions conduit à opérer en 2 lits, avec refroidissement intermédiaire.

La température va de 240 à 370 °C.

La VVH de 6 000 à 1 000 h⁻¹.

L'adsorption

Certains solides sont des adsorbants très actifs, en particulier les tamis moléculaires. Ils laissent passer l'hydrogène, molécule de petite taille et peu polarisable, tandis qu'ils retiennent les composés plus volumineux et particulièrement les molécules polaires. On peut régénérer les tamis par élévation de température (temperature swing adsorption), mais ce processus de réchauffages et de refroidissements successifs est lent. On lui préfère l'abaissement de la pression, dans un cycle dit PSA (Pressure Swing Adsorption).

Ce cycle comprend quatre phases successives : adsorption, dépressurisation, purge à basse pression et recompression. On peut effectuer le cycle dans deux lits, l'un pour l'adsorption, l'autre pour les trois dernières phases, mais cette façon d'opérer conduit à des pertes importantes en hydrogène. En pratique, on préfère augmenter le nombre de lits, quatre au minimum et, dans les dernières versions du procédé (UOP, Linde) 10 lits, voire plus.

Le principe est illustré par la figure 7. Le premier lit étant en phase d'adsorption, le deuxième est en cours de dépressurisation, fournissant le gaz pour la purge du troisième et une remise en pression partielle du quatrième. La remise en pression finale de ce dernier est effectuée avec une partie de l'hydrogène purifié.

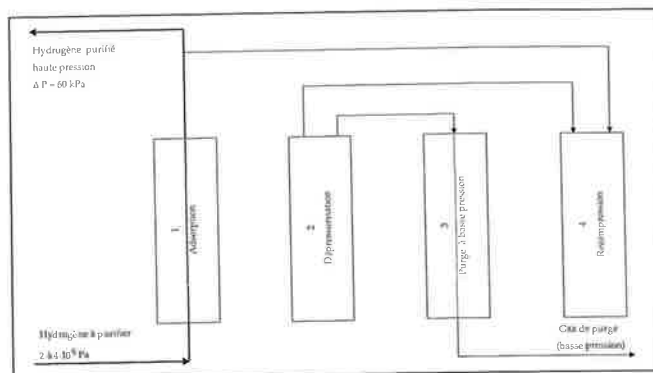


Figure 7 - Cycle PSA.

Le rendement d'un cycle PSA est fonction des paramètres suivants :

- nombre d'adsorbants,
- différentiel de pression entre le gaz à purifier et le gaz de purge, ce dernier étant évacué à une pression de 0,1 à 1 MPa,
- pression du gaz de charge (optimum vers 3,5-4 MPa),
- teneur en hydrogène du gaz à purifier.

Le tableau II montre un résultat de purification par PSA :

Tableau II - Purification d'un courant d'hydrogène par PSA.

en kmoles	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂ + Ar	Total
Charge	90,58	2,90	4,36	0,46	1,71	100
Hydrogène purifié	78,83			0,06	0,29	79,18
Purge	11,75	2,90	4,36	0,40	1,41	20,8

Conclusion

Il n'est pas inutile de rappeler ici quels sont les principaux usages de l'hydrogène et les perspectives que l'on peut entrevoir pour les prochaines années.

Les grands consommateurs industriels d'hydrogène sont :

- le raffinage du pétrole : sa capacité mondiale de production d'hydrogène (réformage de naphta compris) est de l'ordre de 80 Mt/an, dont environ 7 Mt par vaporéformage et oxydation partielle,
- la synthèse de l'ammoniac : la capacité mondiale de production d'ammoniac est voisine de 120 Mt/an, ce qui correspond à une consommation de plus de 20 Mt d'hydrogène,

la pétrochimie : le vapocraquage en produit de l'ordre de 8 % avec une charge d'éthane, et moins de 2 %, avec une charge de naphta, soit quelques millions de t/an au total. Il est utilisé, entre autres, pour l'hydrogénation des hydrocarbures acétyléniques contenus dans les oléfines (éthylène, propylène) et le traitement des essences de vapocraquage.

Les contraintes croissantes pour la protection de l'environnement devraient se traduire par une augmentation notable de la consommation d'hydrogène dans l'industrie du raffinage pour hydrotraiter aussi bien les distillats moyens, comme le gazole moteur, que les fractions lourdes pour la production de fiouls industriels à basse teneur en soufre.

La croissance de la population et du niveau de vie, en particulier dans les pays en voie de développement, ne peut que renforcer les besoins en ammoniac et en dérivés de la pétrochimie.

A plus long terme, du fait de sa combustion non polluante, certains pensent que l'hydrogène sera, avec l'électricité, le vecteur principal de l'énergie, alimentant par réseau des stations service, des centrales à turbines à gaz ou à piles à combustible, et même directement les foyers domestiques. Dans cette optique, c'est son coût du transport qui pourrait être le principal facteur limitatif, du fait de son faible pouvoir calorifique par unité de volume gazeux.

Références

Ouvrages de base

- Chauvel A., Lefebvre G., Castex L., *Procédés de Pétrochimie*, Éditions Technip, Paris, 1985.
 Lefebvre G., *L'hydrogène*, Les Techniques de L'Ingénieur, Paris (en cours de réédition).
Gas conditioning and processing, vol 4, Campbell Petroleum Series, Oklahoma, 1982.

Publications récentes

- Francis Fong W., Quintana M.E., *HYTEX A novel process for hydrogen production*, NPRA 89th annual Meeting, San Antonio, Texas, 17-19 mars 1991.
 Lutz P., Borel P., *The hydrogen market in refining and petrochemicals in France*, Hydrogen Energy Progress IX, p. 1891-1901, 9th World hydrogen energy Conference, Paris, 22-25 juin 1992.
 Johansen T., Raghuraman K.S., Hakett L.A., *Trends in hydrogen plant design*, Hydrocarbon Processing, août 1992, p. 119-127.
 Fleming G.K., Dupuis G.E., *Hydrogen membranes recovery estimates*, Hydrocarbon Processing, avril 1993, p. 61-64.
Pétrole et Techniques, n° 390, septembre-octobre 1994 : L'hydrogène, maillon essentiel du raffinage de demain,
 - Raimbault C., Abrassart P., Espeillac M., Bilan actuel et perspectives en raffinerie-cas de la France, p. 43.
 - Le Gall A., Vaporéformage : développements récents et amélioration des performances, p. 44-55.
 - Higman C., Perspectives and experience with partial oxidation of heavy residues, p. 56-61.
 - Gardner J., Cogeneration (hydrogen and electric power) using the Texaco Gasification Power system technology, p. 62-69.
 - Bourbonneux G., Critères d'intégration et de conception des chaînes de production d'hydrogène, p. 70-87.
 - Baltés J.C., Farina G.L., Fontana M., Économie comparée des différentes voies de production d'hydrogène, p. 88-93.

Le numéro 7 de décembre 1996 de *L'Actualité Chimique* « **Chimie de coordination aux frontières de la réactivité, des matériaux et de la biologie** » peut faire l'objet d'une commande au numéro.

Prix : membres de la SFC (n° de sociétaire :) 50 F
 non-membres de la SFC 100 F

NOM : Prénom :

Adresse d'expédition :

Code postal : Ville :

Nombre d'exemplaires souhaités :

Ci - joint :

- bon de commande
 chèque postal
 chèque bancaire

Ce bulletin est à adresser, accompagné du règlement ou d'un bon de commande, à la Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Produits « chimiques » et produits « naturels »

Leur action sur l'homme

Robert Lichtenberger* ancien directeur des recherches de PCUK

Summary : « *Chemical* » versus « *natural* » products

Chemistry is in somewhat of a turmoil. The chemical it produces are all too often wrongly regarded by the public as dangerous to mankind, in contrast to products derived from natural sources and implicitly regarded as therefore completely safe.

This paper, addressed to critical but open-minded people, emphasises the universality of chemistry, whether natural or man-created.

The vital complex problem of the causes of cancers is taken as typical example.

Issues where there have been major ethical and medical problems from the use of certain industrial chemical products in recent years and the powerful, often illogical, feelings aroused thereby, are also surveyed.

Mots clés : *Produits chimiques, écologie, cancérogénicité, PCB, dioxine, Seveso.*

Key-words : *Chemicals, ecology, cancerogens, benzene polychlorides, dioxine, Seveso.*

Les chercheurs et les producteurs de produits chimiques se sentent parfois soupçonnés d'être des empoisonneurs publics.

Pour beaucoup, ce qui est « naturel » est sain, et ce qui est « chimique » sent le soufre.

En tant qu'amoureux de la nature, mais ne détestant pas la chimie, nous pouvons donc poser la question : quelle est la différence entre « produit chimique » et « produit naturel » ?

Pour le grand public, c'est simple : le produit chimique est ce qui sort d'une usine. On oublie qu'une bonne partie des produits agro-alimentaires sortent aussi de véritables usines.

Quant au chimiste, il doit bien avouer qu'il ne sait pas quelle est la différence entre une molécule naturelle et la même molécule obtenue par synthèse ! Il n'y a pas deux sortes d'atomes, donc deux sortes de molécules (mis à part la radioactivité qui ne joue pas de rôle dans notre environnement habituel).

Mais ceci est trop sommaire pour nous satisfaire.

Définissons d'abord la chimie : c'est la science de la matière et de ses transformations. Cela va des plus lointaines étoiles (nous connaissons bien leur composition chimique) jusqu'à la composition du corps humain que nous

connaissons moins bien parce qu'elle est beaucoup plus complexe.

Mais nous savons, par exemple, que nos neurones, qui captent nos sensations, les traitent et transmettent les ordres à nos muscles, le font par électrochimie. C'est par la même voie qu'ils communiquent entre eux et, par conséquent, jusqu'à notre pensée : nous sommes tributaires de mécanismes chimiques.

De même, l'encyclopédie qui définit ce que sera chacun de nous à sa naissance, je veux parler de notre patrimoine génétique, est écrite dans un langage purement chimique, qui n'est pas en base 26 comme la dite encyclopédie, ni en base 10, ou 2, mais en base 4.

Comme chacun sait, les quatre lettres sont les quatre amines différentes, fixées dans l'ordre qu'il faut sur les lignes phosphatribonucléiques de nos chromosomes.

Jusqu'au siècle précédent, la distinction entre chimique et naturel ne se posait pas, puisqu'il était admis que seule la nature pouvait faire la synthèse, en particulier des produits organiques !

Depuis lors, Wöhler, puis Berthelot et bien d'autres, ont fait tomber ce mythe.

Mais il n'en reste pas moins que la nature est prise en compte dans la grande majorité des noms usuels des espèces chimiques : des noms provenant principalement du règne végétal, mais aussi des règnes animal et minéral. Dans l'ordre alphabétique, cela va de « abiétique » à « zymotaxol », ou si l'on préfère, l'ordre de la complexité : de « méthane » à « ribonucléique ».

Il y en a des milliers, et la liste continue à s'allonger avec les « pyrétroïdes » « vincamines » et autres « taxotères »...¹

La chimie est donc manifestement fille de la nature. Est-elle fille dénaturée ?

* 15B, chemin de la Patinière, 69230 Saint-Genis-Laval. Tél. : 04.78.51.78.00.

C'est ce que nous allons examiner, car la question peut se poser en ce qui concerne *notre* chimie.

Cette industrie résulte de l'activité scientifique et industrielle qui depuis un siècle a fait entrer dans notre environnement des espèces moléculaires qui n'y étaient pas, ou en faible quantité auparavant.

L'ingéniosité des chimistes leur a permis de synthétiser un nombre de molécules diverses qui doit actuellement dépasser les deux millions. Une grande partie de celles-ci ne sont pas nouvelles dans la nature où le nombre de molécules différentes doit plutôt se compter en milliards. Le plus grand des chimistes est incontestablement le Bon Dieu.

Les produits de la nature sont presque toujours des mélanges complexes. Les composants qui font le parfum ou le goût sont toujours la résultante de plusieurs dizaines voire centaines de molécules différentes. C'est ce qui fait leur richesse, leur « nez ». Mais, en ce qui concerne les remèdes naturels, c'est parfois moins heureux.

Prenons l'exemple de la quinine qui a rendu de grands services. Elle se trouve dans le quiquina, arbuste tropical, où elle est accompagnée par 25 autres alcaloïdes en proportions variables, ayant tous une action différente sur l'organisme, et tous toxique à forte dose comme la quinine elle-même [1].

A l'inverse, les produits de synthèse qui sont mis sur le marché sont généralement dits « purs », c'est-à-dire composés d'une seule espèce de molécule.

Dans le cas de la quinine, celle-ci a été remplacée par un produit très voisin : la plasmoquinine, premier médicament de synthèse à caractère antipaludique. Il est à la fois plus efficace et moins toxique que la quinine.

Examinons maintenant l'action des produits chimiques naturels et synthétiques sur l'homme puisqu'on accuse parfois ces derniers, et pas toujours à tort, d'être responsables de maladies et de dégradations de l'environnement.

Nous nous pencherons principalement sur le problème du cancer, car il présente un aspect immédiat, facilement identifiable et émotionnel dans nos vies, et chacun d'entre nous a des parents ou des amis qui en sont morts.

Je me référerai particulièrement à une remarquable publication de B.N. Ames et L.S. Gold, parue il y a quatre ans dans *L'Actualité chimique* [2].

B.N. Ames est le premier spécialiste de la cancérogénicité, directeur du plus important laboratoire voué à cette discipline, en Californie.

Le résumé que je vais vous en faire vous paraîtra très surprenant, voire iconoclaste, aussi, je précise que cet article est basé sur deux cents études publiées dans le monde (États-Unis, Allemagne, Japon, Grande-Bretagne...) et qu'il a reçu l'aval de l'US National Cancer Institute, de l'US Environmental Protection Agency, etc. qui ne passent pas pour des plaisantins !

Cette publication est intitulée : « Misconceptions on pollution and the causes of cancer ».

Première fausse opinion :

« La fréquence des cancers augmente ».

D'après le National Institute of Cancer, la fréquence a baissé de 13 % depuis 1950, pour toutes les tranches d'âge jusqu'à 85 ans, à l'exception du cancer du poumon. Au-delà de cet âge, il n'a pratiquement pas bougé. Les Européens de l'Ouest, les Américains et les Japonais sont en meilleure santé qu'ils ne l'ont été tout au long de leur histoire.

Deuxième fausse opinion :

« Les risques de cancérogénicité sur l'homme peuvent être prouvés par les essais sur les rongeurs » (rats et souris).

Pour obtenir à un prix tolérable des résultats avec les rongeurs, il faut conduire ces essais avec un nombre élevé d'animaux soumis à des doses chroniques très fortes, parfois voisines de la DMT (dose maximale tolérée) pendant au moins deux ans. La compréhension récente des mécanismes de division des cellules, qui peuvent aboutir aux cancers chez ces animaux conduit à la conclusion que l'on ne peut pas transposer ce résultat aux expositions généralement faibles auxquelles les humains sont soumis.

Le Centre International pour une Écologie Scientifique (Paris) l'a formulé ainsi en 1993 : « Les évaluations des risques de cancer basées sur l'extrapolation depuis de fortes doses aux faibles doses sont scientifiquement non fondées ».

Autrement dit, ce n'est pas parce qu'un produit a été classé cancérogène à la suite de ces essais, que nous devons nécessairement nous en priver totalement, et vous verrez que c'est fort heureux !

Des certitudes quant aux risques de cancérogénicité pour les humains ne peuvent résulter que de l'épidémiologie, ou du fait que tel produit est cancérogène à faible dose pour les rongeurs.

Troisième fausse opinion :

« La plupart des cancérogènes et autres toxines sont d'origine synthétique en particulier les phytosanitaires ».

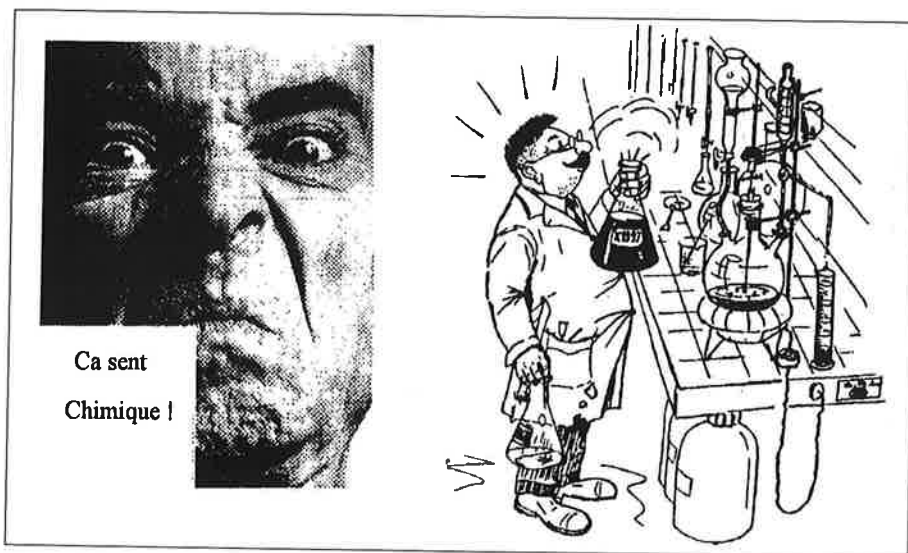


Figure 1 - Pour beaucoup, ce qui est « naturel » est sain, et ce qui est « chimique » sent le soufre. (Dr).

Or, toutes les plantes produisent des toxines, c'est-à-dire des phytosanitaires naturels pour se protéger des maladies, des insectes et des prédateurs. Le pyrèthre et la roténone sont bien connus, mais les chimistes en ont identifié des dizaines de milliers d'autres.

De ce fait, « 99,99 % de tous les pesticides que nous absorbons sont des produits naturels présents dans les plantes » précisent B.N.Ames et collaborateurs [3].

Par exemple, dans les choux, on a trouvé quarante-neuf molécules pesticides naturelles, dont on a identifié les formules chimiques. Chaque plante, comestible ou non, possède son jeu, en général quelques douzaines de molécules protectrices contre les maladies et les insectes.

En cas de stress (attaque par des insectes ou des micro-organismes), leur proportion s'élève à des doses qui peuvent être toxiques pour l'homme. La FDA² estime que chaque personne absorbe journalièrement 1 200 mg de pesticides naturels, et 0,09 mg de pesticides synthétiques (en outre, environ la moitié de ces derniers ont été testés, comme non cancérigènes pour les rongeurs, et il est peu probable que, dans l'autre moitié, ils le soient tous).

Quant à la cancérigénéité de ces pesticides végétaux naturels, il est surprenant qu'elle n'ait pas été plus souvent testée (à cause du coût). Mais, assez récemment, vingt-sept d'entre eux l'ont été. On a trouvé que la moitié étaient cancérigènes pour les rongeurs. J.B. Ames cite pour chacun de ces produits, les plantes qui les contiennent et en quelle quantité. Parmi celles qui ont plus de 10 ppm d'un seul de ces cancérigènes, on trouve les pommes, choux, carottes, laitues, oranges, raisin, moutarde, poivre, pomme de terre, café, etc.

Nos tomates contiennent 0,35 g par kg (de matière sèche) de « tomatidine », un alcaloïde beaucoup plus proche de la toxicité sur les humains que la dose légalement tolérée de résidus de produits ou additifs synthétiques dans les aliments.

Presque tout légume ou fruit dans le caddy contient des cancérigènes naturels (toujours selon le test des rongeurs). Mais il n'y a pas lieu de s'en inquiéter car l'homme est protégé des faibles doses de toxiques par plusieurs

types de défenses associées qui ne font pas la différence entre les molécules toxiques synthétiques et les naturelles.

Par contre, la cuisson des aliments est génératrice d'une pléthore de produits mutagènes et cancérigènes, comme l'ont montré une vingtaine de travaux publiés. La cuisson, et pire, le brunissage ou la carbonisation de protéines génèrent ces produits (nitrosamines, benzopyrènes, amines hétérocycliques).

Il a été prouvé qu'un poulet grillé faisait absorber à l'homme plusieurs centaines de fois ce qu'il absorbe comme cancérigène en respirant l'air pollué par les échappements des diesels en une journée moyenne.

Le barbecue, qui était un must dans les réceptions américaines, est maintenant parfois considéré comme une tentative de meurtre !

Quatrième fausse opinion :

« Les risques provenant des toxiques synthétiques sont plus grands que ceux provenant des toxiques naturels »

Tout d'abord, il faut savoir que la très grande majorité des produits naturels n'ont jamais été testés.

Sur 427 produits chimiques testés, dont 350 synthétiques et 77 naturels, la proportion des cancers sur les rongeurs est voisine de la moitié dans les deux cas.

On évoque le fait que la synergie entre plusieurs cancérigènes puisse multiplier les risques. Peut-être est-ce vrai ?, mais tout autant pour les cancérigènes naturels que pour les synthétiques.

Cinquième fausse opinion :

« La toxicologie des produits fabriqués par l'homme est différente de celle des produits naturels »

Il y a plusieurs raisons de balayer cette affirmation (Cf. le célèbre « Silent Spring » de Rachel Carlson) et, là, nous quittons le cadre strict de la cancérigénéité.

Les défenses qui se sont développées chez les animaux dans l'évolution, sont d'un type général, ce qui n'est pas étonnant, vu le nombre et la variété des toxiques naturels auxquels l'homme est

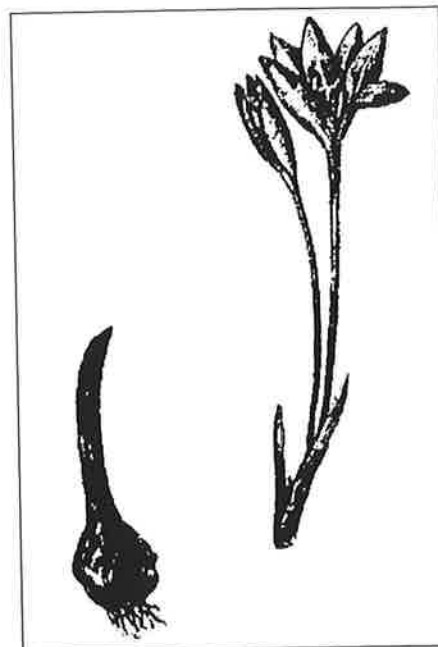


Figure 2 - La colchique. Remède efficace ou poison mortel ?

- Cela dépend de la dose.

exposé. Les principaux mécanismes sont :

- la perte continue de cellules exposées aux toxines (les surfaces de la bouche, le tube digestif, et l'appareil respiratoire, la peau sont renouvelés tous les quelques jours),

- l'induction d'une très grande variété d'enzymes détoxifiantes, provoquée par les agressions que sont les radiations solaires, les oxydants naturels ou synthétiques, etc.),

- l'excrétion active par les cellules du foie, de l'intestin, des poumons,

- la réparation des dommages causés au DNA,

- la dissuasion par la perception olfactive et gustative (âcre, amer, malodorant).

La sélection naturelle évolue trop lentement chez les humains pour qu'ils aient adapté des mécanismes de résistance à des plantes introduites récemment (à l'échelle de l'évolution) dans leur alimentation, et dont il n'est pas prouvé qu'elles soient sans toxicité.

Les défenses naturelles ne fonctionnent pas toujours contre les toxines, fussent-elles naturelles, par exemple des champignons ou des plantes quoiqu'elles aient été présentes tout au long de l'évolution : le botulisme a causé beaucoup de morts³. Les aflatoxines qui peuvent se développer dans les ara-

chides sont les plus actives de tous les cancérigènes connus.

Parfois, des accidents mortels ont été causés par l'absorption du lait de vaches ou de chèvres protégées contre des plantes qui sont toxiques pour l'homme, comme les lupins, ou les arums⁴.

Il existe aussi des substances naturelles qui sont indispensables à la vie à très faible dose, et toxiques à plus forte dose. C'est le cas de métaux tels que : Pb, Co, As, Cr, Cd.

Le cas du formol est particulier : intermédiaire indispensable de la photosynthèse, le formol est aussi un cancérigène avéré.

Le cas du DDT est spécial. Il est sans danger prouvé pour l'homme. Mais il s'accumule dans les graisses. On peut remarquer que c'est aussi le cas de molécules naturelles, par exemple la solanine qui est très toxique et se retrouve stockée dans le foie de gros mangeurs de pommes de terre⁵.

Quoi qu'il en soit, il fallait condamner le DDT pour ses effets sur la reproduction des oiseaux et des poissons. Mais, interdit avant que l'on dispose de remplaçants acceptables pour lutter contre la malaria, celle-ci a repris avec des résultats catastrophiques.

Sixième fausse opinion :

« On peut supprimer les pesticides ».

On ne pourra jamais s'en passer dans notre agriculture, car la domestication et la sélection des variétés de fruits et légumes les éloigne de plus en plus des espèces sauvages d'origine : pommes de terre, haricots, choux, protectrices pour elles, mais souvent toxiques pour les humains.

Dans deux cas au moins (pommes de terre et céleri), de nouvelles variétés très améliorées par rapport à leur résistance aux insectes ont du être abandonnées lorsqu'on s'est aperçu que la plante contenait dix fois plus d'un insecticide naturel très cancérigène.

Il peut aussi arriver que le retrait réglementaire d'un produit synthétique, pour éviter un risque faible de cancer, aboutisse à un risque plus important.

La sélection des pesticides industriels s'est effectuée, essentiellement jusqu'à présent par des tests aléatoires. Mais pour augmenter leur spécificité, il faut dépasser le stade empirique, explorer les mécanismes d'action et mettre en évidence les cibles précises de ces actions.

On peut ainsi diminuer dans des proportions considérables les doses de phytosanitaires (synthétiques ou naturels) : de quelques kg par ha à quelques g par ha. Chaque génération de phytosanitaires est plus bénigne que la précédente pour l'environnement.

En recherchant une priorité parmi les causes de cancer, les équipes de B.N. Ames ont calculé récemment un *taux de risque* tenant compte des risques réels d'ingestion (alimentaire ou respiratoire) pour diverses situations, tout au long de la vie.

Une quarantaine de causes ont été examinées : nous ne donnons dans le *tableau* ci-dessous que quelques exemples avec l'indication du produit cancérigène présent.

Un chiffre aussi bas pour les PCB si redoutés, peut surprendre. Il résulte du fait qu'un produit aussi peu volatil ne peut être ingéré par la respiration qu'en très faible quantité. En outre, la cancérigénéité du PCB n'est que « pro-

bable » et non « certaine » dans la classification du CIRC (Centre International de la Recherche sur le Cancer).

Si l'on estime que 80 à 90 % des cancers sont causés par l'environnement, cela ne veut pas dire qu'ils sont causés par l'activité industrielle.

L'eau, l'air, le style de vie, l'alimentation et surtout la fumée de tabac sont les causes principales.

Un rapport de 1977 estimait aux États-Unis que pas plus d'un cancer sur 20 pouvait résulter d'une pollution industrielle. Ce chiffre a certainement baissé depuis par la connaissance des risques et par la réglementation.

La pollution de l'atmosphère par l'industrie peut être considérée comme un risque mineur de cancer. En témoignent de nombreuses études statistiques qui n'ont pas montré un taux de cancer plus élevé chez les ouvriers travaillant dans les usines où les concentrations de toxiques sont dix à cent fois plus élevées que dans le voisinage. Il faut bien entendu faire exception pour des cas particuliers et dramatiques : amiante, naphthylamine, benzène. Ils sont maintenant sous contrôle.

L'accident de Seveso est exemplaire, mais dans un sens bien particulier : c'est l'accident qui a été le plus médiatisé depuis 50 ans, et il a provoqué la création d'une législation contraignante pour les industries, appelée « Directive Seveso ». C'est finalement un « accident banal » qui n'a causé ni un mort, ni un blessé sérieux si l'on excepte les avortements autorisés exceptionnellement sous le coup de l'émotion⁷. Mais la dioxine qui était en cause est restée le produit chimique qui effraie le plus !

Elle a fait, depuis lors, l'objet de nombreuses études.

Elle est cancérigène et tératogène chez les rongeurs, mais le CIRC⁸ la classe en cancérigène possible (et non en cancérigène probable). Les quantités que les humains risquent d'absorber sont de loin plus faibles que celles qui causent des dommages chez les animaux.

Le Cadax (Comité d'Application de l'Académie des Sciences), écrit en 1994 : « *Aucun élément connu ne permet aujourd'hui de considérer que les dioxines constituent un risque majeur pour la santé publique* ». Il conclut :

- Respiration : une journée dans l'appartement :	1	formol, benzène
une journée en mobilhome :	2	formol, benzène
- Eau du robinet : 1 litre	: 0,001	chloroforme
- Une heure de piscine	: 0,008	chloroforme
- 5 g de moutarde	: 0,07	allylisothiocyanate
- Bière ou vin (1/4 de litre)	: 2 à 5	alcool
- Présence de PCB ⁶	: 0,0002	
- Risques professionnels	: 5 à 150	formol, solvants chlorés

« Les craintes du public envers les dioxines rendent souhaitable qu'une information objective et claire soit diffusée au public le plus large ». Cela n'a pas été fait !

La peur qu'elle inspire a amené le FDA à fixer la dose journalière tolérable à 6 fg. Un fentogramme est un millionième de milliardième de g !

Cela représente en pouvoir cancérigène, l'équivalent de l'alcool contenu dans le millième d'un verre de bière. Si l'on considère que cinq bières par jour constituent déjà un risque de cancer, ou que le tabac provoque en France quarante mille morts par an, l'attitude vis-à-vis de la dioxine ne paraît guère justifiée !

De même le combat de Greenpeace pour que soient interdits tous les produits chlorés organiques, dont le PVC, qui peuvent dégager des traces de dioxine à l'incinération.

On pourrait épiloguer sur les causes de la crainte ou le rejet qu'inspire souvent la chimie, particulièrement en France et en tirer des conséquences pour l'enseignement ou pour l'information du public, mais ce n'est pas ici notre objet.

Cet exposé ne doit pas donner l'impression que nous puissions estimer que la chimie soit sans risques. Un accident terrible comme celui de Bopal, ou ceux, dramatiques, qui ont été causés par l'introduction de certains médicaments nouveaux en témoigneraient.

Aussi, de nouvelles molécules ne doivent elles être introduites qu'avec une grande prudence, surtout lorsqu'elles sont administrées en doses massives. Un exemple en est donné par l'anesthésique gazeux très utilisé, le Fluothane. On ne lui connaît pas d'in-

convénients pour la santé humaine, mais, expérimenté sur des femelles animales enceintes, on vient de s'apercevoir qu'il provoque une dégradation subtile du génome des descendants avec altération des facultés d'apprentissage.

Que l'homme ait été créé par Dieu ou autrement, il a par son pouvoir une responsabilité dans la protection de la nature, c'est-à-dire du cadre dans lequel il vit, et le chimiste, scientifique ou industriel a naturellement une responsabilité particulière.

Un grand scientifique français disait :

« La protection de l'environnement n'a pas seulement des dimensions techniques, économiques ou esthétiques, mais elle répond aussi à des impératifs d'ordre moral, voire spirituel ».

Et notre ami, le professeur « anonyme » G.O., toujours percutant : « Nous devons une grande reconnaissance aux Verts, même ignares et agressifs ; mais auxquels nous devons notre prise de conscience ».

Notes

- 1 Abiès = sapin.
Meth = liquide fermenté.

Ribo = raisin (ribose = sucre de).

Taxus = if

Vinca = pervenche (comme les taxotères : groupe de médicaments récents)

Zym = levain

- 2 Federal Drug Association : organisme américain redouté pour sa sévérité. Il fait la loi aux États-Unis et il est la référence dans le monde entier pour l'introduction de nouveaux produits dans l'alimentation ou la médecine.
- 3 Mansard est mort de l'ingestion d'une conserve de petits pois botulinisés.
- 4 Par exemple la mère d'Abraham Lincoln.
- 5 Les décès causés par les pommes de terre sont souvent relatés dans les journaux des siècles précédents, d'où les réticences à son introduction.
- 6 Polychlorobenzènes : fluides diélectriques qui ont été utilisés dans les transformateurs, actuellement interdits et remplacés par des huiles.
- 7 Trente fœtus ont été examinés par un laboratoire spécialisé suisse. Aucune indication d'effet mutagénique, tératogénique ou foetotoxique n'a pu être décelé (Schw. Med. Wochenschr, 21/10/78).
- 8 NDRL : Le CIRC vient de classer la dioxine comme produit cancérigène.

Références

- [1] A. Jarrige, Vivre jeune 100 ans et plus, Arak publication, 1996.
- [2] Ames B.N., Gold L.S., Misconceptions on pollution and the causes of cancer, *L'Actualité Chimique*, 1991, 6, p. 391-402.
- [3] *Proc. Natl. Acad. Sci. (États-Unis)*, 1990, 87, p. 7777.

Devinette :

Après tout ce que nous avons vu sur l'identité entre une molécule naturelle et la même molécule produite par synthèse, eh bien il existe un moyen - infaillible et scientifique - de distinguer entre les deux origines possibles. Qui donnera la réponse ?...

Réponse :

La datation au carbone 14. Celui-ci est généré dans l'atmosphère en quantité infime mais mesurable, par les rayons cosmiques, et n'a une durée de demi vie que de 6 000 ans. Les produits de synthèse ayant pratiquement tous pour point de départ des combustibles fossiles (pétrole, ils n'en contiennent plus).

La polymérisation assistée par ordinateur : un nouvel outil pédagogique

Application à la simulation de la dérive de composition
et de la distribution des séquences dans les copolymères

Thierry Hamaide* chargé de recherche

Summary : *The computer-assisted polymerization : a new teaching aid
Application for the simulation of the composition drift and the sequence distribution in copolymers*

The problem of the composition drift in the copolymers and its influence on the sequence distribution is highlighted. A simple algorithm is proposed in order to follow the variation of the copolymer composition with conversion. This one is based on the numerical integration of the differential instantaneous copolymer composition equation and allows to derive the sequence distribution at the same time. Calculations are very easily performed on any computer, and even done by hand provided the incremental process is large enough.

Mots clés : *Copolymérisation, dérive de composition, distribution de séquences, algorithme de simulation.*

Key-words : *Copolymerization, composition drift, sequence distribution, simulation software.*

La polymérisation simultanée de plusieurs monomères permet d'obtenir un très grand nombre de produits dont les propriétés, et donc leurs applications, sont directement liées à la composition chimique et à l'enchaînement des unités monomères le long de la chaîne polymère. La bonne connaissance de la distribution des séquences est donc primordiale tant pour la compréhension que pour la prévision de propriétés physiques et chimiques du matériau formé.

L'une des caractéristiques propres à la copolymérisation est la différence de réactivité entre les monomères : ceux-ci ne réagissent pas tous à la même vitesse avec les centres actifs, entraînant une variation de la composition du milieu réactionnel et donc de celle des chaînes polymères formées (dérive de composition). Selon le temps de vie des centres actifs mis en jeu (radicalaire ou ionique), le nombre de chaînes dans le milieu augmentera ou restera constant pendant toute la réaction, ce qui se traduira par une différence de composition chimique entre les différentes chaînes ou par une dérive de composition au niveau de la chaîne elle-même.

L'analyse du produit final (RMN, analyse élémentaire...) donne une information *moyenne* sur la composition du copo-

lymère alors que la résolution des équations cinétiques se focalise sur un *instant précis* (à l'échelle du *dt* choisi) de la copolymérisation. Il est important de faire la distinction entre les valeurs instantanées, déduites des équations de la copolymérisation, et les valeurs moyennes obtenues par toute méthode d'analyse du copolymère. L'expérience montre que cette notion de dérive de composition, ainsi que la distinction entre valeurs instantanée et moyenne est une difficulté majeure dans le cours de chimie de polymérisation : la plupart des étudiants n'arrive pas à percevoir ce qu'il y a « *derrière* » l'équation de copolymérisation : celle-ci est apprise par cœur et le cours s'arrête là, alors que l'intérêt pratique débute à ce moment-là. Ainsi, les conséquences de la dérive de composition sur les propriétés (transition vitreuse par exemple) et applications possibles du produit ne sont que rarement évoquées.

La disponibilité croissante des ordinateurs permet maintenant d'envisager le développement des méthodes de simulation comme outil d'enseignement. Dans cette optique, l'intégration numérique de l'équation de copolymérisation par

* Chimie et procédés de polymérisation, CNRS, ESCPE Lyon, bât. 308F2, 43, bd du 11 Novembre, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.17.82. Fax : 04.72.43.17.68. E.mail : hamaide@ccp.cpe.fr
Cet article fait partie d'un module du cours de DEA sur les matériaux polymères de l'université Claude Bernard de Lyon. Les cours de chimie macromoléculaire du Cnam et de l'ITech à Lyon englobent la partie « dérive de composition et algorithme » sans la distribution des séquences.

incrément successifs constitue un excellent exercice pour l'étudiant qui désire visualiser la dérive de composition et ses conséquences dans la distribution des séquences. Cette méthode permet de relier les valeurs instantanées déduites des équations cinétiques avec les valeurs moyennes obtenues par analyse des copolymères.

Après une mise au point sur la notion de distribution de séquences dans les copolymères statistiques, une méthode incrémentielle d'intégration de l'équation de copolymérisation est proposée. Celle-ci est facile à programmer et permet de déterminer les distributions de séquences moyennes à partir des conditions initiales de polymérisation.

Distribution des séquences

Le modèle probabiliste des chaînes polymères

Une chaîne copolymère peut être décrite comme une succession d'unités A et B dont on cherche à déterminer la distribution, c'est-à-dire la répartition le long de la chaîne. Sachant que la description d'une chaîne polymère est avant tout un problème statistique, il est naturel d'utiliser les lois de probabilités. En effet, la définition d'une chaîne en termes de probabilités décrit de façon parfaite une chaîne polymère :

« On appelle chaîne une suite de variables aléatoires X_1, X_2, \dots, X_n telles que la loi de probabilité de X_n dépende des épreuves précédentes. Une chaîne de Markov simple est une suite de telles variables dans laquelle la loi de X_n dépend uniquement de l'épreuve X_{n-1} ».

Il suffit de remplacer les X_n par des unités monomères pour obtenir une chaîne polymère dont la croissance peut être décrite par le modèle terminal de Lewis et Mayo : la loi de probabilité de X_n dépend du centre actif X_{n-1}° obtenu après réaction de X_{n-1} et pourra être définie par la cinétique de réaction¹.

La polymérisation de deux monomères A et B amènera à considérer les ensembles suivants : l'ensemble des unités possibles dans la chaîne polymère $\Omega = \{A, B\}$, l'ensemble des diades $\Omega' = \{AA, AB, BA, BB\}$ et l'ensemble des triades $\Omega'' = \{AAA, AAB, ABA, ABB, BAA, BAB, BBA, BBB\}$. Chaque ensemble forme un système complet puisque tous les éléments constituant l'ensemble considéré sont incompatibles deux à deux :

$$\begin{cases} \bigcup_i A_i = \Omega \\ \forall i \neq j, A_i \cap A_j = \emptyset \end{cases} \quad (1)$$

Le théorème des probabilités totales s'applique donc sur chacun des ensembles Ω :

$$P(A_i + A_j) = P(A_i) + P(A_j) \quad (2)$$

Probabilités conditionnelles

Considérons l'ensemble des diades $\Omega' = \{AA, AB, BA, BB\}$, formé par combinaisons des éléments de l'ensemble $\Omega = \{A, B\}$ des unités constitutives d'une chaîne polymère

de longueur infinie. Dans le modèle de Lewis et Mayo, la vitesse d'addition d'un monomère ne dépend que de la nature de la dernière unité constituant le chaîne en croissance. On peut donc écrire quatre étapes élémentaires de propagation avec quatre constantes de vitesse :



Ces réactions décrivent la formation de tous les éléments constituant l'ensemble des diades Ω' . Chaque diade est formée de deux composantes A et/ou B dont la seconde dépend de l'avènement de la première. On peut donc appliquer pour chaque diade le théorème des probabilités composées, par exemple pour la diade AB :

$$P(AB) = P(A) \cdot P_{ab} \quad (3)$$

P_{ab} est la probabilité conditionnelle de l'événement B sachant que A est réalisé. Autrement dit, cette probabilité conditionne l'addition du monomère B sur le centre actif A° . Elle est égale à la vitesse de formation de la diade AB par réaction du centre actif A° avec le monomère B rapportée à la somme de toutes les vitesses de réaction relatives au même centre actif A° et s'écrit en fonction des rapports de réactivité $r_i = \frac{k_{ii}}{k_{ij}}$:

$$P_{ab} = \frac{k_{ab}[B]}{k_{aa}[A] + k_{ab}[B]} = \frac{r_a x}{1 + r_a x} \quad (4)$$

avec $x = [A]/[B]$. La probabilité P_{aa} d'addition du monomère A sur le centre actif A° sera complémentaire de P_{ab} . On écrira de même les probabilités relatives au centre actif B° :

$$P_{aa} = \frac{k_{ab}[B]}{k_{aa}[A] + k_{ab}[B]} = \frac{r_a x}{1 + r_a x} = 1 - P_{ab} \quad (5)$$

$$P_{bb} = \frac{r_b/x}{1 + r_b/x}; P_{ba} = 1 - P_{bb} = \frac{1}{1 + r_b/x} \quad (6)$$

La distribution de toute séquence de plusieurs unités monomères incluse dans la chaîne polymère pourra être décrite en utilisant ces probabilités conditionnelles en remarquant toutefois que leurs expressions dépendent du rapport molaire x qui est une valeur instantanée.

Système de référence

Toute probabilité d'existence d'une séquence particulière doit être définie par rapport à un ensemble Ω pour lequel la somme de ces probabilités est égale à l'unité : $P(\Omega) = 1$. On considère ici les probabilités relatives à la chaîne dans son ensemble, soit $\{\Omega\} = \{A, B\}$. Ainsi, la probabilité $P(A)$ d'avoir une unité A dans la chaîne sera égale à la fraction molaire F_A en unités A dans le copolymère :

$$P(A) = \frac{A}{A + B} = F_A$$

Les diades et leur réversibilité

La probabilité $P(AA)$ d'avoir la diade AA est égale à la probabilité de trouver une unité A dans la chaîne multipliée par la probabilité conditionnelle d'addition de A sur le

centre actif A°. D'après le théorème des probabilités composées :

$$P(AA) = P(A)P_{aa} = F_A P_{aa} \quad (7)$$

Puisque les éléments sont incompatibles deux à deux, on peut écrire que :

$$\left. \begin{aligned} P(AA + AB) &= P(AA) + P(AB) = P(A) \\ P(AA + BA) &= P(AA) + P(BA) = P(A) \end{aligned} \right\} \text{ soit } P(AB) = P(BA) \quad (8)$$

La signification physique de ces égalités est évidente :

i - La somme des diades AA et AB est égale au nombre d'unités A dans la chaîne polymère. En effet, une unité A appartient à l'une des diades AA ou AB. En termes de probabilités :

$$P(AA) + P(AB) = P(A)P_{aa} + P(A)P_{ab} = P(A)(P_{aa} + P_{ab}) = P(A) \quad (9)$$

$$\text{On aura de même : } P(BB) + P(BA) = P(B) \quad (10)$$

ii - Dans une chaîne de longueur infinie, le nombre de diades AB est égale au nombre de diades BA. En effet, il n'y a en général pas de sens pour « lire » la chaîne polymère. Cet état traduit la réversibilité des diades : une unité A présente dans une chaîne polymère a été intégrée par réaction du monomère A avec l'un des centres actifs A° ou B°. On a donc en termes de probabilités : $P(AA) + P(BA) = P(A)$

D'autre part, le nouveau radical formé A° peut réagir sur le monomère A ou sur le monomère B, soit $P(A) = P(AA) + P(AB)$.

Il faut noter que l'on retrouve directement l'équation de copolymérisation² : d'après la réversibilité des diades, on a $P(A)P_{ab} = P(B)P_{ba}$. Puisque les probabilités P(A) et P(B) sont directement proportionnelles à la quantité d'unités A et B incorporées instantanément dans le polymère, on a

$$X = \frac{P(A)}{P(B)} = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{p_{ba}}{p_{ab}} = \frac{1 + r_a X}{1 + r_b/X} \quad (11)$$

Triades

L'ensemble des triades comporte huit éléments : $\Omega = \{AAA, AAB, BAA, BAB, ABA, BBB, BBA, ABB, ABA\}$. Le même type de calcul s'applique avec les triades. En tenant compte de la réversibilité des diades particulières, on montre la réversibilité des triades :

$$P(BAA) = P(B)P_{ba}P_{aa} = P(A)P_{ab}P_{aa} = P(AAB) \quad (12)$$

$$P(BBA) = P(ABB) \quad (13)$$

ce qui traduit le fait que les triades peuvent aussi être « lues » dans les deux sens de la chaîne.

On appelle triade centrée en A toute triade dont l'unité centrale est A. On dénombre 4 triades centrées en A. La somme des probabilités de trouver les 4 triades centrées en A est égale à la probabilité de trouver une unité A : en effet, tout motif A de la chaîne appartient à une des 4 triades centrées en A.

$$P = P(AAA) + P(AAB) + P(BAA) + P(BAB) = P(A) \quad (14)$$

De même, la somme des 4 triades centrées en B est égale au nombre d'unités B dans la chaîne :

$$P(BBB) + P(BBA) + P(ABB) + P(ABA) = P(B) \quad (15)$$

Attention : Il ne faut pas confondre la probabilité d'existence d'une séquence donnée dans un environnement quel-

conque avec la probabilité d'existence de séquences isolées. Autrement dit, la probabilité d'existence d'une séquence donnée dépend de son environnement immédiat. Par exemple, une triade AAA pourra soit appartenir à une séquence plus longue de motifs A, soit être isolée entre deux motifs B. Si l'on ne considère pas l'environnement immédiat, la probabilité d'existence de la triade AAA est égale à $P(AAA) = P(A)P_{aa}^2$. Calculer la probabilité d'une triade AAA isolée revient à examiner la pentade BAAAB, soit :

$$P(B)P_{ab}P_{aa}^2P_{ba} = P(A)P_{aa}^2P_{ba}^2 \quad (16)$$

Cette dernière probabilité est évidemment plus faible car les conditions d'existence de cette triade sont plus restrictives.

La résonance des carbones en RMN est particulièrement sensible à leur environnement. La RMN est donc un outil essentiel pour analyser la distribution des unités monomères dans les chaînes polymères. Si le taux de conversion reste faible, on peut assimiler valeurs instantanée et moyenne et utiliser directement les résultats de la RMN. Dans tous les autres cas, il faut se souvenir que la RMN analyse toujours la chaîne moyenne, d'où la nécessité d'intégrer ces valeurs instantanées sur la durée de polymérisation.

Séquence de n unités A

Le même raisonnement se généralise à toute séquence de n unités identiques. Ainsi la probabilité de trouver une séquence de n unités A sera égale à $P(A_n) = P(A)P_{aa}^{n-1}$. La probabilité de trouver une unité A appartenant à une séquence de n unités A sera égale à $n.P(A_n)^3$.

Détermination des valeurs moyennes

Le corollaire de l'équation de copolymérisation

Il est donc nécessaire de pouvoir relier ces valeurs instantanées déduites des équations cinétiques avec les valeurs moyennes obtenues par analyse des copolymères. L'intégration de l'équation de copolymérisation en fonction de la conversion est peu aisée pratiquement. On peut obtenir théoriquement la fraction molaire moyenne en intégrant les frac-

tions instantanées sur la conversion q : $\langle F_a \rangle = \frac{1}{q} \int_0^q F_a(q) dq$.

Une autre méthode consiste à faire une intégration numérique de l'équation de copolymérisation. Le fondement de l'algorithme repose sur le corollaire de l'équation de copolymérisation, que certains étudiants ont du mal à saisir : l'équation de copolymérisation relie les quantités de monomères d[A] et d[B] qui polymérisent pendant le temps dt à la quantité de monomères présent dans le milieu réactionnel à ce moment-là. d[A] et d[B] représentent aussi la quantité de motifs A et B incorporés dans les chaînes polymères pendant le même temps dt. La connaissance de la quantité de monomère disparu donne donc accès à la composition des chaînes polymères formées pendant ce temps. La quantité (d[A] + d[B]) est une fraction du mélange des monomères et donne accès à la conversion.

Description de l'algorithme

L'expérience montre que le commentaire de l'algorithme était essentiel à la perception du phénomène. Dans la mesure du possible, l'écriture dans un langage informatique et le passage sur un ordinateur aidaient à la compréhension. A défaut, le calcul d'une ou deux boucles « à la main » lors d'un TD constituait une alternative intéressante. La figure 1 représente l'organigramme. L'étape d'initialisation indique les concentrations en monomères, les rapports de réactivité ainsi que l'incrément de polymérisation dQ fixé pour chaque itération (correspondant à la conversion obtenue pendant le temps dt). Cette quantité est une fraction du mélange de monomères, telle que $dQ = d[A] + d[B]$. La procédure décrite en annexe est la suivante :

1 - Connaissant la quantité de monomères A et B à un instant donné, on calcule le rapport molaire $X = d[A]/d[B]$ du copolymère formé :

2 - On en déduit les quantités $d[A]$ et $d[B]$ polymérisées :

$$dQ = d[A] + d[B] = \frac{1 + X}{X} d[A],$$

soit $d[A] = F_A dQ$; $d[B] = (1 - F_A) dQ$;

3 - On calcule les nouvelles quantités de monomères :

$$[A] = [A] - d[A] ; [B] = [B] - d[B]$$

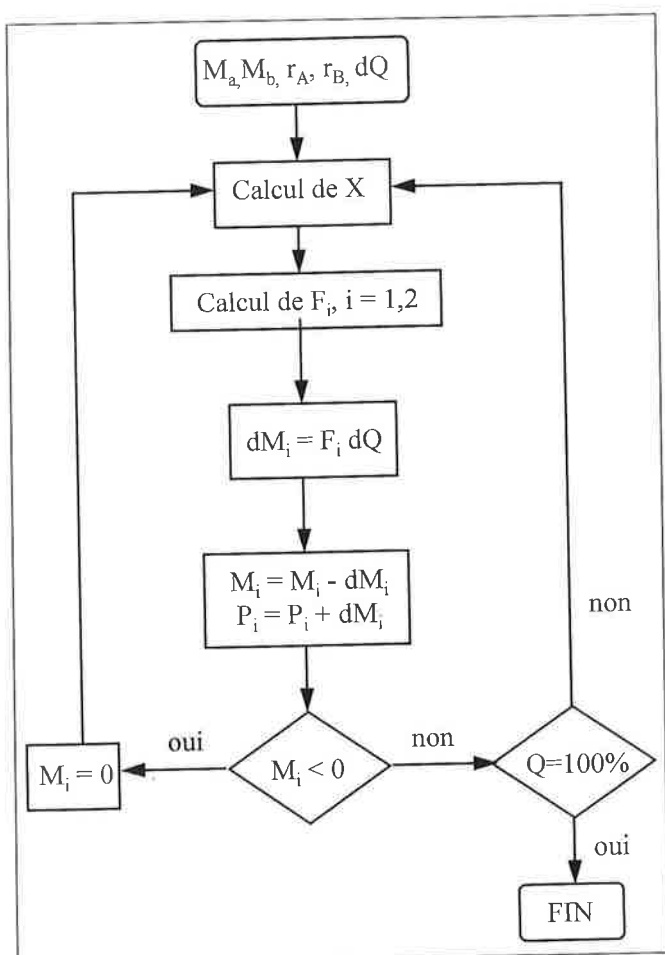


Figure 1 - Organigramme de la méthode d'intégration numérique de l'équation de copolymérisation. Les données initiales sont la concentration en monomères, les rapports de réactivité et l'incrément de polymérisation choisis. La condition $M_i < 0$ permet de tenir compte du fait que la totalité de l'un des monomères peut être consommée avant la fin de la polymérisation. Il est alors utile d'insister sur le fait que l'on ne forme plus qu'un homopolymère.

4 - On recommence à l'étape 1 après avoir vérifié que les quantités $[A]$ et $[B]$ restent positives.

On calcule ainsi successivement les incréments de polymère formés instantanément ainsi que l'évolution du milieu réactionnel. La composition moyenne du copolymère s'obtient en sommant les incréments successifs et en divisant par la quantité de polymère formé. Le programme boucle sur cette procédure jusqu'à obtention de la conversion souhaitée (attention de maintenir une concentration positive ou nulle en monomères).

La procédure *Polymérisation* déduite de l'algorithme ainsi décrit est rapportée ci-dessous. La signification des variables utilisées ($X_m, X_p, F_m \dots$) est la suivante : X et F sont respectivement les rapports et fractions molaires (m et p se rapportent aux monomères et au polymère). dM_i est la quantité de monomère M_i polymérisée dans chaque boucle et P_i la quantité totale de polymère issu du monomère M_i .

Le tableau 1 rapporte les valeurs obtenues pour la polymérisation du couple de monomères styrène-méthacrylate de méthyle pour un mélange initial renfermant 20 % de styrène. L'incrément de polymérisation dQ est égale au dix-millième de la quantité initiale de monomères. La figure 2 montre la variation du milieu réactionnel pour deux mélanges initiaux choisis de part et d'autre de la composition azéotropique et permet de comparer l'évolution des valeurs instantanées et moyennes. On pourra insister en particulier sur le fait (a priori trivial mais cependant difficilement perçu) que la composition moyenne du copolymère à 100 % de conversion est égale à la composition initiale du mélange de monomères.

Outre son intérêt pour le calcul des compositions moyennes, cet algorithme permet de calculer les distributions de séquences moyennes en sommant les séquences à chaque itération. La procédure *Triade* permettant le calcul des triades est rapportée ici. Elle se place après la procédure *Polymérisation* et les boucles de calcul englobent ces deux procédures. Seul le décompte de la triade BBB est rapporté. Il ne faut pas oublier dans l'expression du calcul de la triade

Tableau 1 - Simulation de la copolymérisation styrène-méthacrylate de méthyle.

Conversion	f(S)	F(S)	<F(S)>	F(S) *
0	0,20	0,29	0,29	0,29
10	0,19	0,28	0,28	0,28
20	0,18	0,27	0,27	0,27
30	0,17	0,26	0,27	0,25
40	0,15	0,24	0,27	0,23
50	0,14	0,22	0,26	0,22
60	0,12	0,20	0,25	0,19
70	0,10	0,17	0,24	0,16
80	0,07	0,13	0,23	0,10
90	0,035	0,08	0,22	0,01
100	0,00	0,00	0,20	0

$r_S = 0,53, r_{MMA} = 0,45$. $f(S)$ et $F(S)$ sont les fractions molaires instantanées en styrène dans le mélange de monomères et le polymère. $\langle F(S) \rangle$ est la fraction molaire moyenne en styrène dans le polymère. $[f(S)]_0 = 0,20$. $dQ = 10^{-4} ([S]_0 + [MMA]_0)$.

* Fraction molaire instantanée calculée avec un incrément dQ égal à 10 % de la quantité initiale de monomère. La différence se fait sentir ici au niveau de la deuxième décimale. Ce calcul peut se programmer aisément avec un tableur. A titre pédagogique, on peut faire calculer par les élèves en travaux dirigés les deux ou trois premières lignes afin de leur permettre de « visualiser » la dérive de composition. La différence se fera simplement sentir dans le « fini » du tracé des courbes.

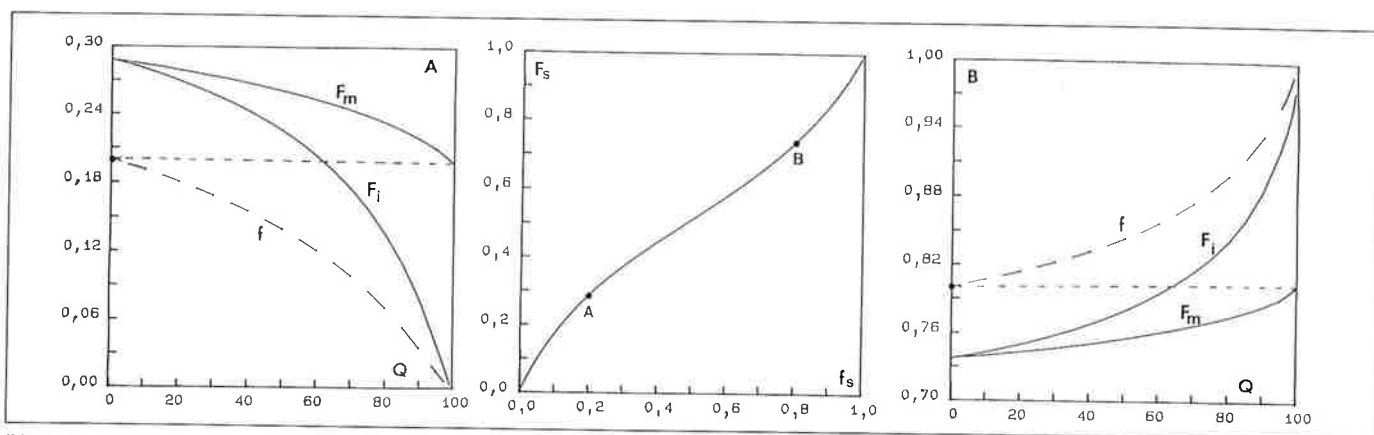


Figure 2 - Copolymérisation styrène - méthacrylate de méthyle ; $r_S = 0,53$, $r_{MMA} = 0,45$.

Variation de la composition du milieu réactionnel en fonction de la conversion pour deux mélanges de monomères A et B situés de part et d'autre de l'azéotrope. f est la fraction molaire en styrène dans le mélange de monomères ; F_i et F_m sont respectivement les fractions molaires instantanée et moyenne en styrène dans le copolymère.

la multiplication par le facteur dM_2 qui représente la quantité d'unités B polymérisées pendant cette boucle. Les sept autres triades se calculent de la même manière. Les valeurs moyennes de chaque triade sont rapportées dans le tableau II. On vérifie que la somme des triades est égale à la quantité de polymère obtenu, c'est-à-dire à la conversion, puisque les calculs se font par rapport à la quantité de monomère polymérisé. Cette vérification permet de valider la simulation.

Tableau II - Calcul de la distribution des triades pour le système styrène (A)-méthacrylate de méthyle (B) avec 20 % de styrène initialement. (Les valeurs correspondant aux triades BAA et ABB sont égales respectivement à celles des triades AAB et BBA et ne sont donc pas reproduites dans le tableau).

Conversion	AAA	AAB	BAB	BBB	BBA	ABA
10	0,0004	0,0029	0,0223	0,0302	0,0163	0,0088
20	0,0007	0,0055	0,0440	0,0622	0,0325	0,0170
30	0,0010	0,0079	0,0652	0,0964	0,0486	0,0246
40	0,0012	0,0100	0,0857	0,1331	0,0643	0,0314
50	0,0013	0,0118	0,1053	0,1731	0,0797	0,0373
60	0,0015	0,0132	0,1235	0,2173	0,0945	0,0422
70	0,0015	0,0143	0,1400	0,2672	0,1083	0,0461
80	0,0016	0,0150	0,1540	0,3251	0,1204	0,0486
90	0,0016	0,0153	0,1639	0,3950	0,1295	0,0498

Conclusion

Cette méthode d'intégration numérique de l'équation de copolymérisation permet donc aux étudiants de voir ce qu'il y a « derrière » cette équation, c'est-à-dire l'essentiel, à savoir le passage d'un système homogène constitué par des molécules de monomères à un système plus organisé constitué de chaînes macromoléculaires, mais présentant une hétérogénéité induite par la différence de réactivité chimique. L'expérience montre que le commentaire de l'algorithme était essentiel à la perception du phénomène. Dans la mesure du possible, la programmation de l'algorithme aide à la compréhension. A défaut, le calcul d'une ou deux boucles « à la main » lors d'une séance de TD en utilisant un incrément de polymérisation plus important (10 % par exemple) constituait une alternative intéressante. La différence n'est pas significative et permet de voir rapidement l'évolution de la dérive.

Ces procédures simples peuvent enfin faire partie d'un programme plus élaboré qui tiendrait compte de l'hétérogé-

néité des masses molaires et leur distribution qui varient selon le mode de polymérisation choisi (radicalaire ou ionique).

Notes

- 1 - Le modèle décrit ici est développé en utilisant le formalisme X° pour désigner un centre actif. Il est évident qu'il peut s'appliquer aussi bien à tout centre actif de nature radicalaire ou ionique.
- 2 - Il faut remarquer ici que cette équation exprimée en fonction des rapports molaires est beaucoup plus facile à manipuler que l'expression habituelle $\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]}$
- 3 - La remarque précédente s'applique aussi : la probabilité $P[A_n]$ concerne toute séquence de n unités A quel que soit son environnement. En particulier, cette séquence de n unités A peut faire partie intégrante d'une séquence de m unités A plus importante ($m > n$). Si l'on veut considérer la séquence particulière de n unités A isolée, il faut tenir compte des deux unités de fin de séquences qui appartiennent aux diades alternées BA et AB. On considérera alors la séquence BA_nB .

Annexe 1

Procédures de base pour l'intégration numérique de l'équation de copolymérisation et le calcul de la distribution des séquences

```

Procédure Polymerisation ;
begin
  Xm := M1/M2; Fm := Xm/(1+Xm);           {calcul des rapports et fractions molaires }
  Xp := (1+r1*Xm)/(1+r2/Xm);              {équation de copolymérisation}
  Fp := Xp/(1+Xp);
  dM2 := dQ/(1+Xp); dM1 := Xp*dM2;       {Nombre d'unités monomères polymérisées}
  M1 := M1 - dM1; M2 := M2 - dM2;         {Calcul des monomères résiduels}
  P1 := P1 + dM1; P2 := P2 + dM2;
  FP1 := P1/(P1+P2);                       {Composition moyenne du copolymère formé}
end;

Procédure Triades;
begin
  Pab := 1/(1+r1*Xm);                       {Calcul des probabilités conditionnelles Pij}
  Pba := 1/(1+r2/Xm);
  T[1] := T[1] + dM2*(1-Pba)^2;            {T[1] = Σ (BBB)msl = (B)Pbb^2}
  Calcul identique pour les autres triades...
end;
    
```

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 8 : Colorants et arômes* (suite**)

Préparation et réactions de l'acide picrique (manipulation)

I - Documentation

I-1 Référence : Reims, 1991

I-2 Index thématique : phénols, dérivés nitrés, réactions de substitution aromatique, complexes de transfert de charge, colorants, explosifs

I-3 Utilisation : manipulation délicate, classes terminales techniques

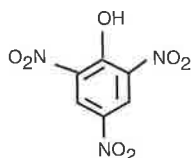
I-4 Prolongements : voir « *Chimie des odeurs et des couleurs* », M. Capon *et al.*, édité par « Cultures et Techniques », IUFM, 23 rue du Recteur Schmitt, 44072 Nantes Cedex 03, 1993

I-5 Données

La manipulation concerne l'acide picrique

ou 2,4,6-trinitrophénol

Masse molaire : 229,11 g.mol⁻¹



Ce produit est, à la température ordinaire, un solide jaune pâle, fondant à 121-122 °C. Il était utilisé, il y a une vingtaine d'années, pour le pansement des brûlures superficielles (solution aqueuse à 1/100). L'acide picrique a été le premier colorant de synthèse employé dès la fin du XVIIIe siècle pour la teinture de la soie, puis de la laine. A l'état pulvéulent, il a été utilisé comme explosif pour le chargement des obus (mélinite).

L'acide picrique donne avec les bases des picrates (ionisés) et, avec de nombreux hydrocarbures aromatiques, des picrates solides à température de fusion caractéristique, par exemple :

83 °C pour le picrate de benzène,

90 °C pour le picrate de toluène,

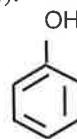
100 °C pour le picrate d'éthylbenzène,

150 °C pour le picrate de naphthalène.

Ces composés sont des complexes de transfert de charge, l'acide picrique jouant le rôle d'accepteur d'électrons et l'hydrocarbure aromatique, de donneur d'électrons.

Enfin, la présence de groupes nitro NO₂ entraîne un renforcement très marqué de l'acidité de la fonction phénol, ce qui donne à une solution d'acide picrique un comportement de monoacide fort (pK_A = 0,4).

Le phénol (ou benzénol)



Masse molaire : 94,11 g.mol⁻¹

Le phénol pur se présente sous forme d'une masse cristalline incolore, fondant à 41 °C et bouillant à 182 °C sous la pression atmosphérique.

Il est hygroscopique. Il se dissout dans l'eau (8,7 % en masse à 25 °C, en toutes proportions à 66 °C).

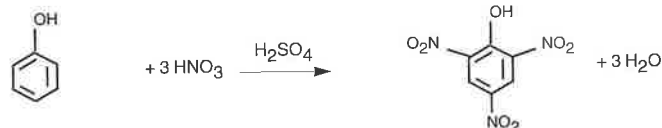
Il est doué d'une odeur particulière à la fois âcre et douceâtre.

Il se colore rapidement en jaune, rouge ou brun à l'air ou en présence d'impuretés.

Il est toxique et corrosif.

II - Préparation de l'acide picrique

La synthèse sera effectuée par action de l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique sur le phénol :



La réaction est une substitution électrophile sur le noyau aromatique par l'ion NO₂⁺ (cation nitryle) provenant de l'acide nitrique



Dans certains cas, la nitration des phénols procède par l'intermédiaire d'une sulfonation suivie de la substitution de NO₂ à SO₃H.

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de *L'Actualité Chimique*, p. 41-49.

** La 1re partie de ce chapitre est parue dans le n° 4 (avril 1997, p. 25-28).

II.1 - Précautions

Il faut éviter tout contact du phénol avec la peau : l'emploi de gants est **INDISPENSABLE** tout au long de la manipulation.

L'utilisation d'acides concentrés (mélange sulfonitrique) oblige à manipuler **SOUS LA HOTTE** et à porter des lunettes.

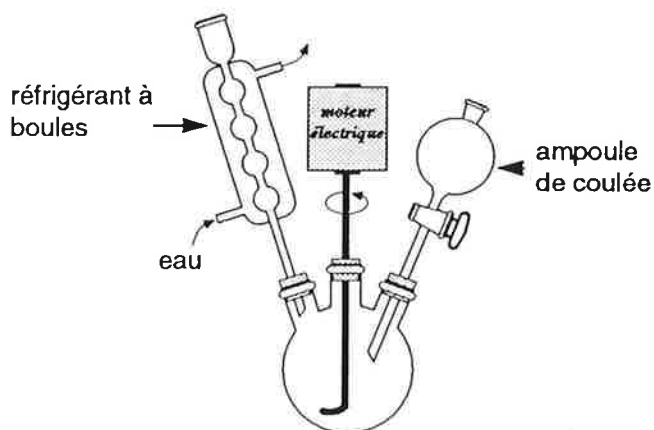
Enfin, il faut signaler immédiatement à un des enseignants toute anomalie ou toute incertitude relative au mode opératoire.

ATTENTION : éviter un refroidissement excessif qui entraînerait le blocage de la réaction ; si on continue l'addition de réactifs, la réaction peut ensuite devenir explosive !

II.2 - Mode opératoire

Peser directement dans un ballon tricol de 100 cm³ une masse exactement connue de l'ordre de 1 g de phénol ; y introduire un barreau aimanté. Placer le ballon dans une cuvette remplie d'eau glacée disposée sur un agitateur magnétique.

Réaliser le montage représenté ci-contre :



Verser dans l'ampoule de coulée environ 20 cm³ d'acide sulfurique concentré (mesurés à l'éprouvette graduée). Mettre en route l'agitateur et faire couler lentement l'acide sulfurique.

Après la fin de l'addition, continuer à agiter quelques minutes et préparer pendant ce temps un mélange sulfonitrique en versant lentement 20 cm³ d'acide sulfurique concentré dans environ 20 cm³ d'acide nitrique concentré.

Opérer dans un erlenmeyer de 250 cm³, sous la hotte, dans une cuvette remplie d'eau glacée. Mettre ce mélange sulfonitrique dans l'ampoule de coulée et commencer à introduire lentement goutte à goutte dans le ballon tricol.

Lorsque le tiers environ du mélange est versé, enlever le bain d'eau glacée, le remplacer par un bain d'eau froide et continuer l'addition en maintenant l'agitation (l'addition demande au total une vingtaine de minutes).

A la fin de l'addition, remplacer le bain d'eau froide par un bécber rempli d'eau chaude (80 à 100 °C).

Au bout de 5 à 7 minutes, enlever le bécber d'eau chaude, laisser refroidir quelques minutes, puis verser doucement le mélange dans un grand bécber contenant environ 350 cm³ d'eau distillée glacée.

L'acide picrique cristallise progressivement. Filtrer sur verre fritté en utilisant la trompe à eau, rincer l'acide picrique avec 5 à 6 cm³ d'eau distillée glacée préalablement acidifiée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

Le solide sera séché sur une feuille de papier filtre, puis transvasé dans un cristalliseur (ou une boîte de Pétri) préalablement taré. Déterminer la masse obtenue. Mesurer la température de fusion au banc de Kofler (l'acide picrique pur fond à 122 °C). Calculer le rendement de la préparation.

II.3 - Résultats :

Masse de phénol utilisée : $m_1 =$

Masse d'acide picrique obtenue : $m_2 =$

Calcul de rendement :

$$\rho = \frac{m_2}{m_{\text{théorique}}} = \frac{m_2}{229 m_1} = \frac{94}{229} \frac{m_2}{m_1} = \frac{33 \text{ à } 49 \%}{\text{(moyenne : } 37 \% \text{)}}$$

Température de fusion : $T_f = 119-122 \text{ °C}$

III - Identification d'hydrocarbures aromatiques par leur picrate

III-1 Mode opératoire

Dissoudre dans un erlenmeyer de 25 cm³ environ 0,5 g de naphthalène dans environ 5 cm³ d'éthanol.

Chauffer au bain-marie jusqu'à solubilisation totale.

Dissoudre dans un erlenmeyer de 50 cm³ environ 2 g d'acide picrique dans 25 cm³ d'éthanol.

Chauffer également au bain-marie.

Prélever à l'éprouvette graduée environ 5 cm³ de la seconde solution, les verser dans l'erlenmeyer de 25 cm³.

Refroidir sous courant d'eau froide.

Filtrer le solide apparu sur verre fritté en utilisant la trompe à eau.

Laver le solide avec un peu d'éthanol.

Sécher une partie des cristaux à l'aide d'une feuille de papier filtre.

Mesurer la température de fusion au banc de Kofler.

Parmi les trois hydrocarbures fournis directement en solution dans l'éthanol et dont il faut penser à relever les numéros, trouver en reprenant le test ci-dessus celui ou ceux qui sont des hydrocarbures aromatiques.

Dans chaque cas où le test est positif, filtrer le précipité comme ci-dessus, mesurer la température de fusion pour identifier l'hydrocarbure aromatique mis en évidence.

III-2 Résultats

T_F mesurée du picrate de naphthalène :

Numéros des flacons	Présence d'un hydrocarbure aromatique	T_F	Nom de l'hydrocarbure

IV - Dosage de l'acide picrique

IV.1 - Mode opératoire

On déterminera la pureté d'un échantillon d'acide picrique du commerce.

Peser exactement environ 500 à 600 mg de l'échantillon à analyser directement dans le bécher de 100 cm³ qui sera utilisé pour le dosage. Étalonner le pHmètre, mettre en place les électrodes, remplir la burette de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de titre connu (0,1 mol.L⁻¹).

Relever les valeurs numériques de la courbe pH = f(volume de NaOH).

Tracer la courbe sur du papier millimétré, déterminer l'abscisse du point d'équivalence et calculer le pourcentage d'acide picrique contenu dans l'échantillon analysé.

IV.2 - Résultats

Masse pesée : m =

Volume d'équivalence : v =

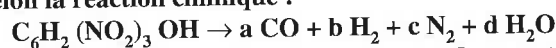
Dans m g d'acide picrique pur, il y a $\frac{m}{229,11}$ mol.

Dans m g de l'échantillon à analyser, il y a n mol d'acide picrique pur. La solution de NaOH ajoutée correspond à 10⁻⁴v mol. On a donc n = 10⁻⁴ v

$$\text{Pourcentage} : \frac{10^{-4} v}{\frac{m}{229,11}} = 100 \frac{229,11 n}{m}$$

V - Questions supplémentaires

V.1 - Un des premiers colorants synthétiques, l'acide picrique (2,4,6-trinitrophénol) est fabriqué industriellement. Sachant que celui-ci se décompose violemment selon la réaction chimique :



déterminer les coefficients a, b, c et d dans cette réaction.

$$R : a = 6$$

$$b = 1/2$$

$$c = 3/2$$

$$d = 1$$

V.2 - Calculer le volume gazeux libéré par la décomposition de 1 g de cet acide.

R : Masse molaire de l'acide picrique : 229,11 g.mol⁻¹

1 mole d'acide picrique dégage (a + b + d) moles de gaz soit 9 moles.

$$V_{\text{gaz}} = \frac{2,4 \times 9}{229,11} = 0,88 \text{ L (à } 0^\circ\text{C sous } P = 760 \text{ mmHg)}$$

Rouen, 1989

Synthèse du benzoate de méthyle (manipulation)

I - Documentation

I-1 Référence : Rouen, 1989

I-2 Index thématique : alcools, acides, esters, estérification, parfums

I-3 Utilisation : classes terminales scientifiques

I-4 Prolongements : préparation du triphénylméthanol (*Chimie organique expérimentale*, M. Blanchard-Desce et al., Hermann, 1987, p. 248)

I-5 Données

Les caractéristiques des principaux produits utilisés sont rassemblées dans le *tableau* de la page suivante.

	Acide benzoïque	Méthanol	Benzoate de méthyle
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	122,13	32,04	136,16
Température de fusion (°C)	122,4	- 93,9	- 12,3
Température d'ébullition (°C)	249	64,96	199,6
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	—	0,7914	1,0888
pK _A	4,19	16	—
Solubilité dans l'eau	ε	∞	i
Solubilité dans l'éthanol	ts	∞	s
Solubilité dans l'éthoxyéthane	ts	∞	∞
Solubilité dans la propanone	s	∞	
Solubilité dans le benzène	ts	ts	
Solubilité dans le méthanol	s	—	s

Symboles de solubilité :
p = peu soluble, s = soluble, ts = très soluble, ∞ soluble en toutes proportions

II - Intérêt de la manipulation

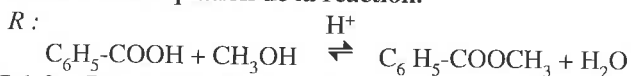
Le benzoate de méthyle existe dans diverses huiles essentielles naturelles (ylang-ylang, œillet, etc.). C'est un liquide à odeur forte, aromatique, de caractère pharmaceutique. Il est utilisé en parfumerie.

III - Mode opératoire

III.1- Préparation du mélange réactionnel

Peser 20,0 g d'acide benzoïque et les dissoudre dans 50 à 60 cm³ de méthanol. Ajouter lentement, avec précaution, 2 cm³ d'acide sulfurique concentré (d = 1,82). Introduire le mélange froid dans une fiole jaugée de 100 cm³ et ajuster au trait de jauge avec du méthanol. Prélever exactement 50,0 cm³ de la solution initiale, les introduire dans un ballon sec de 250 cm³ et ajouter quelques grains de pierre ponce. Adapter sur ce ballon un réfrigérant à boules et porter le mélange à reflux pendant une heure.

III-1-1 Écrire l'équation de la réaction.



III.1.2 - Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique concentré ?

R : L'estérification est une réaction athermique, lente et limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester. Elle est catalysée par les ions H⁺ provenant de H₂SO₄.

III.1.3 - Pourquoi le mélange doit-il être refroidi avant d'être introduit dans la fiole jaugée ?

R : Le mélange chaud pourrait provoquer une variation du volume de la fiole jaugée par suite de la dilatation, d'où une erreur sur le volume.

III.1.4 - Quel est le rôle de la pierre ponce ?

R : La pierre ponce (corps poreux) régularise l'ébullition en facilitant la formation de bulles gazeuses grâce à l'air occlus.

III.1.5 - Que signifie « chauffer à reflux » ?

R : Chauffer à volume constant à ébullition par condensation des vapeurs et retour du liquide condensé dans le ballon.

III.2 - Dosage de l'acidité totale du mélange

L'estérification est pratiquement négligeable à la température ambiante malgré la présence du catalyseur.

Prélever à la pipette 5,0 cm³ du mélange initial contenu dans la fiole jaugée et les introduire dans un erlenmeyer. Ajouter environ 10 cm³ de méthanol et quelques gouttes de phénolphthaléine. Doser avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,25 mol.L⁻¹ jusqu'au virage de l'indicateur (si un précipité apparaît, ajouter un peu de méthanol). Effectuer deux essais concordants. Noter le volume v₁ de solution de NaOH versé.

III-2-1 Que peut-on dire de la force de l'acide benzoïque (pK_A = 4,19) ?

R : L'acide benzoïque est un acide faible.

III.2.2 - Pourquoi parle-t-on d'acidité totale ?

R : Le mélange contient l'acide benzoïque (réactif) et l'acide sulfurique (catalyseur).

III.2.3 - Pourquoi ajoute-t-on du méthanol ?

R : L'acide benzoïque est nettement plus soluble dans le mélange eau + méthanol que dans l'eau, ce qui facilite le dosage.

III.2.4 - Quel est le rôle de la phénolphthaléine ?

R : La phénolphthaléine sert d'indicateur coloré pour mettre en évidence le point d'équivalence.

III-3 Traitement du mélange réactionnel après reflux

Arrêter le chauffage et laisser revenir le mélange à température ambiante. Prélever alors à la pipette 5,0 cm³ du mélange réactionnel, les introduire dans un erlenmeyer, ajouter 10 à 15 cm³ de méthanol, quelques gouttes de phénolphaléine et doser comme précédemment par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,25 mol.L⁻¹. Noter le volume v₂ de solution de NaOH versé.

Le mélange réactionnel restant est versé sur environ 50 cm³ d'eau contenus dans un bécher. Décanter et éliminer la couche aqueuse (remarque importante : éviter d'agiter trop fortement le mélange, il en résulterait une émulsion rendant lente la décantation).

Laver la couche organique successivement avec 50 cm³ d'une solution d'hydrogénécarbonate de sodium à 5 % (attention à la surpression dans l'ampoule !), puis 50 cm³ d'une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Peser l'ester obtenu (masse m₃).

III-3-1 Quel est le rôle de la solution d'hydrogénécarbonate ?

R : L'hydrogénécarbonate permet d'extraire les acides du mélange réactionnel sous forme d'ions solubles dans l'eau.

III-3-2 Pourquoi lave-t-on la phase organique avec une solution saturée de chlorure de sodium ?

R : Le chlorure de sodium augmente la densité de la couche aqueuse et la tension interfaciale : la décantation est facilitée (« relargage »).

III-3-3 Quel est le rôle du sulfate de magnésium ?

R : Mg SO₄ anhydre est un desséchant.

IV - Exploitation des résultats

IV-1- Dosage de l'acidité totale :

IV-1-1 Calculer le nombre de moles n₁ de H⁺ susceptibles d'être libérés dans 5 cm³ du mélange initial. En déduire le nombre de moles n₁' de H⁺ dans 50 cm³.

$$R : n_1 = 0,25 v_1 \cdot 10^{-3}$$

$$n_1' = 0,25 v_1 \cdot 10^{-2}$$

IV-1-2 Calculer le nombre de moles n₀ d'acide benzoïque dans 50 cm³ du mélange initial.

$$R : n_0 = \frac{20}{100} \cdot \frac{50}{122,13} = 0,082 \cdot 10^{-1}$$

IV-1-3 Comparer n₁' et n₀. Commenter ce résultat (3 lignes au maximum).

R : On s'attend à ce que n₁' soit supérieur à n₀

IV-2 Séparation du produit

IV-2-1 Calculer le nombre de moles n₂ de H⁺ susceptibles d'être libérées dans 5 cm³ du mélange réactionnel. En déduire le nombre de moles n₂' de H⁺ dans 50 cm³.

$$R : n_2 = 0,25 v_2 \cdot 10^{-3}$$

$$n_2' = 0,25 v_2 \cdot 10^{-2}$$

IV-2-2 Déduire des questions précédentes le nombre de moles n₃ d'acide benzoïque ayant réagi.

R : n₃ = n₁' - n₂' (l'acide benzoïque peut libérer 1 H⁺ par mole).

IV-2-3 Quelle masse d'ester m₁ pouvez-vous espérer obtenir (dans l'hypothèse d'une séparation parfaite) ?

$$R : m_1 = 136,16 n_3$$

IV-2-4 Quelle masse d'ester m₂ auriez-vous obtenue si le rendement de la réaction était de 100 % ?

R : 1 mole d'acide benzoïque donnerait 1 mole d'ester, d'où :

$$m_2 = \frac{20}{50} \cdot 50 \cdot \frac{136,16}{122,13} = 11,15 \text{ g}$$

IV-2-5 Quelle masse d'ester m₃ avez-vous réellement obtenue ? Calculer le rendement r de la réaction.

$$R : m_3 =$$

$$\rho = 100 \frac{m_3}{m_2} =$$

IV-2-6 Comparer les masses m₁, m₂ et m₃ et faites un rapide commentaire de vos résultats (5 lignes au maximum).

R : On s'attend à : m₂ > m₁ > m₃
le rendement de la réaction est inférieur à 100 %
le rendement de l'extraction est inférieur à 100 %.

LYON VANNES ET RACCORDS

ZAC du Chêne - 1, allée des Alisiers - Case 32
69673 BRON Cédex

Recherche

DE NOUVEAUX AGENTS DE DESTRUCTION DE TOXIQUES ET POLLUANTS

Dès 1990, l'équipe de synthèse organique de l'Institut de topologie et de dynamique des systèmes, (Itodys) s'est donnée pour mission la recherche de structures chimiques appropriées pour la destruction totale des pesticides de la famille des organophosphorés dérivés des acides phosphonique, phosphorique et thio-phosphorique, et de la famille des organosoufrés, dans des conditions douces, non agressives et faciles à mettre en œuvre.

Après avoir effectué, à cet effet, une étude approfondie sur l'emploi de nombreux systèmes décontaminants, l'intérêt de ces chercheurs s'est porté plus particulièrement sur les composés peroxygénés et, en premier lieu, sur les peracides qui sont d'excellents nucléophiles et des oxydants très performants. Des structures très variées de peracides

ont été élaborées et testées et ont montré de très bonnes capacités de destruction des toxiques organophosphorés et organosoufrés, en milieu micellaire, (signalé par *CNRS Info* du 1er avril 1997, n° 340).

Enfin, en vue de résoudre le problème très délicat de la stabilité et de la conservation des peracides, il a paru particulièrement intéressant de les générer in situ au moment de l'emploi, selon les techniques de l'industrie lessivière, à savoir, action d'un persel sur un initiateur. Les persels les plus courants sont des composés comme les perborates, le percarbonate, la perurée, alors que les initiateurs sont la tétraacétyléthylènediamine (TAED), la tétracétylglycourée (TAGU), le pentaacétylglucose (PAG), etc.

L'équipe de l'itodys a montré qu'effectivement cette technique de génération du peracide était une excellente alternative à l'utilisation des peracides eux-mêmes. Ainsi par exemple, l'emploi d'un

mélange TAED/percarbonate de sodium génère de l'acide peracétique capable d'une parfaite activité décontaminante.

- Claude Lion, Mir Hedayatullah, Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, CNRS-Université Paris 7.
Tél. : 01.44.27.60.51.
Fax : 01.44.27.68.14.

NOUVELLES PERSPECTIVES INTERDISCIPLINAIRES AU TANDÉTRON

Signalé par *CNRS Info* du 1er mars 1997 (n° 338), le Tandétron, petit accélérateur électrostatique capable de mesurer, par la technique dite de spectrométrie de masse par accélérateur (SMA), de très faibles quantités d'isotopes radioactifs légers, va désormais pouvoir détecter des isotopes lourds de période longue, grâce à la mise en place d'une nouvelle ligne. Les premières applications vont concerner l'isotope 129 de l'iode qui pourra être mesuré à l'état de traces. Cet élé-

ment pourra ainsi servir de traceur dans le domaine de l'environnement, pour évaluer par exemple des fuites dans des sites de stockage, suivre des courants océaniques, ou encore dans le domaine de la santé.

Ainsi, la sensibilité extrême de la SMA, développée auprès du Tandétron, a permis d'ouvrir toute une gamme de nouvelles applications de la mesure de ^{129}I . La nouvelle ligne permet maintenant d'envisager la détection d'autres isotopes radioactifs de période longue tels que les actinides, le technétium 99, le calcium 41, ce qui conduirait également à de nouveaux axes de recherche dans les domaines de l'environnement, des sciences de la Terre et des sciences de la vie.

- Françoise Yiou, Grant Raisbeck, Centre de spectrométrie nucléaire et de spectrométrie de masse CNRS, Orsay. Tél. : 01.69.15.52.64.
Fax : 01.69.15.50.08.

Industrie

UN NOUVEAU LOGICIEL DE SIMULATION DES ÉCOULEMENTS POLYPHASIQUES

L'Institut Français du Pétrole (IFP) représentant IFP, Elf et Total, a signé un accord de commercialisation avec Simulation Sciences Incorporated (SIMSCI). L'accord prévoit l'intégration de Tacite™, logiciel de simulation développé par IFP, Elf et Total avec le logiciel Pipephase™ développé et commercialisé par SIMSCI et la mise sur le marché par SIMSCI du produit final, Pipephase-Tacite.

Pipephase est un standard dans le domaine de la conception des réseaux de transport

des effluents pétroliers polyphasiques. Tacite simule les phénomènes complexes d'écoulement polyphasique en régime transitoire. Pipephase-Tacite offrira aux industries pétrolières et gazières une technologie de pointe leur permettant de mieux dimensionner et de mieux exploiter les installations de production.

SIMSCI est l'un des premiers fournisseurs dans le monde de logiciels de simulation et de services associés s'adressant à l'industrie du pétrole et de la chimie, ainsi qu'aux sociétés d'ingénierie et de construction.

- IFP, 1 et 4, av. de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison.
Tél. : 01.47.52.60.00.
Fax : 01.47.52.70.00.

CRÉATION D'AUTOVINYLE, FILIÈRE DE RECYCLAGE DU PVC AUTOMOBILE

Dix industriels de la filière automobile - les constructeurs PSA Peugeot/Citroën et Renault, les équipementiers ECIA, Griffine Industries, Plastic Omnium/J. Reydel SA, Sofedit/CTAA, Trèves et les producteurs de PVC Elf Atochem, Résinoplast et Solvay - se sont regroupés pour créer l'association Autovinyle.

Cette association a pour vocation de développer le recyclage des pièces en PVC des véhicules usagés, en particulier les revêtements dans l'habitacle. Son action s'inscrit en cela dans le cadre des

objectifs fixés par l'accord volontaire français sur le traitement des véhicules hors d'usage et ses développements s'appuieront notamment sur les résultats des recherches effectuées dans le cadre du programme Grand projet innovant du ministère de l'Industrie sur le recyclage de plastiques usagés dans l'automobile.

Autovinyle s'attachera aussi à recycler les déchets PVC de fabrication de l'industrie automobile, notamment ceux des planches de bord et des garnissages intérieurs.

Après l'appel à candidatures lancé en fin d'année 1996, l'une des priorités de cette toute nouvelle association sera de choisir un ou deux

partenaires industriels pour les opérations de recyclage.

Après le polypropylène, c'est donc le PVC automobile qui va bénéficier d'une filière de recyclage matière pour les pièces facilement démontables, sachant que par ailleurs la valorisation énergétique se développe pour les pièces de petite taille avec plusieurs projets d'installations à l'étude. Dans les deux cas l'objectif est le même : réduire les quantités de déchets industriels et de résidus de broyage automobile (RBA) mis en décharge conformément aux engagements pris par les signataires de l'accord cadre du 10 mai 1993.

• Elf Atochem, 4, cours Michelet, La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La-Défense.
Tél. : 01.49.00.70.29.
Fax : 01.49.00.80.50.

PROPOSITION D'UNE STRATÉGIE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE SUR LES MODULATEURS ENDOCRINIENS

Le groupe EMSG (endocrine modulateurs steering Group) du Conseil Européen de l'Industrie Chimique (Cefic) a adopté un programme de recherche sur les effets de la modulation endocrinienne et de communication des résultats. Ce plan de trois ans aura pour but d'aider la communauté scientifique à répondre aux trois questions suivantes : Quel en est l'effet sur la santé humaine et sur la vie sauvage ? S'il y a un effet, y-a-t-il un lien avec l'exposition aux produits chimiques ? Si oui, comment peut-on gérer ce risque ?

Pour répondre à ces questions, trois partenariats scien-

tifiques seront créés concernant les essais et l'évaluation du risque, les effets sur la santé humaine et l'exposition, et la recherche sur le milieu.

• EMSG, Cefic, av. E. van Nieuwenhuysse 4, bte 2, B-1160 Bruxelles (Belgique).
Tél. : +32 (2) 676 7306.
Fax : +32 (2) 676 7216.

LE CENTRE D'INFORMATION SUR LE DÉSAMIANTAGE

Nouvellement créé, le Centre d'Information sur le Désamiantage (CID) fournit des références bibliographiques, des textes complets ou des synthèses dont chacun peut avoir besoin sur l'amiante et ses traitements : textes de lois ou recommandations techniques, articles de presse, documentations spécifiques.

Il réalise à la demande des

recherches particulières, si leur thème est dans son objet.

Il actualise en permanence ses propres sources d'information et fait évoluer documents et synthèses en conséquence.

Thèmes des premières fiches récapitulatives du CID :

– L'amiante : description et risques.

– Réglementation et lois françaises en matière d'amiante et de désamiantage.

– Obligations des propriétaires en matière de désamiantage.

– Amiante et maladies professionnelles.

– Le traitement et le retrait de l'amiante : techniques, procédés, précautions.

• Centre d'Information sur le Désamiantage, CID-Certex, 22, rue de la Pépinière, 75008 Paris. Tél. : 01.42.93.99.96.
Fax : 01.45.22.33.55.
E-mail : cid_tex@club-internet.fr

Abonnement à *L'Actualité Chimique* 1997

11 numéros par an

Nom.....Prénom.....

Adresse.....

Code Postal.....Ville.....Pays.....

• Je désire m'abonner à *L'Actualité Chimique* pour 1997

Particuliers/institutions

France.....10 50 F

Étranger.....1 260 F

Étudiants*

France.....420 F

Étranger.....630 F

• Je désire adhérer à la Société Française de Chimie et recevoir un bulletin d'adhésion

• Je désire m'abonner à *L'Actualité Chimique* pour 1997 en tant que membre de la Société Française de Chimie :

Personnes physiques

Sociétaire en activité.....525 F

Autres catégories.....265 F

Personnes morales

France.....895 F

Étranger.....1 050 F

Joindre obligatoirement un chèque bancaire ou postal à l'ordre de la SFC ou bon de commande.

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

e.mail : sfc@sfc.fr

Recommandations aux auteurs d'articles pour *L'Actualité Chimique*

I - Nature et contenu des articles

L'Actualité Chimique est un périodique qui vise essentiellement à assurer des **échanges** de connaissances, d'idées, de points de vue entre professeurs des enseignements supérieur et secondaire, chercheurs, industriels et étudiants.

En conséquence, la revue présente, outre des **articles scientifiques de haut niveau** relatifs, notamment, à des avancées importantes des connaissances ou des procédés industriels, des **textes relativement brefs** (au maximum, 10 à 15 pages dactylographiées avec double interligne), **actuels, accessibles à l'ensemble des lecteurs**, ne comportant que la bibliographie essentielle (15 à 20 références au maximum).

Les textes publiés dans *L'Actualité Chimique* sont destinés, en général, à être lus par des chimistes non spécialisés dans votre domaine. Il est donc indispensable :

- d'éviter toute rédaction ésotérique,
- d'expliquer toute abréviation,
- de commencer par une introduction de quelques lignes pour situer l'article,
- d'illustrer les articles par des figures et tableaux.

II - Recommandations d'ordre technique

Les manuscrits soumis à *L'Actualité Chimique* doivent nous parvenir sous deux formes :

• Sur trace papier, en 3 exemplaires

Tableaux, figures et références sont appelés dans le texte.

Les tableaux, figures et les photos sont présentés séparément et accompagnés d'une légende en français (comme le texte apparaissant dans les figures). L'original de ces documents doit nous être fourni pour pouvoir être directement cliché par l'imprimeur.

• Sur disquette

Système MAC, version Word 5 disquette 3"1/2.

A défaut, système PC, version Word 5 ou sauvegarder en code fichier TXT, ou MCW. Indiquer le logiciel utilisé.

Important

Tout manuscrit doit être accompagné :

- D'un **résumé français** et d'un **résumé anglais** (pas plus de 10 lignes dactylographiées), pour une diffusion maximale de la revue,
- De la **traduction du titre en anglais**,
- De **mots clés** (maximum 5), en français et en anglais.
- Des renseignements suivants : le **nom**, le **prénom** des auteurs, leur **fonction** (professeur, ingénieur, etc.), l'**adresse** complète avec le **téléphone**, le **Fax** et l'adresse électronique (e.mail).

Les délais de publication sont appelés à être réduits et à tendre vers une moyenne de un à deux mois.



UNIVERSITÉ BORDEAUX I - TALENCE

 **CONGRÈS DE LA
SOCIÉTÉ FRANÇAISE
DE CHIMIE
SFC 1997** **7-12 SEPTEMBRE 1997**

COMITÉ SCIENTIFIQUE

F. Argoul, L. Bonneviot, P. Braunstein, B. Brunie, J.C. Brunie, F. Cansell, J. Claverie, M. Combarous, P. Coutrot, A. Deffieux, M. Delamar, P. Dixneuf, O. Donard, E.J. Dufourc, J. Dunoguès, O. Dutuit, N. El Murr, J. Etourneau, G. Ferey, M. Fontanille, Y. Garrabos, P. Garrigues, J.P. Genet, R. Guillard, C. Guimon, J. Jousot-Dubien, M. Julia, O. Kahn, P.C. Lacaze, D. Langevin, G. Lartigau, R. Lavery, J. Livage, J.P. Majoral, G. Montel, C. Mordini, R. Naslain, A. Pacault, M. Pereyre, J.C. Rayez, T. Roulet, J. Rouxel, C. Sanchez, J.M. Schmitter, C. Sourisseau, A. Tadjeddine, J.P. Vairon, J. Védrine

COMITÉ D'ORGANISATION

E.J. Dufourc, C. Sourisseau (Présidents)
M. Combarous, F. Hardouin (Présidents d'honneur)
F. Carmona, J.B. Léonetti, J.P. Picard, B. Darriet, H. Frank, R. Lapouyade, S. Moreau, E. Papon, T. Roulet, J.M. Sotiropoulos, A. Guette, F. Langlais, Y. Lepetitcorps

INFORMATIONS : ISC - Organisation de congrès, 166 cours Gallieni, 33400 Talence
- tél. : 05 56 31 97 51, fax : 05 56 31 94 27 email : isc@atinternet.com