

Un seul mouvement d'ailes



Selon Edward Lorenz,
un mouvement d'ailes
à Pékin peut modifier
sensiblement les conditions
climatiques à New York.

peut faire bouger l'univers de la santé.

Ce principe dynamique est celui qui anime les équipes du Laboratoire PHARMAFARM. Dans le domaine de la santé, chaque initiative peut constituer le ferment des plus grands desseins. Surtout lorsqu'à l'expérience vient s'ajouter la passion d'entreprendre.

Cet engagement de chaque jour au service de la vie, PHARMAFARM l'exerce, au sein du Groupe HALISOL, par ses spécialités pharmaceutiques et ses programmes de recherche axés sur l'Immunologie, le Cancer et le Sida.

Notre passion d'entreprendre nous donne des ailes.



PHARMAFARM

GROUPE HALISOL



ÉDITORIAL

- Le Congrès SFC 97 : des nouveautés, par G. Montel 3

RECHERCHE

- La gestion des déchets radioactifs. Cas de la France, par R. Guillaumont 4
- La transmutation des déchets radioactifs, par M.. Salvatores, A. Zaetta..... 12
- Recherche de nouveaux extractants des actinides mineurs, par C. Madic..... 22

ENSEIGNEMENT

- Enseigner la mécanique moléculaire dans les cursus universitaires. Partie 2 : Pratique, par A. Hocquet 27
- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 8 : Colorants et arômes (fin)..... 35
- Situation socio-économique des ingénieurs des grandes écoles de chimie et de génie chimie en 1996, par R. Sertin, J.-C. Champossin 39

EN BREF 44

NOUVEAUTÉS 45

COURRIER DES LECTEURS 48



Rédaction

Rédacteur en chef : Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

Secrétaire de rédaction, coordination, réalisation, mise en page : Évelyne 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 : Marc Julia, président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI - 54425 Pulnoy

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n°0402 G 75884

Publicité : EDF, 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 en 3e de couverture)

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

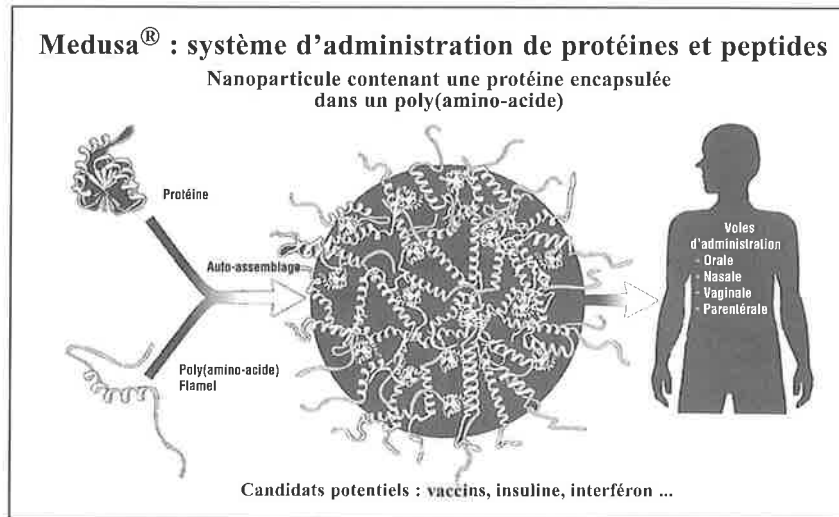
© SFC, 1997 - Tous droits réservés - Dépôt légal : août-septembre 1997

Index des annonceurs

• BP Chemicals	p. 38	• Robertet	p. 44
• De Boeck	p. 47	• Sofas	p. 3
• Elf Atochem	p. 34	• Softshell	p. 45
• Flamel	p. 2	• Sygma-Aldrich	p. 11
• Halisol	1 ^{re} de couv.	• Synthelabo	1 ^{re} de couv.
• Jobin Yvon	p. 37	• Wave	1 ^{re} de couv.
• Radiometer	p. 26		



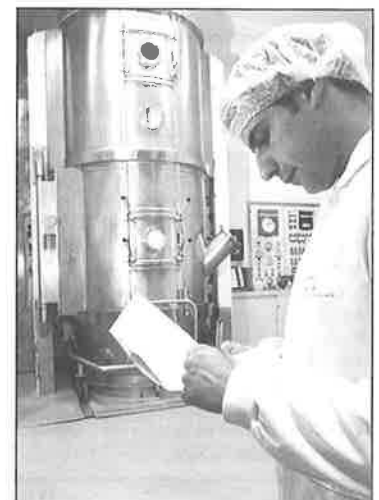
LA VOLONTÉ D'INNOVER ...



- Flamel invente et développe de nouveaux matériaux polymères conçus "sur mesure" pour des applications médicales, optiques, opto-électroniques... Cette recherche est effectuée à Vénissieux par une équipe de 55 chercheurs assistée d'un conseil scientifique comprenant Pierre-Gilles De Gennes, Jean-Marie Lehn, Sir John Vane...



- Flamel a investi dans le site de production pharmaceutique de Pessac afin d'y produire les systèmes originaux de libération contrôlée de médicaments développés par ses chercheurs.
- Flamel établit des partenariats avec des sociétés industrielles leaders dans leur domaine pour commercialiser ses inventions.



... LE PLAISIR DE FAIRE

Le Congrès SFC 97 : des nouveautés

Notre congrès s'annonce riche en conférences et communications scientifiques. Vingt-huit symposiums s'y dérouleront en parallèle, et de nombreuses hautes personnalités françaises et étrangères y prêteront leur concours.

Les relations entre la science et ses applications y seront largement développées, en soulignant ainsi la vocation de la Société à rassembler tous les chimistes, qu'ils relèvent de la recherche publique, de l'industrie ou de l'enseignement. Cette volonté doit être en effet fortement affirmée au moment où se déroulent les négociations entre sociétés chimiques européennes qui conduisent à l'organisation progressive d'une chimie européenne, seule capable d'offrir toute la place qui leur revient aux chimistes européens face aux puissantes organisations de la chimie américaine et de la chimie japonaise.

Mais SFC 97 se devait aussi de révéler les activités nouvelles de la Société qui se développent depuis plusieurs années : elles feront l'objet de trois symposiums.

Le symposium S 11 est consacré à l'emploi des jeunes. Il est destiné à mettre en évidence les activités de la commission emploi de la SFC qui, en liaison avec l'Association Bernard Grégory plus spécialement centrée sur l'emploi des docteurs, s'attache à faciliter l'accès au marché de l'emploi aux étudiants parvenus au terme de leurs études supérieures. Le réseau qu'elle a mis en place avec l'aide des sections régionales de la SFC doit donner à son action sa dimension nationale.

Le symposium S 19 est centré sur l'enseignement de la chimie. Il s'inscrit dans la suite des colloques organisés dans les précédents congrès par la division Enseignement de la chimie, mais il acquiert, cette année, une dimension nouvelle du fait de la transformation de cette division en une commission interdivisions Enseignement à laquelle participent toutes les divisions scientifiques de la Société et plusieurs experts de notre système éducatif.

Ce symposium, organisé en ateliers propices au développement de discussions entre tous les participants, permettra de faire le point sur la très importante évolution de l'enseignement de la chimie introduite dans le secondaire au cours de ces dernières années, et d'en identifier les conséquences pour le premier cycle universitaire. Il permettra par ailleurs, au cours d'une seconde demi-journée, de réfléchir, sur un plan plus général, à l'amélioration de la formation des chimistes dans les universités et les écoles d'ingénieurs.

Le symposium S 27, enfin, est destiné à mettre en exergue la très importante mission que s'est donnée la Société, en liaison avec l'industrie chimique française, en vue de la définition d'une stratégie de recherche commune entre la recherche publique et l'industrie. Des groupes de réflexion communs ont été en effet mis en place par la SFC, à la faveur d'une étroite concertation avec l'Union des Industries Chimiques et la Société de Chimie Industrielle, et l'état de leurs travaux sera présenté par leurs coordonnateurs.

Cette démarche, qui vient compléter les collaborations fructueuses déjà établies depuis longtemps entre les laboratoires de recherche publique et l'industrie chimique, est destinée à donner à ces collaborations une dimension nouvelle en plaçant la recherche au cœur du développement socio-économique de notre pays et de notre continent. Elle répond en cela à la volonté affichée tant par le gouvernement français (voir *L'Actualité Chimique*, 1996, n° 6, p. 23) que par la Commission européenne (voir *L'Actualité Chimique*, 1997, n° 5, p. 3).

Nous espérons que les nouvelles dimensions ainsi présentées par SFC 97 répondent bien aux attentes de nos membres, et que ceux-ci seront nombreux à venir y faire la preuve de l'intérêt qu'ils y portent.

G. Montel
Rédacteur en chef

safas monaco

INSTRUMENTATION SCIENTIFIQUE DE QUALITE DEPUIS 1952

- SPECTROPHOTOMETRES VISIBLE et UV-VISIBLE à MONO et à DOUBLE-FAISCEAU, EVOLUTIFS
- SPECTROPHOTOMETRES D'ABSORPTION ATOMIQUE
- SPECTROFLUORIMETRES A 2 MONOCHROMATEURS
- SPECTROPHOTOMETRES A INFRA-ROUGE
- ANALYSEURS DE MERCURE ET D'HYDROCARBURES
- PIECES DE RECHANGE ET LAMPES POUR TOUTES MARQUES D'APPAREILS A PRIX COMPETITIFS
- APPAREILS ROBUSTES, DIDACTIQUES ET QUASIMENT SANS ENTRETIEN POUR L'ENSEIGNEMENT
- APPAREILLAGES ET ACCESSOIRES SUR MESURE, SPECIALISTES DU NUCLEAIRE, DES MESURES EN LIGNE, DE L'UTILISATION 24h/24 ET DES MESURES IN-SITU PAR FIBRES OPTIQUES

SAFAS S.A. - 10, quai Antoine 1er - 98000 MONACO

Tél. : + 377 93 30 21 08 - Fax : + 377 93 30 91 08 - E-mail: safas@safas.com - World Wide Web: safas.com

Des spectrophotomètres simples d'emploi, robustes, fiables et tellement performants...

La gestion des déchets radioactifs

Cas de la France

Robert Guillaumont* professeur

Summary : *French radwaste management*

Since French politics has been involved in radwaste management by the law (December 30, 1991), questions about strategies appear in medias and are presently discussed in the open French scientific community. Unfortunately sometimes discussions and reports do not use the right wordings. This paper tries to overview the French situation, setting up both the used definitions and the foundations of radwaste management, emphasizing the goals to be reached and the role of the chemistry.

Mots clés : *Déchets radioactifs, combustibles nucléaires, radiotoxicité, risque radiologique, Loi du 30-12-91.*

Key-words : *Radwaste management, nuclear fuels, radiotoxicity, radiological risk, december 30, 91 French law.*

La Direction de la Sûreté des Installations Nucléaire (DSIN) [1] donne la définition suivante de la gestion des déchets radioactifs : « La gestion des déchets radioactifs englobe un ensemble d'opérations destinées à assurer la protection des personnes, notamment vis-à-vis des risques radiologiques, à préserver l'environnement et à limiter les contraintes induites pour les générations futures ».

Introduction

Cette définition de l'autorité française de sûreté fixe en fait un objectif essentiel : la protection des populations actuelles et futures vis-à-vis des risques dus aux rayonnements ionisants. Elle pourrait être donnée par tout pays qui a une industrie nucléaire, civile et/ou militaire, et/ou qui utilise des radioisotopes à diverses fins, car les objectifs visés ont été approuvés au sein des grandes organisations internationales comme l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique et l'Agence pour l'Énergie Nucléaire de l'OCDE. Il reste que, selon les pays intéressés par ces déchets, les modes de gestion, c'est-à-dire les « ensembles d'opérations » varient beaucoup aux plans des choix et des réglementations retenus pour atteindre les objectifs.

Cette définition montre (ou peut-être ne montre pas) que la gestion des déchets radioactifs est une affaire complexe parce que, outre les problèmes scientifiques et techniques auxquels le monde scientifique et industriel est couramment confronté pour répondre à un enjeu, on se heurte tout de suite à des problèmes sociologiques et économiques pour le temps présent et à des problèmes scientifiques inédits et à des problèmes éthiques pour le proche, et surtout, le lointain futur. A cela s'ajoute le contenu émotionnel véhiculé par les mots « déchet » et « radioactivité » dont l'impact négatif sur le public est fort.

Dans ce qui suit, on s'attachera à préciser ces problèmes en se centrant sur le cas français.

Déchets radioactifs et déchets nucléaires

On appelle déchets radioactifs toute matière anthropogénique contenant des radionucléides naturels ou artificiels, même en proportions minimales (ordre de 1 Bq/g), qui a été déclarée comme telle à une époque donnée, car sa dispersion dans l'environnement ou son utilisation banalisée ne permettrait pas de satisfaire aux exigences sanitaires. Par ailleurs, il n'est pas prévu, lors de la déclaration de ces matières comme déchets par les autorités compétentes, d'utilisation ultérieure.

L'appellation « déchet radioactif » résulte donc de décisions administratives, quelquefois discutables lorsqu'il s'agit de très faibles activités. Elle est souvent mal utilisée.

On réserve le nom de déchets nucléaires aux déchets radioactifs issus d'opérations industrielles ou de recherches liées au fonctionnement des réacteurs nucléaires et des ateliers de l'amont du cycle du combustible pour préparer les combustibles et de l'aval du cycle du combustible pour traiter les combustibles irradiés (aspect militaire) ou pour retraiter les combustibles usés (aspect civil). Ces déchets sont très actifs et sont unanimement reconnus comme tels.

Souvent la distinction déchets radioactifs-déchets nucléaires n'est pas faite. On devrait pourtant dissocier dans le discours ces deux catégories de déchets car elles ne posent pas les mêmes problèmes. Ce sont les déchets nucléaires qui

* Groupe de radiochimie, Institut de Physique Nucléaire d'Orsay, IN2P3, CNRS, 91406 Orsay. Tél : 01.69.15.73.43. Fax : 01.69.15.71.50. E-mail : Guillaum@ipno.in2p3.fr

sont, de loin, les plus importants (en quantité et en activité) et les plus difficiles à gérer.

Quels radionucléides renferment les déchets radioactifs ?

Excepté quelques radionucléides artificiels utilisés en médecine nucléaire ou en recherche et produits avec des accélérateurs, ainsi que les radionucléides des familles radioactives naturelles, tous les radionucléides que l'on peut rencontrer dans les déchets radioactifs proviennent directement ou indirectement de la mise en œuvre de l'énergie nucléaire de fission dans les réacteurs nucléaires, fondée sur les fissions de U 235 et de Pu 239. Celles-ci conduisent à la formation d'isotopes d'éléments transuraniens (Np, Pu Am, Cm), de produits de fission (isotopes stables et instables de 23 éléments du tableau périodique) et de produits d'activation (radionucléides produits par irradiation sur les matériaux de structure). Tous ces isotopes sont très nombreux et les radionucléides ont tous, par définition, des descendants qui s'ajoutent à la liste [2].

Lorsqu'il s'agit des déchets radioactifs, on considère seulement deux catégories de radionucléides : ceux à vies courtes, inférieures à 30 ans, et ceux à vies longues, qui peuvent aller jusqu'à 16 millions d'années. Les quantités dépendent des combustibles utilisés dans les réacteurs, UOX (UO₂) et MOX (UO₂ + PuO₂) et de leur taux de combustion,

notion qui est liée à la quantité d'isotopes fissiles (U 235 et Pu 239) qui a disparu et qui est exprimée en GWj par tonne (1 GWj t⁻¹ correspond sensiblement à la disparition de 1 kg de matière fissile).

Les radionucléides les plus importants au regard de la sûreté sont donnés dans le *tableau I* et les quantités mises en jeu dans les combustibles courants du parc EDF sont données dans le *tableau II*. On remarquera que les radionucléides à longues périodes obligent à se projeter dans le temps jusqu'à ce qu'ils soient éteints (environ dix fois la période).

Les matières radioactives qui vont devenir des déchets sont des gaz, des liquides (que l'on appelle effluents) ou bien des solides [3, 4]. Leur nature physicochimique est extrêmement variée mais le traitement chimique qu'ils subissent, en général, peut la changer. Le conditionnement de ces matières est l'ensemble des opérations industrielles qui les transforment en colis de déchets. Lorsqu'on parle des déchets nucléaires, on parle en général des colis. Aujourd'hui, toutes les matières radioactives très actives ne sont pas encore conditionnées en France ; quant aux déchets radioactifs de très faible activité, ils sont soit en l'état, soit conteneurés.

Les grands principes de gestion et les options de fin de cycle

L'objectif de radioprotection peut être atteint en utilisant 3 options de gestion ou leur combinaisons. Sans préjuger

Tableau I - Exemples de radionucléides qu'il est important de considérer dans la gestion des déchets radioactifs.

Radionucléides/radioéléments à vies longues contenus dans les déchets nucléaires et importants à long terme pour la sûreté

- Produits de fission : Se 79 (période 6,5.10⁴ a), Zr 93 (1,5.10⁶ a), Tc 99 (2,13.10⁵ a), Pd 107 (6,5.10⁶ a), Sn 126 (10⁵ a), I 129 (1,6.10⁷ a), Cs 135 (2,3.10⁶ a).
- Actinides : U 234 à 238, Pu 238 à 244, pour Pu 239 (2,4.10⁴ a), Np 237 (2,14.10⁶ a), Am 241 (4,33.10² a), Am 243 (7,4.10³ a), Cm 245 (8,55.10³ a).
- Produits d'activation : Ni 59 (7,49.10³ a), Ni 63 (10² a), Nb 94 (1,5.10⁶ a), C 14 (5,7.10³ a).

Radionucléides de périodes inférieures à 30 ans fréquemment contenus dans les déchets radioactifs à vies courtes

- Produits de fission : H 3 (13 a), Sr 90 (29 a), Cs 137 (30 a).
- Produit d'activation : Co 60 (5,26 a), Fe 55 (2,7 a).

Parmi ces radionucléides certains sont mobiles, c'est-à-dire migrent plus vite que les autres dans la géosphère : tritium, Cs, Tc, Se et I (Se et I sont des éléments essentiels).

Tableau II - Quantités de radionucléides dans les combustibles usés.

- En France, les 56 réacteurs de EDF produisent environ 350 TWhé (350.10⁹ kWh électrique) par an et par TWhé on décharge (en kg) U : 3 719, Pu : 37,9, Np : 1,63, Am : 1,44, Cm : 0,1 (soit 3,17 d'actinides mineurs), Produits de fission : 131,3 dont Se 79 : 0,018 pour 0,21 d'élément, Zr 93 : 2,78 pour 14 d'élément, Tc 99 : 3,20 pour 3,2 d'élément, Pd 107 : 0,78 pour 4,8 d'élément, Sn 126 : 0,08 pour 0,2 d'élément, I 129 : 0,66 pour 0,8 d'élément, Cs 135 : 1,37 pour 10,3 d'élément (soit 8,88 de produits de fission à vie longue).

- L'activité par TWhé est de 5,4.10⁵ Ci en alpha et de 2,2.10⁶ Ci en bêta, gamma pour les produits de fission.

- Les quantités correspondant à la production de EDF se trouvent dans environ 1 250 tonnes de combustibles (1 tonne donne en moyenne 0,272 TWhé) brûlés à 33 GWj t⁻¹ (33.10⁶ kWj t⁻¹).

- D'une façon générale, on peut retenir que les proportions des actinides et des produits de fission (PF) dans les combustibles usés sont, en % : U 96, Pu 1, PF 3 et « actinides mineurs » 0,1.

Toutes ces données vont évoluer dans l'avenir avec l'augmentation du taux de combustion des combustibles et une utilisation croissante des MOX.

pour l'instant des difficultés qu'il y a pour les mettre en œuvre, on peut distinguer :

– l'attente de la décroissance radioactive des radionucléides : ADR. Elle implique l'entreposage des déchets. La confiance d'une bonne gestion repose entièrement sur la société.

– la dilution dispersion dans l'hydrosphère (et l'atmosphère) : DDH. Elle a lieu depuis la terre, l'immersion étant aujourd'hui interdite. La confiance d'une bonne gestion repose entièrement sur la nature. Les effluents ultimes contrôlés avant rejet sont gérés de cette façon.

– le conditionnement confinement dans la géosphère : CCG. Elle implique que les déchets radioactifs soient, *in fine*, transformés en solides et stockés. La confiance d'une bonne gestion repose ici sur la société et la nature.

Une dernière option à l'étude est :

– la modification de la radioactivité des radionucléides à vies longues. Elle n'est pas encore pratiquée [2]. Elle implique un entreposage et probablement un stockage. Nous y reviendrons.

Quelques difficultés pour pratiquer ces options viennent immédiatement à l'esprit. L'option ADR ne peut intéresser que des radionucléides à vies relativement courtes car on peut s'interroger sur des entreposages de quelques siècles. L'option DDH implique que l'on soit sûr qu'il n'y ait pas de reconcentrations de radionucléides par le vivant. D'autres sont plus difficiles à déceler. L'option CCG nécessite un confinement des radionucléides au moins mille fois supérieur à celui des éléments chimiquement toxiques. Quant à la dernière, très séduisante, elle demande de poursuivre le nucléaire car on ne peut modifier massivement la radioactivité que par réactions nucléaires avec des neutrons, ce qui implique d'avoir des réacteurs nucléaires ou d'autres systèmes équivalents.

On vient d'utiliser deux termes très importants : stockage et entreposage des déchets.

Le terme de stockage implique l'évacuation définitive sans surveillance ultérieure (abandon) des déchets solides de la biosphère. La biosphère est constituée des parties de l'at-

mosphère, de l'hydrosphère et de la géosphère facilement accessibles à l'homme. Le terme entreposage implique une limite de temps de surveillance des déchets et leur reprise du lieu où on les a mis temporairement. L'entreposage est par définition réversible.

Le mode de gestion des déchets dépend des caractéristiques des déchets et, à cet égard, la nature des déchets nucléaires dépend de l'une des deux options dites de fin de cycle du combustible.

Dans le cycle ouvert, les combustibles usés en l'état sont déclarés comme déchets. Après entreposage, éventuellement long et cela pour diverses raisons, il est prévu qu'il soient stockés selon l'option CCG. La France n'a pas déclaré les combustibles usés de EDF (Électricité de France) comme des déchets.

Dans le cycle fermé, les combustibles usés sont retraités. L'uranium et le plutonium sont récupérés pour être réutilisés, au moins une fois, sous forme de combustibles MOX. Ces opérations génèrent des effluents gazeux et liquides et des solides radioactifs. Ils sont traités et les solides qui en résultent sont conditionnés. La France a choisi le retraitement des combustibles usés de EDF.

Le choix du retraitement donne un rôle important à la chimie qui intervient alors, outre en amont et dans les réacteurs, dans l'aval du cycle. L'usine de la Hague de COGEMA (Compagnie Générale des Matières Nucléaires) retraite 1 600 tonnes de UOX par an (850 t pour EDF et le reste pour l'étranger), U et Pu sont récupérés à 99,88 %, les pertes étant de 0,06 % dans les verres et 0,06 % dans les coques et embouts (voir ci-dessous). Cela laisse néanmoins une dizaine de kilogrammes de Pu dans les déchets français et beaucoup plus de U (dans une tonne de combustible il y a environ 10 kg de Pu).

Le *tableau III* donne des indications sur la nature de ces déchets et leurs quantités.

Radiotoxicités et risque radiologique

Ces deux notions doivent être clairement distinguées car elles sont toujours au centre des débats.

La protection des individus contre les rayonnements ionisant émis par les radionucléides est réglementée en utilisant comme indicateur la notion de dose, qui est liée à la quantité d'énergie déposée par les rayonnements par unité de poids dans les organes. La radioprotection est une affaire plus ou moins compliquée selon qu'il s'agit de forte ou de faibles doses, d'exposition externe ou interne, des travailleurs du nucléaire ou des individus du public. Elle est fondée sur les directives de la CIPR (Commission Internationale de Protection Radiologique). Les polémiques sur les faibles doses ne sont pas éteintes. En matière de gestion des déchets radioactifs, notamment à long terme, on utilise la dose efficace engagée qui est associée à une faible exposition chronique pendant les 50 ans qui suivent une contamination interne d'un adulte (pendant les 70 ans pour un enfant), laquelle provoque des effets aléatoires, cancers (effets somatiques qui se manifestent tardivement) et effets héréditaires. Il s'agit d'une dose intégrée tenant compte du temps de

Sigles utilisés

ANDRA	Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CIPR	Commission Internationale de Protection Radiologique
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
COGEMA	COmpagnie GÉNérale des Matières Nucléaires
DSIN	Direction de la Sûreté des Installations Nucléaires
EDF	Électricité de France
EPIC	Établissement public à caractère industriel et commercial
IN2P3	Institut de Physique Nucléaire et de Physique des Particules
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économique
PACE	Programme de l'Aval du Cycle Électronucléaire

Tableau III - Volumes des colis de déchets nucléaires A, B et C de l'aval du cycle électronucléaire civil français. Ces colis résultent de la transformation des matières radioactives en solides si nécessaire et du conditionnement de ceux-ci dans des matrices d'enrobage, de blocage ou d'incorporation puis du conteneurage des matrices.

- 1 TWhé produit par un REP au taux de combustion de 33 GWj.t⁻¹ pour les combustibles donne 4 tonnes de combustible usé (CU) et environ 75 m³ de déchets A.
 - 1 tonne de CU représente 1,5 m³.
 - 1 tonne de CU donne après conditionnement (1995) :
 - 0,15 m³ de verre nucléaire C - 1 m³ de déchets B* (coques cimentées 0,6, boues bitumées 0,15, déchets technologiques cimentés 0,2) - 3,8 m³ de déchets A* (déchets technologiques cimentés).
 - La production d'électricité française est de 350 TWhé par an. Cela donne environ, par an, 30 000 m³ de déchets A+B+C (65 000 t/an) dont 3 000 m³ (10 %) de B+C et 300 m³ de C (1 %).
 - La production mondiale est d'environ 2 000 TWhé an. La moitié des combustibles usés est promise au retraitement.
- * ont été plus abondants d'un facteur 2, doivent être réduits par 1,5 en 2000 compte tenu des améliorations du procédé PUREX visant la réduction des volumes (les coûts de l'entreposage et du stockage éventuel sont rapportés aux volumes).

séjour des radionucléides responsables de l'irradiation dans l'organisme (période biologique) et de l'exposition des différents organes. Pour des raisons de simplicité, la CIPR a proposé d'imputer cette dose efficace engagée à la première année de contamination. Pendant cette année, la dose réelle est bien inférieure à la dose efficace engagée. Cette façon de procéder a le mérite de responsabiliser l'événement qui est à l'origine de la contamination.

On utilise cette dose car on imagine que les scénarios de contaminations éventuelles associés aux différentes stratégies de gestion conduiront surtout à l'inhalation ou à l'ingestion de radionucléides.

Pour un radionucléide incorporé dont l'activité est A (Bq), la dose efficace engagée, exprimée en sievert, est :

$$E \text{ (Sv)} = A \text{ (Bq)} \cdot F \text{ (SvBq}^{-1}\text{)}$$

où F est le facteur de dose efficace engagée qui dépend des caractéristiques physiques du radionucléide (période, énergie des rayonnements α , β , γ) et surtout de sa biocinétique de décorporation. Les valeurs de F sont données par la CIPR [5, 6]. Elles sont extrêmement variables d'un radionucléide à l'autre. Pour les émetteurs alpha, ce facteur est de l'ordre de 10⁻⁶ à 10⁻⁷ SvBq⁻¹ (par exemple 2,5.10⁻⁷ SvBq⁻¹ pour Pu 239 et un adulte du public, CIPR 67 et 72) pour l'ingestion et de 10⁻⁴ à 10⁻⁵ SvBq⁻¹ pour l'inhalation.

La radiotoxicité d'un radionucléide est définie par :

$$R = E \cdot K$$

K étant un facteur permettant de restituer la valeur de la radiotoxicité dans le référentiel où on a exprimé l'activité. Par exemple en Bq par unité de quantité de matière contenant le radionucléide ou en Bq qui résultent de la production d'une énergie donnée ou simplement en Bq par unité de temps. Cette notion peut être étendue, par sommation, à un ensemble de radionucléides.

Ainsi, on parle de la radiotoxicité d'un combustible nucléaire en Sv par tonne en considérant tous les radionucléides qu'il contient ou en Sv par TWhé en considérant l'activité des radionucléides qui ont été formés dans le combustible pour produire un TWhé.

On dit que cette radiotoxicité est potentielle car il s'agit de la somme des doses efficaces engagées que recevraient de nombreux individus s'ils incorporaient l'activité du combustible à des taux ne déclenchant pas d'effets déterministes. Il ne s'agit pas de la dose résultant de l'incorporation des radionucléides par un seul individu, situation irréaliste, qui

conduirait alors à des effets déterministes déclenchés par des doses très élevées (dans ce cas, la dose est d'ailleurs exprimée en gray). En fait, il serait plus correct de parler d'« inventaire de radiotoxicité » plutôt que de radiotoxicité potentielle, car ce qui est potentiel n'est pas la radiotoxicité mais le risque encouru.

On parle aussi de radiotoxicité résiduelle lorsqu'il s'agit des doses efficaces engagées dans une population qui utiliserait de l'eau contaminée, par exemple par suite du relâchement de l'activité de colis de déchets qui auraient été lixivifiés par les eaux naturelles et transporté jusqu'aux exutoires de la biosphère. On l'exprime alors en Sv par an.

La radiotoxicité reflète en quelque sorte ce que l'on appelle la « nocivité ». Mais, pour apprécier la signification de ce terme, il faut bien spécifier de quoi on parle.

Qu'en est-il du risque ?

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé, le risque est l'évaluation chiffrée de l'occurrence du danger, il est exprimé en terme de probabilité. Le danger est ce qui cause un préjudice ou un détriment, c'est une notion non chiffrée. Avec la radioactivité, le danger provient de l'effet des rayonnements ionisants sur l'homme et on définit pour un individu le Risque Radiologique, RR. Pour un détriment donné, associé à une exposition consécutive à des événements donnés, c'est :

$$RR \text{ (temps}^{-1}\text{)} = p \text{ (dose}^{-1}\text{)} \cdot \sum_i P_i \text{ (temps}^{-1}\text{)} \cdot (\text{dose})_i$$

p, est la probabilité d'apparition du détriment par unité de dose et P_i est la probabilité de l'occurrence d'un événement i qui délivre la dose i.

Dans le cas des déchets, la dose délivrée par l'événement i est la dose efficace engagée : E_i, qui est liée à la radiotoxicité comme on vient de le voir. Selon les recommandations de la CIPR, p = 0,063 Sv⁻¹ (0,05 pour un cancer mortel et 0,013 pour un effet héréditaire). Le temps est exprimé en année, en effet le détriment n'apparaîtrait pas avant, disons, une quinzaine d'années (effets aléatoires ou stochastiques). Alors :

$$RR \text{ (an}^{-1}\text{)} = p \text{ (Sv}^{-1}\text{)} \cdot \sum_i P_i \text{ (an}^{-1}\text{)} \cdot E_i \text{ (Sv)}$$

On voit, en fait, que p définit déjà un risque puisqu'il s'agit d'une valeur chiffrée de l'occurrence d'un détriment. Par exemple celui de voir apparaître 5 cancers par 100 000 individus ayant reçu 1 mSv.

Alors RR représente le « Risque du Risque ».

La limite de dose ajoutée à la dose naturelle que la CIPR

recommande de ne pas dépasser est actuellement de 1 mSv par an pour une personne du public (la dose naturelle est de 2 à 3 mSv par an). Une telle dose efficace engagée est atteinte si on ingère 4 000 Bq soit 1,76 microgramme de Pu (l'activité massique de Pu 239 est de $2,27 \cdot 10^9 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$) ce qui revient à boire durant un an 1 litre d'eau par jour à 10^{-11} M en Pu (ou si on inhale quelques dizaines de Bq par an). Pour la première année de contamination, la dose réelle est environ le cinquantième du mSv.

On mesure ici, sur cet exemple, tout le problème du confinement qu'il est nécessaire d'assurer dans l'option CCG. La concentration d'un élément toxique pour des risques aléatoires comparables à ceux de la radioactivité est de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

La limite de dose de 1 mSv correspond à une précaution sanitaire. Elle permet d'apprécier le risque dans toutes les circonstances où on sait définir P_i .

C'est là que les affaires se compliquent et d'autant plus que le temps auquel on se projette est loin. Lorsqu'il s'agit de centaines d'années, il n'y a pas de problème de méthodologie, $P_i = 1$ pour tous les événements pris en compte dans les scénarios de retour de la radioactivité à la biosphère, et l'identification des risques est possible. On peut alors imaginer une gestion qui repose surtout sur la technologie et les contrôles institutionnels (société). Au-delà du millénaire, il y a des problèmes de méthodologie pour évaluer P_i et la gestion ne peut reposer que sur les propriétés de la nature. Alors le risque ne s'apprécie plus tellement en termes de dose individuelle mais en termes d'indicateurs pour une société, que l'on est obligé de considérer plus ou moins figée, dans l'incertitude où l'on est du futur. On rentre dans les considérations « politiques » (invariance de l'homme, scénarios d'occurrence d'événements naturels) et « éthiques » (principes d'équité intra- et intergénération et de précaution vis-à-vis de l'incertain).

On comprend facilement pourquoi on a insisté sur ces points. Toutes les stratégies de gestion des déchets radioac-

tifs se ramènent finalement, pour les choix, à comparer des radiotoxicités, et les risques associés, à l'aide d'analyses de sûreté sur lesquelles on ne peut s'étendre ici.

La classification des déchets radioactifs en France et les quantités en jeu

La classification utilisée en France est donnée *tableau IV*. Elle repose sur l'activité (liée à la nocivité) et la période des radionucléides majeurs contenus dans les déchets (liée à la durée de la nocivité). Des indications sur les quantités y sont aussi données. Ce *tableau* appelle peu de remarques sinon que l'activité des déchets C peut atteindre 1 Ci par gramme. On comprend, par exemple, que le problème de la tenue et des propriétés de ces solides radioactifs dans le temps n'est pas simple.

La gestion des déchets radioactifs en France

La gestion industrielle des déchets radioactifs en France a réellement débuté en 1969. Auparavant, tous les déchets radioactifs étaient entreposés. Le problème a pris de l'importance avec l'ampleur du développement du nucléaire (à partir de 1973) et le choix du retraitement pour la fin du cycle électronucléaire. A partir de 1975, les pouvoirs publics prennent conscience des risques potentiels présentés par des gestions non strictement réglementées et des groupes d'experts et des commissions sont mis en place pour examiner les problèmes (commissions Castaing 1981-1984 et Goguel 1985-1987). Des travaux des scientifiques impliqués dans la réflexion, de la pression de l'opinion publique vis-à-vis de l'enfouissement des déchets B et C (option CCG qui avait été retenue) et de l'implication du pouvoir politique se dégage une doctrine qui débouche sur une loi, la loi du 30 décembre

Tableau IV - Classification des déchets radioactifs utilisée en France. Activité en Ci par tonne (le Ci n'est plus une unité légale, mais reste commode pour indiquer les activités élevées).

Activité	Période courte (moins de 30 ans)	Période longue (jusqu'à 10 ⁶ ans)
Très faible	X	X'
Faible	A	Y
Moyenne	A	B
Élevée (émettent de la chaleur)	C	C
X, X' - $\beta\gamma$: 0,0001 à 0,01 (très faible activité à vie courte et longue, TFA) Y - $\beta\gamma$: 0,01 à 1, α < 0,001 à 0,1 (déchets radifères et miniers) A - $\beta\gamma$ < 10, α < 0,1 (faible activité) B - $\beta\gamma$ < 10 000, α > 0,1 (déchets alpha, moyenne activité) C - $\beta\gamma$ < 1 000 000, α > 10 000 (haute activité)		

- Les volumes estimés pour l'an 2020 sur la base d'un retraitement nécessaire pour alimenter 28 réacteurs utilisant du MOX à 30 %, sont en m³ :
 - A : 500 000 ; $\beta\gamma$ environ 10^4 Ci ; α environ 650 Ci
 - B : 90 000 ; $\beta\gamma$ environ $4,5 \cdot 10^8 \text{ Ci}$; α environ $1,2 \cdot 10^7 \text{ Ci}$
 - C : 5 000 ; $\beta\gamma$ environ $3 \cdot 10^{10} \text{ Ci}$; α environ $1,2 \cdot 10^8 \text{ Ci}$.
 • A cette époque, il devrait y avoir en entreposage 5 600 t de UOX et 3 250 t de MOX.

1991. Parallèlement, l'administration compétente publie des textes techniques pour les entreposages et stockages de surface. Aujourd'hui la gestion de ces déchets a lieu par filières adaptées à la nocivité des déchets et elle est sous la responsabilité de l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs), EPIC (établissement public à caractère industriel et commercial) indépendant depuis 1991.

Les effluents gazeux et les effluents liquides des usines du cycle du combustibles sont décontaminés et, *in fine*, rejetés à l'atmosphère ou à la mer selon des règles bien précises. Nous laisserons de côté cet aspect qui relève de la santé publique.

Actuellement, on peut diviser les déchets en 2 catégories.

Déchets stockables en surface

Il s'agit :

– Des déchets miniers qui renferment des radionucléides naturels (Ra 226). Ce sont des matières radioactives naturelles mais dans un état remanié par rapport à ce qu'il était dans la nature. Ils sont gérés de façons particulières.

– Des déchets de très faible activité à vie courte comme les déchets de démantèlement des réacteurs nucléaires (de recherche et de puissance) ou des ateliers du cycle. Leur activité « ajoutée » à la radioactivité naturelle des matériaux est de l'ordre du Bq par gramme, mais leur impact médiatique a été énorme lorsque, quelquefois, ils ont été dispersés. Ils sont actuellement entreposés. Leur gestion est à l'étude.

– Des déchets de très faible activité à vie longue comme les déchets radifères de l'industrie des terres rares. Leur gestion est à l'étude.

– Des déchets dits A, comme les déchets radioactifs provenant de l'utilisation des radionucléides à des fins de recherche médicale ou autres, des déchets de fonctionnement des réacteurs et de certains déchets dits technologiques des usines du cycle. Les déchets A sont stockés en France dans deux centres de stockage de surface, qui sont en fait des centres de décroissance. Celui qui est en cours d'exploitation est le Centre de stockage de l'Aube. Il admet les colis dont l'activité alpha est inférieure à 0,1 Ci par tonne, sous réserve que, pour l'ensemble du stockage, la teneur soit inférieure à 0,01 Ci par tonne. Sa capacité est de 10^6 m³. Les déchets contenant du tritium n'y sont admis qu'en quantité limitée. Le Centre de stockage de la Manche ouvert en 1956 est plein. Il n'a pas toujours été exploité selon les règles actuelles qui datent de 1986.

La limite alpha de 0,01 Ci/t correspond à un abandon théorique de surveillance après 300 ans (dix fois la période de 30 ans des déchets à vies courtes). Il est pratiquement impossible d'empêcher le tritium de migrer. Sa radiotoxicité est faible (pour l'ingestion ou l'inhalation, $F = 1,7 \cdot 10^{-11}$ SvBq⁻¹ et les limites sont de 10^8 Bq), mais son impact médiatique est énorme. C'est pourquoi son stockage est limité.

La plupart des déchets tritiés sont entreposés (option ADD). Des effluents tritiés sont dilués en mer.

Déchets non stockables en surface et relevant de la loi du 30-12-91

Il s'agit des déchets B et C qui pour l'instant sont tous

entreposés en attente d'une solution d'évacuation définitive. Ce sont eux qui posent des problèmes. Au terme de la loi, leur devenir n'est pas encore fixé. Ils font l'objet de recherches. Pourquoi ?

Conformément à l'option CCG, l'ensemble des experts pense que ces déchets peuvent aller dans un stockage géologique. Cette unanimité ne doit pas toutefois être confondue avec l'acceptabilité du public. En fait, comme il est impossible de « démontrer » l'innocuité d'un stockage géologique de tels déchets pour les générations futures, en raison des temps à prendre en compte, il faut montrer, avant de faire des choix, que plusieurs voies sont explorées pour réduire les radiotoxicités et que l'on cherche à réunir le maximum de précautions redondantes pour limiter les expositions aux rayonnements nucléaires. On préserve ainsi les droits des générations futures en n'invoquant pas d'hypothétiques avancées de la science qui leur permettraient de faire mieux que nous.

Les déchets B proviennent essentiellement des installations où sont manipulés des émetteurs alpha, fabrication du MOX à base de Pu, retraitement des combustibles irradiés ou usés (boues de décontamination des effluents par coprécipitation, fragments de gaines de combustibles - coques - et embouts d'assemblages, concentrats d'évaporateurs, etc.). Tous ne sont pas encore conditionnés. Ceux qui le sont sont conditionnés dans du bitume (boues) ou du ciment (coques et embouts).

Les déchets C de retraitement sont essentiellement des colis de verres nucléaires incluant les calcinats des solutions dites de « produits de fission ». Ces solutions sont celles qui résultent de la dissolution des combustibles usés après que l'on ait extrait U et Pu. On y trouve tous les produits de fission, sauf l'iode, et les actinides mineurs avec des traces de Pu et de U. L'iode s'échappe lors de la dissolution des combustibles dans l'acide nitrique, il est récupéré et envoyé pour partie à la mer. Certains combustibles expérimentaux ou ceux des sous-marins nucléaires, qui ne pourront pas être retraités, sont des déchets C.

La loi du 30-12-91 a pour objectif, entre autres, d'inciter la communauté scientifique et technique à poursuivre des recherches dans trois axes afin de fournir au pouvoir politique, en 2006, les éléments techniques d'un choix entre les options sous-tendues par ces axes. Au terme de l'article 4, elle vise les recherches à conduire simultanément, pendant 15 ans, sur :

1 - la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des radionucléides à vies longues,

2 - l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains,

3 - l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface.

Le point 1 vise la réduction de l'inventaire radiotoxique des combustibles usés, le point 2 vise la réduction de la radiotoxicité résiduelle et du risque correspondant et le point 3 vise la réalisation des points 1 et 2. Les points 1 et 2 concernent le long terme et le 3 le court terme.

Les enjeux scientifiques de la loi sont nombreux et ont donné lieu à d'importants programmes de recherches coordonnés intéressant le CEA, l'ANDRA et le CNRS (par exemple le CNRS vient récemment de lancer le programme PACE -Programme de l'aval du cycle électronucléaire) et les

producteurs de déchets CEA, EDF et COGEMA. Le CEA est engagé depuis longtemps dans ces recherches et est responsable des axes 1 et 3 de la loi. L'ANDRA est responsable de l'axe 2. On trouvera à cet égard des renseignements dans les rapports annuels de la Commission nationale d'évaluation créée par la loi du 30-12-91 [7].

La chimie a un rôle clé à jouer dans les trois axes. Par exemple pour le premier, il s'agit de séparer des solutions de produits de fission Np, Tc, Zr, Am, Cm et Cs afin de pouvoir les détruire (stratégie de séparation-transmutation : S-T) ou les conditionner séparément (Cs par exemple). Rappelons que Pu et I sont séparés lors du retraitement des combustibles. La transmutation consisterait à « incinérer », c'est-à-dire à fissionner, Pu, Np, Am et Cm et à transmuter Tc et I dans des réacteurs ou des systèmes sous-critiques couplés à des accélérateurs. La S-T permettrait de diminuer la radiotoxicité (exprimée en Sv/TWhé) de ce qui irait en stockage profond par rapport à l'hypothèse où les déchets actuels seraient enfouis. La radiotoxicité des déchets dépend du temps. Elle est surtout due de 0 à 300 ans à Sr, Cs, Pu, Cm, de 300 à 10^3 ans à Pu et Am, après 10^3 ans à Pu et, après 10^4 ans, à Np. Le gain correspondant à la séparation de Pu, Am et Cm dépend du temps. Par exemple à 10 000 ans, si on ne retire rien des combustibles, le gain est 0, si on retire le Pu (avec une perte 0,1 %) il est de 10, si on retire en plus Am (avec une perte de 1 %) il est de 100, et si on retire en plus Cm (avec une perte de 1 %), il est de 1 000. Évidemment, ces gains supposent que l'on détruise Pu, Am et Cm, ce qui n'est pas une mince affaire.

Pour l'axe 2, il faut étudier la chimie des actinides et des produits de fission (tableau 1) en solution : immobilisation de ces éléments par précipitation de phases ou d'hydroxydes en milieu réducteur légèrement carbonaté et neutre, « solubilité » de ces phases (dissous et colloïdes), et le transport des radionucléides passés en solution : spéciation, rôle des colloïdes, paramètres de rétention sur les minéraux naturels. Toutes ces données sont nécessaires pour modéliser le retour des radionucléides d'un stockage profond à la biosphère. Il faut aussi étudier des matériaux de barrières artificielles protégeant les colis des venues d'eau et retardant le départ des radionucléides vers l'environnement du stockage.

Pour l'axe 3 qui concerne les conditionnements, il s'agit typiquement de chimie du solide (T et P élevées dans certains cas, effet des rayonnements) et de l'étude des lois de vieillissement des matériaux : verres, bitumes, ciments, céramiques.

La chimie/radiochimie est ainsi indissociable des problèmes de gestion des déchets radioactifs. Dans la perspective d'une gestion améliorée des déchets nucléaires, il y a des verrous à faire sauter qui relèvent uniquement de la chimie, dans les domaines des séparations qualitatives et quantitatives et de la recherche de nouvelles matrices insolubles.

La sûreté en France

La sûreté des opérations liées à la gestion des déchets radioactifs est de la responsabilité des producteurs de déchets (EDF, COGEMA, CEA), de leur prestataires de service et de l'ANDRA. La DSIN contrôle le bon exercice de

cette responsabilité pour les déchets liés à l'activité des INB civiles en instaurant une réglementation et en exerçant un strict contrôle de surveillance. Elle édicte des règles techniques de gestion [8] et délivre les autorisations après instruction des dossiers. La DSIN a deux préoccupations, la sûreté de chaque étape de gestion et celle de la stratégie globale. Son rôle est incontesté.

Conclusion

La gestion des déchets radioactifs vise à minimiser la dose efficace engagée que recevrait un individu du public d'aujourd'hui et du futur, quels que soient les scénarios d'exposition qui pourraient résulter de cette gestion. La durée à prendre en compte est celle pendant laquelle le danger, c'est-à-dire le rayonnement, persiste. Cette durée peut être tellement longue que les problèmes à résoudre sont nouveaux au regard de ceux déjà résolus.

Les incertitudes qui planent encore dans les stratégies proposées proviennent de la difficulté à appréhender l'occurrence des événements naturels à venir et le futur de l'activité humaine sur des temps lointains.

Toutefois, cette gestion peut être conduite d'une façon logique et cohérente en se fondant sur des notions de radiotoxicité et de risque radiologique évalués à partir de la dose efficace engagée individuelle et les indicateurs de risque pour le long terme, notions qui restent plus floues lorsqu'on parle des éléments stables toxiques.

Ainsi, la gestion des déchets radioactifs A est conduite en France de façon industrielle en assurance qualité. Ces déchets représentent la majorité du volume.

Pour ce qui concerne les déchets B et C, déchets à haute activité et à vies longues, la loi renvoie à une dizaine d'années les choix de gestion mais elle précise les recherches et développements pluridisciplinaires à poursuivre d'ici là. La problématique est bien comprise. Des outils sont à disposition. La technologie est certainement maîtrisable comme l'a déjà prouvé le développement du nucléaire en France.

Références

- [1] *Rapport annuel de la DSIN 1996*, chapitre 5, p. 83, ministère de l'Industrie (99, rue de Grenelle, SP 07).
- [2] *Le problème des déchets nucléaires*, Éd. R. Turloy. Édition Société Française de Physique (33, rue Croulebarbe, 75013 Paris), Fait le point sur la question.
- [3] Michon G, *Dépêche technique*, Supplément n° 47 à la *Dépêche Vétérinaire*, 30 septembre 1995.
- [4] Teillac J., *Les déchets nucléaires*, Que Sais-je ? n° 2385, PUF, 1988.
- [5] Tubiana M., Dautray R., *la radioactivité et ses applications*, Que Sais-je ? n° 33, PUF, 1996.
- [6] IRCP Publication, *Annals of the IRCP*, Pergamon Press, nombreuses publications, par exemple n° 61, vol. 24, n° 4, 1992, voir aussi note technique BECC/NT 93/01, mai 1993, DCC-DSD-BECC, Centre de Cadarache, 13108 Saint Paul lez Durance Cedex pour une compilation de certaines données.
- [7] Commission nationale d'évaluation, relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, Rapport 1, 1995, Rapport 2, 1996, Rapport 3, 1997, (39-43, quai André Citroën, 75015 Paris).
- [8] Sûreté des installations nucléaires en France, Textes réglementaires, *JO République Française*, Publication 1606, janvier 1992.

Riedel-de Haën rejoint Sigma-Aldrich



Sigma-Aldrich :
Encore plus de choix de
produits chimiques

AUSTRALIA
SYDNEY TEL: 02-9841-0555
SYDNEY FAX: 02-9841-0500

AUSTRIA
TEL: 01-605 81 10
FAX: 01-605 81 20

BELGIUM
TEL: 03 8991301
FAX: 03 8991311

BRAZIL
TEL: 55-11-231-1866
FAX: 55-11-257-9079

CANADA
TEL: 905-829-9500
FAX: 905-829-9292

CZECH REPUBLIC
TEL: 00-420-2-2317361
FAX: 00-420-2-2317356

EIRE
TEL: 01 404 1900
FAX: 01 404 1910

FRANCE
TEL: 04 74 82 28 00
FAX: 04 74 95 68 08

GERMANY
TEL: 089-6513-0
FAX: 089-6513-1161

GREECE
TEL: 30-1-9943830
FAX: 30-1-9943831

HUNGARY
TEL: (36-1) 269-1288
FAX: (36-1) 153-3391

INDIA
TEL: 91-40-244739
FAX: 91-40-244794

ISRAEL
TEL: 08-9484-222
FAX: 08-9484-200

ITALY
TEL: (02) 33417-310
FAX: (02) 38010737

JAPAN
TEL: 03 5640-8850
FAX: 03 5640-8855

KOREA
TEL: 82-2-783-5211
FAX: 82-2-783-5011

MEXICO
TEL: 52-5-631-3671
FAX: 52-5-631-3780

NETHERLANDS
TEL: 078-620 54 11
FAX: 078-620 54 21

NEW ZEALAND
TEL: 0800 936 666
FAX: 0800 937 777

NORWAY
TEL: 47 22 091500
FAX: 47 22 091510

POLAND
TEL: (48-61) 8232-481
FAX: (48-61) 8232-781

RUSSIA TechCare Systems Inc.
TEL/FAX: 007 095 9754792

SOUTH AFRICA
TEL: 27-11-805 52 30
FAX: 27-11-805 52 15

SPAIN/PORTUGAL
TEL: 34-1-6619977
FAX: 34-1-6619642

SWEDEN
TEL: 020-35 05 10
FAX: 020-35 25 22

SWITZERLAND
TEL: 081 755 28 28
FAX: 081 755 28 40

UNITED KINGDOM
TEL: 01202 733114
FAX: 01202 715460

UNITED STATES
TEL: 314-771-5750
FAX: 314-771-5757



**Sigma-Aldrich vous propose le choix parmi
150 000 produits**

La plus large gamme chimique au monde.

La combinaison de nos ressources accroît nos capacités de production et vous offre un service client exceptionnel.

Pour plus d'information,
Contactez votre distributeur local

**Venez nous rencontrer à notre
stand au Congrès SFC 1997**

Les sociétés du groupe Sigma-Aldrich



Réactifs biologiques et
biochimiques pour la
recherche



Réactifs organiques et
inorganiques pour la
chimie de synthèse



Spécialités chimiques et
analytiques pour la
recherche



Réactifs chimiques et
analytiques



Produits de
chromatographie pour
l'analyse et la purification

La transmutation des déchets radioactifs

Massimo Salvatores* docteur ès science, **Alain Zaetta**** docteur ès science

Summary : *Radioactive waste transmutation*

We present the issues and the physical principles of long-lived radioactive waste transmutation, produced in nuclear power plants. The state of the art of the studies related to transmutation in fission reactors, both critical and subcritical (possibly fed by a particle accelerator) is also summarized, with some examples of application to a park of reactors of the type of that currently in operation in France.

Mots clés : *Transmutation, déchets, radiotoxicité.*

Key-words : *Transmutation, wastes, radiotoxicity.*

La loi « Bataille » du 30 décembre 1991 représente un événement hautement significatif dans le débat qui se développe depuis quelques années autour du futur de l'énergie nucléaire non seulement en France, mais aussi en Europe et dans le monde.

Cette loi exprime une exigence éthique et prend origine dans la préoccupation des populations vis-à-vis du devenir des déchets radioactifs, inévitablement produits par l'industrie nucléaire. On peut débattre sur l'impact potentiel sur les populations de ces déchets, de leur volume et nocivité et les comparer aux volumes et à la nocivité des déchets produits par d'autres industries stratégiques pour l'économie et le développement d'un pays et d'une société moderne. Cependant, les questions posées par la loi sont assez simples et nécessitent des réponses qui sont d'abord à caractère scientifique et technologique.

En particulier l'« axe » 1 de la loi concerne les stratégies dites de « séparation/transmutation » et la question posée concerne la R et D à effectuer pour en déterminer le potentiel en vue de la réduction « significative » du volume et de l'activité des déchets radioactifs. Dans le présent article, on donnera l'état actuel des travaux de recherche en France en ce qui concerne l'objectif « transmutation » que nous allons définir.

La « transmutation » d'un isotope radioactif à période longue (≥ 500 ans) est sa transformation par processus physique en isotope stable ou radioactif, mais à période radioactive beaucoup plus courte (inférieure à quelques dizaines d'années).

Il est important de rappeler que des études sur le potentiel de la transmutation dans la gestion des déchets radioactifs

ont été menées dans le passé, depuis les années 70 environ, dans beaucoup de pays et que les organismes internationaux (Euratom et l'Agence Internationale pour l'Énergie Atomique, AIEA) ont coordonné des études internationales dans ce domaine.

La conclusion dans le passé (la dernière étude de l'AIEA date de 1982) était plutôt pessimiste sur l'efficacité de ces stratégies. Les raisons sont simples : a) la séparation/transmutation n'élimine pas le besoin d'un stockage en profon-

Sigles utilisés

AIEA	: Agence Internationale pour l'Énergie Atomique
CAPRA	: consommation accrue de plutonium dans les rapides (réacteur rapide de type avancé)
DHA	: déchets à haute activité
EFR	: European fast reactor
Euratom	: European Atomic Energy Commission
MOX	: mixed oxide (oxyde mixte)
PFVL	: produits de fission radioactifs à vie longue
PUREX	: processus de retraitement du combustible irradié par voie aqueuse
REP	: réacteur à eau sous pression
RNR	: réacteur à neutrons rapides
SPIN	: séparation/incinération (programme)
TCT	: taux de combustion
UOX	: uranium oxide (oxyde d'uranium)
URT	: uranium de retraitement

* CEA, Direction des réacteurs nucléaires, DRN, bât. 707, CEA/Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance Cedex. Tél. : 04.42.25.33.65. Fax : 04.42.25.41.42. E-mail : SALVATORES@DRN.CEA.FR

** CEA, Direction des réacteurs nucléaires, DER/SPRC/LEDC, bât. 230, CEA/Cadarache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance Cedex. Tél. : 04.42.25.27.61. Fax : 04.42.25.75.95. E-mail : ZAETTA@SPRC.CEA.FR

deur (par exemple, dans une formation géologique stable et profonde) ; b) la mise en œuvre des technologies de séparation/transmutation risquent de comporter des coûts importants ; c) la récupération, la fabrication de combustibles et l'utilisation en réacteur à fission des éléments radioactifs en question a des conséquences sur le cycle du combustible nucléaire, par exemple en terme de doses aux travailleurs.

Pourquoi donc reprendre aujourd'hui ces recherches et y consacrer des ressources importantes ?

En particulier, on peut bien dire que, aujourd'hui encore, le premier point mentionné plus haut (nécessité d'un stockage profond) est valable et il restera tel aussi dans le futur.

Par contre, donner des indications quantitatives sur la réduction envisageable des masses et de l'activité des déchets à enfouir et, en même temps, apporter des éléments quantitatifs d'évaluation sur les coûts et l'impact sur le cycle du combustible, est un objectif aujourd'hui impératif, au vue des enjeux (acceptabilité de la part de la société de l'option nucléaire, utilisation optimale des ressources) et des échéances (renouvellement du parc et des usines du cycle du combustible). Dans cet article donc, on rappellera les principes physiques de la transmutation et on donnera des tendances et des résultats, obtenus dans le cadre du programme SPIN (séparation/incinération) du CEA.

Transmutation : quels isotopes, quels objectifs ?

Toute évaluation de stratégie vis-à-vis de la gestion des déchets radioactifs à vie longue passe par une revue de données objectives telles que l'analyse d'un combustible standard irradié dans un REP (réacteur à eau sous pression) et déchargé après avoir atteint un certain taux de combustion.

Cette analyse devrait être à la base d'une évaluation des nucléides importants. Cependant, un critère objectif et unique de classification présupposerait une définition unique des risques représentés par un colis de déchets dans un stockage profond. A l'heure actuelle sont utilisées deux notions de toxicité qui peuvent servir à la définition de stratégies de séparation/transmutation et en évaluer l'impact. A la base des deux notions que nous appellerons « radiotoxicité potentielle » et « radiotoxicité résiduelle », il y a l'évaluation de l'activité d'un combustible irradié. Si l'activité est multi-

pliée par des coefficients de « risque biologique » (exprimés en Sv/Bq), on obtient la « radiotoxicité potentielle » $R(t)$:

$$R(t) = a \sum_i \frac{Q_i(t)}{Q_o(0)} \frac{D_i}{MT_i} \text{ (Sv/g)}$$

où a est une constante ($a = 1,322 \times 10^{16}$). $R(t)$ s'exprime en Sv/g. La radiotoxicité provient de l'isotope père (présent au temps $t = 0$) et de tous ses descendants i . $Q_o(0)$ est le nombre de noyaux de l'isotope père à $t = 0$ et $Q_i(t)$ le nombre de noyaux du descendant i au temps t . M est la masse molaire de l'isotope père. T_i est la période radioactive en années du noyau i . D_i est le coefficient de « danger » à l'ingestion de l'isotope i (exprimé en Sv/Bq).

La radiotoxicité potentielle est une notion directement liée à des grandeurs physiques (périodes de désintégration). En effet, l'utilisation de l'activité ne change pas de façon significative les conclusions que l'on peut tirer d'une analyse en termes de radiotoxicité potentielle. Cette notion ne prend pas en compte des barrières éventuelles autour de la « source » d'activité dans un stockage. Cependant, elle est utile dans le cas d'évaluation de l'évolution « anormale » (intrusion) des stockages ou des colis stockés.

La deuxième notion, la « radiotoxicité résiduelle », ne considère que la fraction de la source d'activité qui revient à la biosphère (après dissolution, migration, etc.). Cette notion, dont l'évaluation quantitative est très liée aux propriétés physico-chimiques des différents isotopes et des milieux de l'environnement géologique, est essentiellement liée à l'évolution « normale » des stockages.

Par la suite, on fera essentiellement état de la radiotoxicité potentielle, même si certaines conséquences de la prise en compte de la radiotoxicité résiduelle seront aussi évoquées.

En ce qui concerne la source de radiotoxicité potentielle, le *tableau I* donne la décomposition des constituants d'un combustible irradié dans un REP standard à un taux de combustion de 33 GWj/t. En ce qui concerne les actinides mineurs, le *tableau II* donne les constantes et les modes de décroissance.

A partir de ces données, le *tableau III* donne l'évolution de la radiotoxicité $R(t)$ de ce type de combustible, norma-

Tableau I - Décomposition des constituants d'un combustible irradié déchargé d'un REP.

1 REP de 1000 MWe chargé avec un combustible UOX et qui produit 6 TWhe/an, génère 21 t de combustible irradié par an			
20 t U	200 kg Pu	21 kg d'actinides mineurs	760 kg de produits de fission
avec 0,9 % ²³⁵ U		10,4 kg Np	35 kg ¹³⁵ Cs + ¹³⁷ Cs
		9,8 kg Am	18 kg ⁹⁹ Tc
		0,8 kg Cm	16 kg ⁹³ Zr
			5 kg ¹⁰⁷ Pd
			3 kg ¹²⁹ I

Tableau II - Décroissance naturelle des actinides.

Isotopes	Émission	Période	Éléments de la descendance
²³⁷ Np	α	2,1 x 10 ⁶ ans	²³³ Pa (27 jours)
			²³³ U (1,6 x 10 ⁵ ans)
			²²⁹ Th
²³⁹ Np	β ⁻	2,3 jours	²³⁹ Pu
²⁴¹ Am	α	432 ans	²³⁷ Np
^{242g} Am	β ⁻ (0,83)	16 heures	²⁴² Cm
	β ⁺ (0,17) trans. isoméri.	152 ans	^{242g} Am
²⁴³ Am	α	7 380 ans	²³⁹ Np → ²³⁹ Pu
²⁴² Cm	α	163 jours	²³⁸ Pu
²⁴⁴ Cm	α	18 ans	²⁴⁰ Pu
²⁴⁵ Cm	α	8 500 ans	²⁴¹ Pu → ²⁴¹ Am → ²³⁷ Np
²³⁶ Pu	α	2,8 ans	²³² U (72 ans)..., ²⁰⁸ Tl
²³⁸ Pu	α	87 ans	²³⁴ U (2,4 x 10 ⁵ ans), ²³⁰ Th
²³⁹ Pu	α	24 000 ans	²³⁵ U
²⁴⁰ Pu	α	6 540 ans	²³⁶ U
²⁴¹ Pu	β ⁻	14 ans	²⁴¹ Am
²⁴² Pu	α	3,7 x 10 ⁵ ans	²³⁸ U

Tableau III - Composantes de la source de radiotoxicité potentielle et évolution avec le temps (pour un combustible REP et un taux de combustion de 33 GWj/t).

	10 ³ ans	10 ⁴ ans	10 ⁵ ans	10 ⁶ ans
Total = URT + Pu + Np + Cm + PF (Sv/TWhe)	3,1 x 10 ⁸	7,7 x 10 ⁷	4,2 x 10 ⁶	5,2 x 10 ⁵
Composantes (%)				
URT	/	/	6	28
Pu	90	97	88	50
Np	/	/	1,3	13
Am	9,2	2,5	2,7	6,8
Cm	0,3	0,4	/	/
PFVL	6,0 x 10 ⁻⁴	2,4 x 10 ⁻³	3,2 x 10 ⁻²	9,6 x 10 ⁻²
Composantes uranium (Sv/TWhe)				
U appauvri	2,4 x 10 ⁴	3,5 x 10 ⁴	1,4 x 10 ⁵	5,7 x 10 ⁵
URT	2,1 x 10 ⁴	4,8 x 10 ⁴	2,2 x 10 ⁵	1,4 x 10 ⁵
Résidus miniers	7,2 x 10 ⁵	6,6 x 10 ⁵	2,6 x 10 ⁵	6,5 x 10 ¹

lisée à l'énergie produite. La décomposition met en évidence la contribution prépondérante du plutonium sur toute l'échelle des temps et la contribution très modeste des produits de fission radioactifs à vie longue (PFVL). Le *tableau III* indique aussi les contributions à la radiotoxicité de l'uranium de retraitement (URT), de l'uranium appauvri, et des résidus miniers.

Cette radiotoxicité potentielle est celle qui serait à associer à un combustible REP stocké en l'état (hypothèse du stockage direct). Elle servira comme point de comparaison pour les analyses de scénarios, dont il sera question plus loin.

Enfin, il faut rappeler que, en termes de radiotoxicité résiduelle, les produits de fission représentent la composante la plus importante, à cause de leur comportement (solubilité) et de leur vitesse de migration dans les différents milieux géologiques (supérieure de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux mêmes paramètres pour les actinides). Il est donc intéressant de donner la décomposition par isotopes majeurs du terme relatif au PFVL du *tableau III*. Ces valeurs sont indiquées dans le *tableau IV*.

Par ailleurs, le *tableau IV* rappelle aussi les quantités de PFVL produites dans le REP standard que nous avons pris

Tableau IV - Production des principaux PFVL (réacteurs REP chargé avec un combustible d'oxyde d'uranium, REP-UOX, avec un taux de combustion de 33 GWj/t).

Isotope (période)	Production des principaux PFVL (réacteurs REP chargé avec un combustible d'oxyde d'uranium, REP-UOX, avec un taux de comb. 33 GWj/t)		Contribution (% du total) à la source de rad. potentielle		
	Quantité d'isotope (kg/TWhe)	Quantité d'élément (kg/TWhe)	10 ³ ans	10 ⁴ ans	10 ⁵ ans
⁷⁹ Se (6,5 x 10 ⁴ ans)	0,018	0,209	6	5	3
⁹³ Zr (1,5 x 10 ⁶ ans)	2,8	13,7	12	12	14
⁹⁹ Tc (2,1 x 10 ⁵ ans)	3,2	3,2	36	37	36
¹²⁶ Sn (1,0 x 10 ⁵ ans)	0,079	0,2	24	24	17
¹²⁹ I (1,6 x 10 ⁶ ans)	0,66	0,8	16	16	22
¹³⁵ Cs (2,3 x 10 ⁶ ans)	1,40	14,0	6	6	8
Total	9,0	37	100	100	100

comme référence. Ce dernier *tableau* montre le fait important que les radio-isotopes à vie longue représentent parfois un pourcentage modeste de l'élément chimique.

Physique de la transmutation par neutrons

Si l'on considère l'option de transmutation, en cohérence avec la demande de l'axe 1 de la loi Bataille de 1991, on ne connaît aujourd'hui d'autres voies réalistes que la transmutation par interaction des isotopes à transmuter avec des neutrons. Les neutrons peuvent être produits de plusieurs façons mais toutes les propositions font essentiellement appel à la fission par neutrons, comme moyen privilégié pour transformer l'isotope radioactif en question, en isotope stable ou radioactif avec une période nettement plus courte.

Faire appel à la fission signifie considérer la transmutation dans le contexte de la réaction en chaîne qui caractérise le fonctionnement du cœur d'un réacteur. Toutefois, étant donné que la transmutation perturbe le bilan neutronique qui permet à un réacteur de fonctionner, on peut se rendre compte simplement que la transmutation est essentiellement une question de disponibilité de neutrons. Les différents types de réacteurs à fission (critiques ou, comme on le verra par la suite, sous-critiques) sont caractérisés par des distributions différentes des neutrons en énergie : à neutrons plus ou moins thermalisés (réacteurs à eau sous pression, ou réacteurs à eau lourde, dont le spectre neutronique est très thermalisé) ou à neutrons rapides (réacteurs à neutrons rapides (RNR)). La fission des noyaux dont la transmutation serait à envisager (les actinides mineurs) varie en fonction de l'énergie des neutrons, et est toujours en compétition avec d'autres réactions, notamment la capture neutronique. Les sections efficaces des différents isotopes peuvent être moyennées dans les différents types de spectre, pour avoir une indication synthétique des qualités des différents spectres neutroniques, en particulier si l'on veut favoriser les fissions par rapport aux captures neutroniques. En effet, ce dernier processus « transmute » un isotope radioactif en un autre isotope, également radioactif.

Le *tableau V* donne les probabilités de fission et de capture (et leur rapport α) dans le spectre neutronique d'un REP

standard et d'un RNR de type Superphénix. Les données de ce *tableau* (exprimées en termes de sections efficaces) indiquent que d'un point de vue physique, les RNR présentent des avantages certains pour la transmutation.

La transmutation des actinides mineurs dans les réacteurs nucléaires de technologie actuelle

En ce qui concerne les réacteurs nucléaires de technologie actuelle, le recyclage en réacteurs à fission des déchets à vie longue peut être envisagé selon deux voies :

- une voie dite homogène où les déchets sont mélangés au combustible standard,
- une voie dite hétérogène où les déchets sont séparés du combustible standard et placés dans des cibles spécifiques.

Conséquences sur les caractéristiques des cœurs

En mode homogène, l'impact sur les caractéristiques physiques du cœur dû à l'introduction d'actinides mineurs tels que le neptunium ou l'américium est quasi proportionnel à la teneur en actinides présents initialement.

L'analyse des conséquences impose de limiter la quantité maximale admissible d'actinides mineurs dans le combustible à environ 5 % de la masse totale des isotopes lourds pour les réacteurs rapides et de 1 à 2 % pour les réacteurs thermiques.

En mode hétérogène, dans le cas où les cibles sont placées dans le cœur, les conséquences sont voisines de celles du mode homogène. Dans le cas où les cibles sont placées en périphérie du cœur, l'impact sur les caractéristiques physiques du cœur reste faible si la concentration en actinides est limitée pour éviter des problèmes de dégagement de puissance en cours d'irradiation.

Performances de transmutation

Les performances d'incinération des actinides s'expriment en termes de taux de consommation qui traduisent la

Tableau V - Sections efficaces moyennes* de fission σ_f et de capture neutronique σ_c ainsi que leur rapport $\alpha = \sigma_c / \sigma_f$

Isotope	Réacteur thermique REP			Réacteur rapide RNR		
	σ_f	σ_c	α	σ_f	σ_c	α
²³⁷ Np	0,52	33	63	0,32	1,7	5,3
²³⁸ Np	134	13,6	0,1	3,6	0,2	0,05
²³⁸ Pu	2,4	27,7	12	1,1	0,58	0,53
²⁴¹ Am	1,1	110	100	0,27	2,0	7,4
²⁴² Am	159	301	1,9	3,2	0,6	0,19
^{242m} Am	595	137	0,23	3,3	0,6	0,18
²⁴³ Am	0,44	49	111	0,21	1,8	0,57
²⁴² Cm	1,14	4,5	3,9	0,58	1,0	1,7
²⁴³ Cm	88	14	0,16	7,2	1,0	0,14
²⁴⁴ Cm	1,0	16	16	0,42	0,6	1,4
²⁴⁵ Cm	116	17	0,15	5,1	0,9	0,18
²³⁵ U	38,8	8,7	0,22	1,98	0,57	0,29
²³⁹ Pu	102	58,7	0,58	1,86	0,56	0,3

* Les sections efficaces se calculent au moyen de l'expression $\sigma = \int \sigma(E) \phi(E) dE / \int \phi(E) dE$, où $\phi(E)$ est la fonction de distribution des neutrons en énergie.

disparition de l'élément considéré par fission et par capture neutronique entre le début et la fin de l'irradiation. Ces taux varient entre 40 et 70 % selon les différentes voies de recyclage envisagées (tableau VI).

Plus intéressante est la proportion de l'élément détruit uniquement par fission. Ce taux de fission varie entre 20 et 30 % dans les RNR et seulement entre 5 % et 15 % dans les

REP mettant en évidence l'avantage intrinsèque du spectre neutronique rapide.

Selon les voies d'incinération étudiées, les niveaux de consommation en fonction de l'énergie produite varient entre 10 et 15 kg/TWhe. Ces taux sont nettement supérieurs au taux de production des actinides mineurs dans un REP à combustible standard UO₂ (de l'ordre de 3 kg/TWhe). Ces

Tableau VI - Bilans massiques après un recyclage.

	RNR de type EFR*		REP	
	(1500 Mwe) Recyclage homogène (teneur = 2,5 %) TCT = 120 GWj/t	Recyclage homogène dans les couvertures radiales (teneur 40 %)	Combustible MOX avec support de modération = 3 (teneur = 1 %) TCT = 47,5 GWj/t	Combustible UOX Recyclage hétérogène dans le cœur TCT = 42 GWj/t
Neptunium				
Consommation (kg/TWhe)	10	13	11	15
Taux consommation (%)	60	60	45	38
Taux fissionné (%)	27	24	9	3
Américium				
Consommation (kg/TWhe)	9	14	10	8
Taux consommation (%)	45	60	42	70
Taux fissionné (%)	18	22	6	13

*European fast reactor.

performances permettent d'envisager des parcs nucléaires mixtes constitués, d'une part, par des réacteurs classiques et, d'autre part, par un nombre limité de réacteurs dédiés à l'incinération des déchets nucléaires à vie longue.

Conséquences sur les grandeurs physiques du cycle du combustible

Des études détaillées indiquent que, pour les combustibles homogènes, les conséquences les plus importantes apparaissent à l'étape de la fabrication. En ce qui concerne le combustible neuf, l'ajout de neptunium à concurrence de 2,5 % de la masse des isotopes lourds ne modifie pas les niveaux de puissance, d'activité ou de sources neutroniques. Seul le débit de dose γ est majoré par rapport à un combustible standard MOX RNR.

Pour le combustible chargé en américium, la forte augmentation de la source γ (facteur 4) et du débit de dose associé (facteur 80) est due principalement à la contribution du neptunium 239 en équilibre avec son père l'américium 243.

Avec l'introduction de curium, les conséquences sont nettement plus accentuées, le débit de dose γ est augmenté (toujours par rapport à un combustible standard) de près d'un facteur 500 à cause des contributions du curium 243 et du curium 244 forts émetteurs de rayons γ durs. L'augmentation de la source neutronique est encore plus conséquente (facteur 1 700) principalement à cause du curium 244.

Ainsi, si le recyclage en mode homogène du neptunium apparaît tout à fait envisageable, les conséquences sur les sources γ et principalement neutroniques dues à l'introduction de curium rendent son recyclage en réacteur extrêmement difficile, voire impossible.

Pour l'américium, la situation est intermédiaire. Son recyclage en mode homogène nécessiterait un développement important des technologies actuelles et, en particulier, nécessiterait une chaîne de fabrication blindée. La voie hétérogène permettrait d'éviter de dégrader les caractéristiques du combustible standard en concentrant les problèmes sur un flux de matière réduit.

Le mode hétérogène pour l'incinération de l'américium

Comme il a été mentionné précédemment, les pénalités importantes sur les paramètres physiques du cycle du combustible liées à la présence d'américium conduisent à privilégier le mode hétérogène pour cet élément.

Les différentes options évaluées dans une première phase des études nécessitaient, compte tenu des taux d'incinération limités atteints, un multirecyclage des cibles pour obtenir des performances conséquentes en terme de réduction de la radiotoxicité potentielle des déchets.

Ceci suppose la capacité de « recycler » le curium produit dans les cibles par transmutation de l'américium. Or, cet élément, comme on l'a vu, est très difficilement manipulable et conduit à de très sérieuses difficultés à toutes les étapes du cycle : séparation, fabrication, réacteurs.

Ainsi, différentes voies de gestion de curium méritent d'être explorées :

- l'entreposage. Les cibles d'américium après irradiation sont entreposées afin de laisser décroître naturellement les isotopes du curium les plus problématiques ^{242}Cm , ^{243}Cm et ^{244}Cm sur les isotopes du plutonium.

Le plutonium ainsi produit est alors recyclé avec le flux du plutonium standard. Cette voie nécessite la faisabilité d'un entreposage de longue durée de l'ordre du siècle ;

- le recycler au même titre que les autres actinides mineurs : américium et neptunium. Comme on l'a vu cette voie induit les difficultés majeures au niveau de la fabrication. Les performances en réacteur, de par la production d'actinides supérieurs (berkélium et californium) méritent d'être établies avec soin ;

- réduire sa production. Est-il possible d'envisager un mode d'irradiation des cibles d'américium permettant d'atteindre des taux de fission supérieurs à 95 % et ainsi éviter la nécessité du multirecyclage ? Pour ce faire, il faut privilégier un haut niveau de flux neutronique associé à des sections efficaces de fission élevées et accéder à de très longues durées d'irradiation.

Le concept de cibles dans des assemblages modérés placées en périphérie du cœur d'un RNR pourrait répondre à ces besoins : le flux neutronique y est important et voisin de $10^{15}\text{n/cm}^2\text{s}$.

La thermalisation du spectre neutronique grâce à la présence d'un modérateur permet de réduire l'endommagement des matériaux et autorise donc des durées d'irradiation importantes tout en augmentant les probabilités de fission en particulier pour les isotopes 243 et 245 du curium.

Des études prospectives permettent d'établir qu'il est possible d'atteindre des taux de fission supérieurs à 95 % (la masse des isotopes lourds dans la cible en fin d'irradiation représente moins de 5 % de la masse initiale chargée) avec des durées d'irradiation voisines de 20 années pour des cibles placées en couronne périphérique d'un RNR.

Les taux d'endommagement dépassent les valeurs admises aujourd'hui, ce qui nécessite des progrès technologiques pour la tenue des matériaux.

D'autre part, ces performances sont atteintes pour des chargements initiaux d'américium limités dans les cibles ($\cong 5\%$ en volume). Ainsi, la consommation d'américium, exprimée en kg/TWhe, s'en trouve réduite autour de 3 à 5 kg/TWhe, inférieure à la propre production du cœur qui est voisine de 8 kg/TWhe.

Cette option, de par ses avantages potentiels (non absolue nécessité du retraitement et du multirecyclage des cibles, résolution à la source du problème curium), mérite d'être examinée de manière approfondie et des études théoriques et expérimentales sont en cours ou programmées.

Application à un parc de réacteurs

Les études effectuées au CEA, mais aussi dans plusieurs laboratoires à l'étranger, ont permis de définir la faisabilité du recyclage des actinides (principalement américium et neptunium) dans les différents types de réacteurs (RNR, REP), selon différents modes de recyclage (homogène, hétérogène, mixte).

Dans l'optique de réduire la radiotoxicité potentielle, il a été souligné que toute stratégie de multirecyclage du plutonium (quel que soit le but de cette stratégie : consommation du plutonium, stabilisation des stocks...) doit avoir pour enjeu essentiel de ne pas accroître la production d'actinides mineurs à masse élevée.

L'avantage des RNR (lié aux rapports σ_c/σ_f plus faibles dans ce type de spectre) a été illustré précédemment.

Pour essayer d'apprécier de façon plus réaliste les gains que l'on peut obtenir avec une stratégie de séparation/transmutation sur la toxicité des déchets, il faut faire appel à un scénario de gestion simultanée du plutonium et des actinides mineurs, l'objectif étant d'obtenir un équilibre entre production et disparition à l'intérieur du parc de l'ensemble plutonium, américium, neptunium et curium, avec une diminution significative de la source de radiotoxicité potentielle générée par ce parc et représentée par l'ensemble des pertes dans les différentes opérations de retraitement (et séparation) prévues pour l'alimentation du parc.

Plusieurs types de parc équilibrés peuvent être envisagés et ont été étudiés. Nous donnerons ici seulement les résultats concernant un parc mixte dans lequel le plutonium issu des REP-UOX est recyclé une seule fois dans des REP-MOX. Le plutonium résiduel, ainsi que la totalité des actinides mineurs, est recyclé dans des RNR de type avancé.

Dans ce parc, tous les réacteurs REP et RNR ont une puissance électrique de 1450 MWe. Le taux de combustion des REP-UOX est de 55 GWj/t.

Les cœurs de RNR correspondent à un cœur de type avancé (CAPRA) à combustible oxyde avec une teneur initiale en plutonium de 45 %.

Le neptunium est recyclé en mode homogène, mélangé au combustible dans le cœur. L'américium est recyclé en mode hétérogène sous forme de cibles placées en première couronne d'assemblages autour du cœur du réacteur.

Le curium est supposé entreposé pendant un siècle afin de laisser décroître le curium 244 en plutonium (période de 18,1 ans). Ce plutonium est alors recyclé avec le flux standard de plutonium. Le curium résiduel (essentiellement le curium 245) est quant à lui recyclé avec l'américium dans les cibles.

Seules les pertes lors des opérations de retraitement sont prises en compte avec des hypothèses de 0,1 % pour le plutonium et 1 % pour les actinides mineurs.

Les proportions en puissance installée des différentes composantes du parc à l'équilibre sont les suivantes :

REP-UOX	REP-MOX	RNR
70 %	10 %	20 %

La source de radiotoxicité potentielle, exprimée en Sv/TWhe, allant aux déchets et son évolution dans le temps est indiquée sur la *figure 1*. Elle est comparée aux sources radiotoxiques produites par un parc de même puissance constitué uniquement de REP-UOX géré en cycle ouvert, c'est-à-dire que la totalité du combustible irradié part aux déchets. On constate que les facteurs de réduction de la radiotoxicité aux déchets sont proches du facteur 100.

Ces réductions (très significatives) sont toutefois moins importantes que les gains potentiels théoriques (voisins d'un facteur 500) déterminés en considérant que seuls 0,1 % du

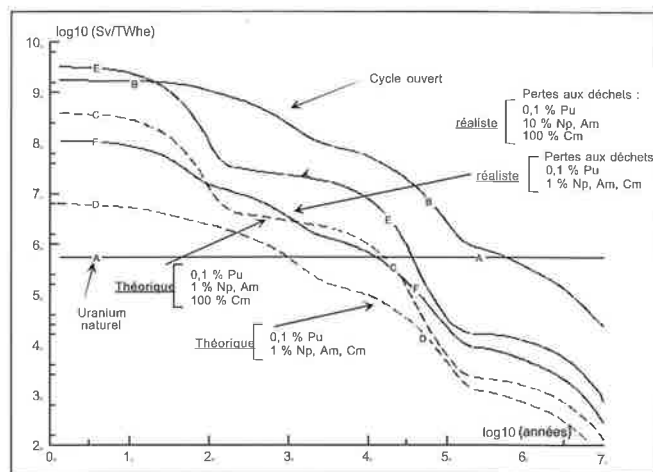


Figure 1 - Radiotoxicité potentielle et évolution dans le temps.

plutonium et 1 % des actinides mineurs produits par le parc de référence alimenté en combustible d'oxyde d'uranium partent aux déchets, le reste étant considéré comme entreposé ou bien consommé dans un système incinérateur idéal apte à brûler en un seul passage la totalité des actinides chargés et donc sans production de déchets supplémentaires.

Des systèmes dédiés à la transmutation : les systèmes hybrides

Une stratégie de cycle de combustible « à double strate »

Jusqu'ici nous avons considéré que la transmutation à l'aide de neutrons puisse avoir lieu dans des réacteurs à fission critiques de technologie connue.

On a vu cependant que dans le cas de l'Am (qui est l'isotope clé si l'on envisage l'utilisation du plutonium de façon standard), on aboutit à des stratégies de transmutation qui impliquent l'introduction massive de cibles d'Am dans une grande partie d'un parc de réacteurs (~ 30 %) et aussi des irradiations très longues, avec des problèmes potentiels d'endommagement et de tenue des matériaux (matériaux de gainage, mais aussi matériaux utilisés comme support de l'Am dans la cible).

Une alternative consiste à envisager ce que l'on peut appeler un cycle du combustible « à double strate » (voir *figure 2*).

L'idée, peut-être un peu schématique, est celle d'envisager une première strate où les réacteurs, les usines du cycle et les usines de fabrication du combustible sont tout à fait standard et/ou évolutionnaires. Le combustible irradié dans les REP, est retraité par le procédé PUREX ; le Pu récupéré est (multi)-recyclé dans les REP-MOX (éventuellement de type innovant) et ensuite en RNR (éventuellement de type CAPRA), le Np étant aussi un candidat au multirecyclage dans cette strate. Les actinides mineurs (Am, Cm) « passent » à la deuxième strate.

Dans cette seconde strate, on envisage un retraitement (parfois appelé « poussé ») pour extraire des déchets l'Am et Cm (trivalents), les ayant décontaminés autant que possible des lanthanides (trivalents).

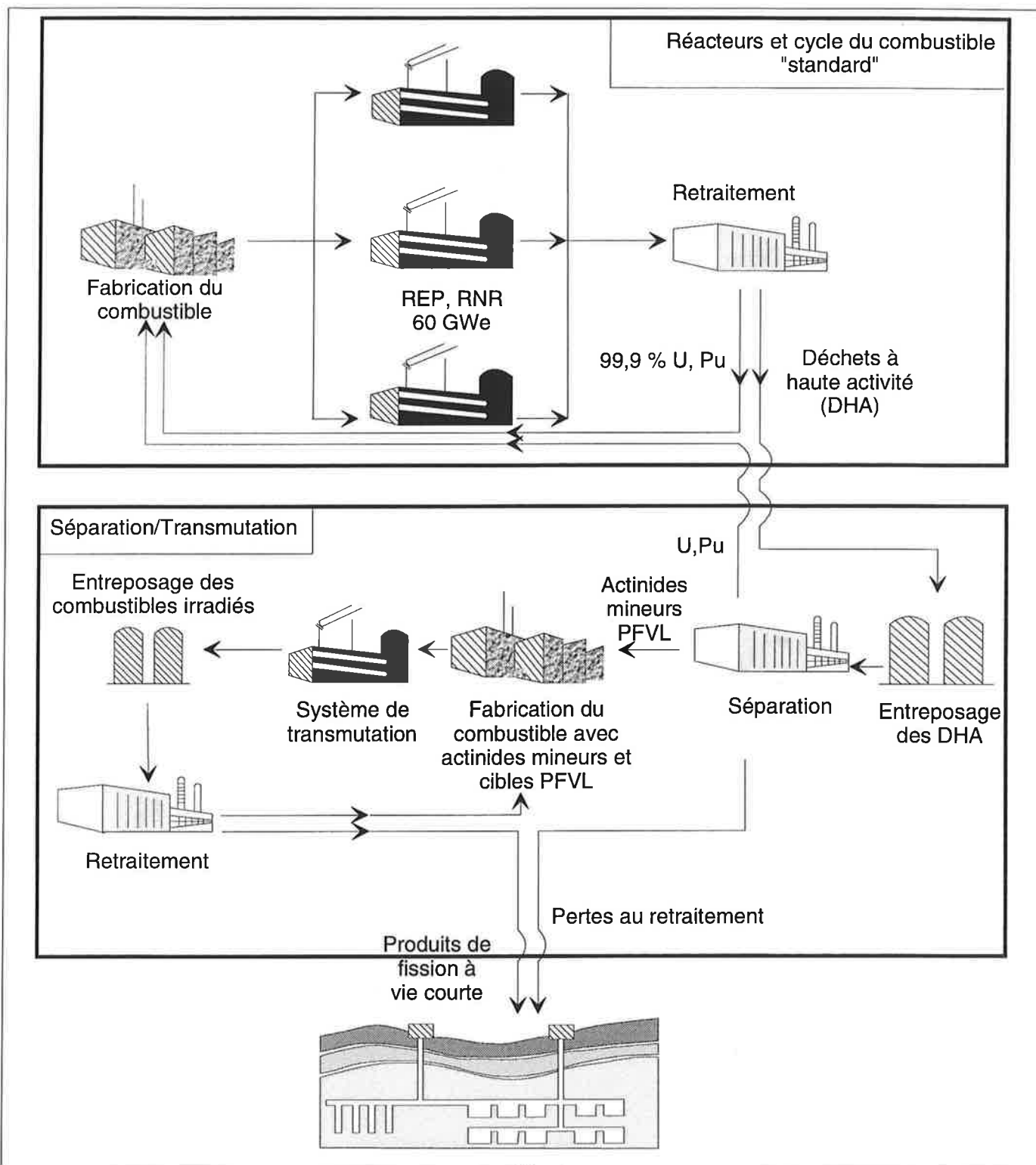


Figure 2 - Une stratégie « à deux strates » pour la gestion des déchets avec séparation/transmutation.

L'Am et Cm ainsi récupérés (éventuellement avec le Np) sont mis sous une forme qui reste à définir, pour être utilisés comme matériaux à consommer (combustibles) par fission dans le cœur de réacteurs critiques ou sous-critiques. Dans ce dernier cas, il s'agirait donc d'hybrides, qui seront définis plus loin.

En proposant ce concept de double strate, on est confronté à une question de fond.

En effet : pourquoi une double strate, sachant que du moins le Np et l'Am peuvent, en principe, faire l'objet de transmutation dans les réacteurs classiques, et que les programmes d'études de la transmutation au Japon et en France (dans le cadre de SPIN), consacrent des efforts parfois considérables à cette option. Une réponse à cette question consiste à dire que, si l'option d'une stratégie de séparation/transmutation s'avérait être utile en support du

stockage en formation géologique profonde, il pourrait être préférable de « concentrer » pour ainsi dire, dans une strate séparée du cycle les opérations certainement très innovantes sur des matériaux et des combustibles spécifiques, qui feraient ensuite l'objet de transmutation dans un nombre limité d'installations elles aussi de type très innovant. Des calculs de coin de table indiquent, de façon tout à fait approximative, que pour consommer environ 3 t/an d'américium et de curium issus d'un parc produisant ~ 60 GWe et qui recyclerait le plutonium (dans la première strate), il faut des installations qui font des fissions et produisent une puissance à la hauteur de ~ 4 à 5 GWe.

Les réacteurs hybrides

Ces systèmes consistent en un couplage d'un accélérateur de particules (ex. protons), d'une cible et d'un réacteur sous-critique. Un schéma de principe est donné dans la figure 3. Le faisceau de protons (d'environ 1 GeV d'énergie et d'intensité de courant $i \geq 10$ mA), interagit avec le matériau de la cible et par spallation donne lieu à un grand nombre de neutrons. Ces neutrons agissent comme source pour le réacteur sous-critique, en assurant son fonctionnement stable. Dans le réacteur sous-critique se produisent des fissions (donnant lieu donc à transmutations et production d'énergie) de façon tout à fait identique au cas du réacteur critique.

Ces réacteurs peuvent donc fonctionner à un niveau de sous-criticité significatif (par exemple avec un facteur de multiplication K_{eff} de $\approx 0,90 \div 0,95$) et tel que l'on puisse réduire de beaucoup la probabilité d'accidents de réactivité (du type de celui de Tchernobyl). Ceci ne veut pas dire « sûreté illimitée », parce que, dans un réacteur critique ou sous-critique, la préoccupation majeure reste celle de l'évacuation de la puissance résiduelle après arrêt de la réaction

en chaîne, et qui ne dépend pas du niveau de sous-criticité (criticité) en fonctionnement, mais seulement de la puissance produite dans le cœur du réacteur.

Par ailleurs, l'entretien du fonctionnement du système hybride nécessite l'alimentation de l'accélérateur par une fraction f de l'énergie E_r produite dans le réacteur sous-critique (voir figure 3), et cette fraction sera d'autant plus élevée que la sous-criticité (c'est-à-dire $1-K_{\text{eff}}$) sera grande.

Toutefois, si l'on veut « concentrer » les actinides mineurs (Am, Cm...) à transmuter (fissionner) dans un nombre limité d'installations, et si l'on veut pallier aux difficultés physiques d'utilisation de combustibles « exotiques » dans un réacteur critique, il est certain que la sous-criticité est un élément important dans la démarche de recherche d'un système dédié à la transmutation.

Le potentiel des systèmes hybrides pour la transmutation

Nous avons vu plus haut qu'une condition nécessaire pour assurer la transmutation d'actinides mineurs (ou produits de fission radioactifs à vie longue) dans un réacteur, est représentée par un bilan neutronique favorable. Les considérations qui amènent à privilégier les cœurs de réacteurs à neutrons rapides restent les mêmes pour un réacteur sous-critique. De plus, à cause de la sous-criticité, les systèmes hybrides offrent un surplus de neutrons disponibles pour la transmutation. Ce surplus est d'autant plus significatif que le réacteur est sous-critique (c'est-à-dire $1-K_{\text{eff}}$ grand). Vers 1950, les systèmes hybrides avaient été proposés pour utiliser les neutrons pour produire de la matière fissile (à partir de ^{238}U ou du ^{232}Th). Ces systèmes ont été étudiés plus récemment et par plusieurs groupes dans le monde (Japon, États-Unis), justement dans l'optique de la transmutation des déchets.

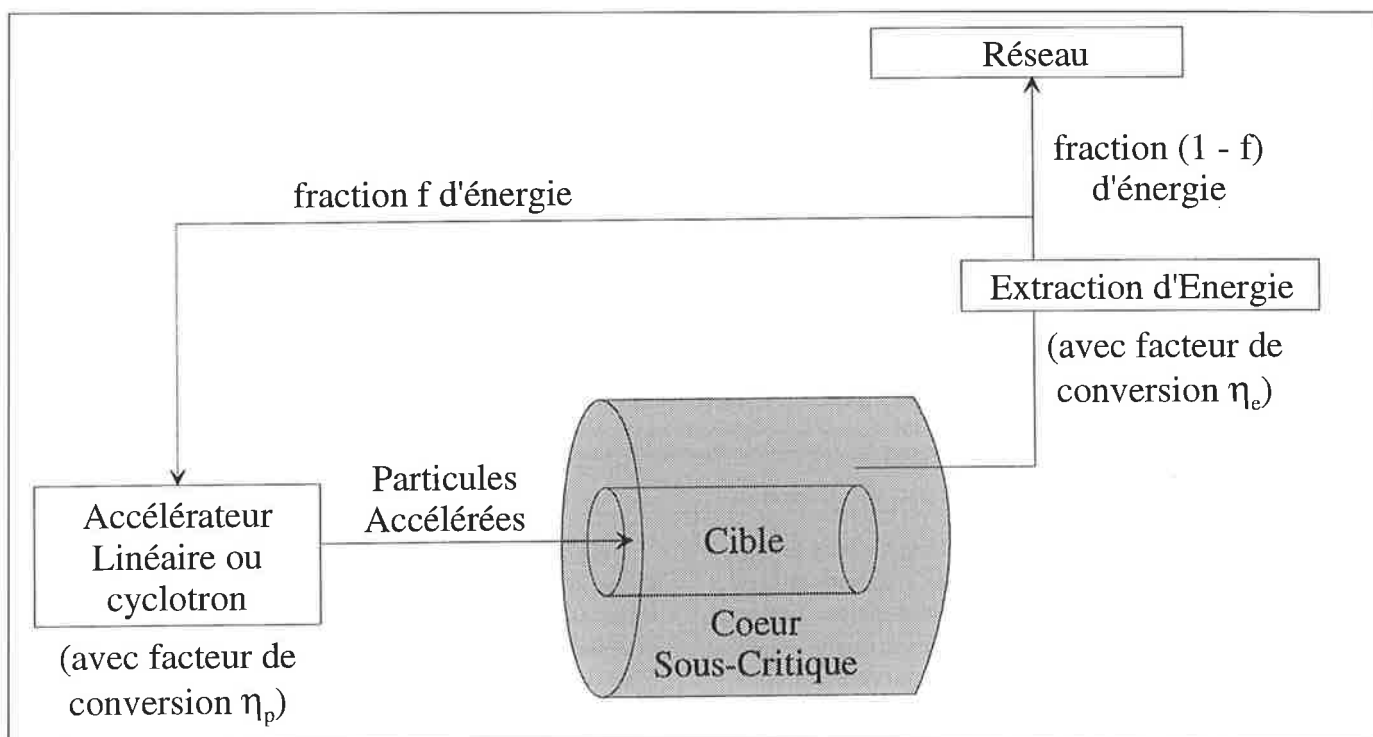


Figure 3 - Système hybride.

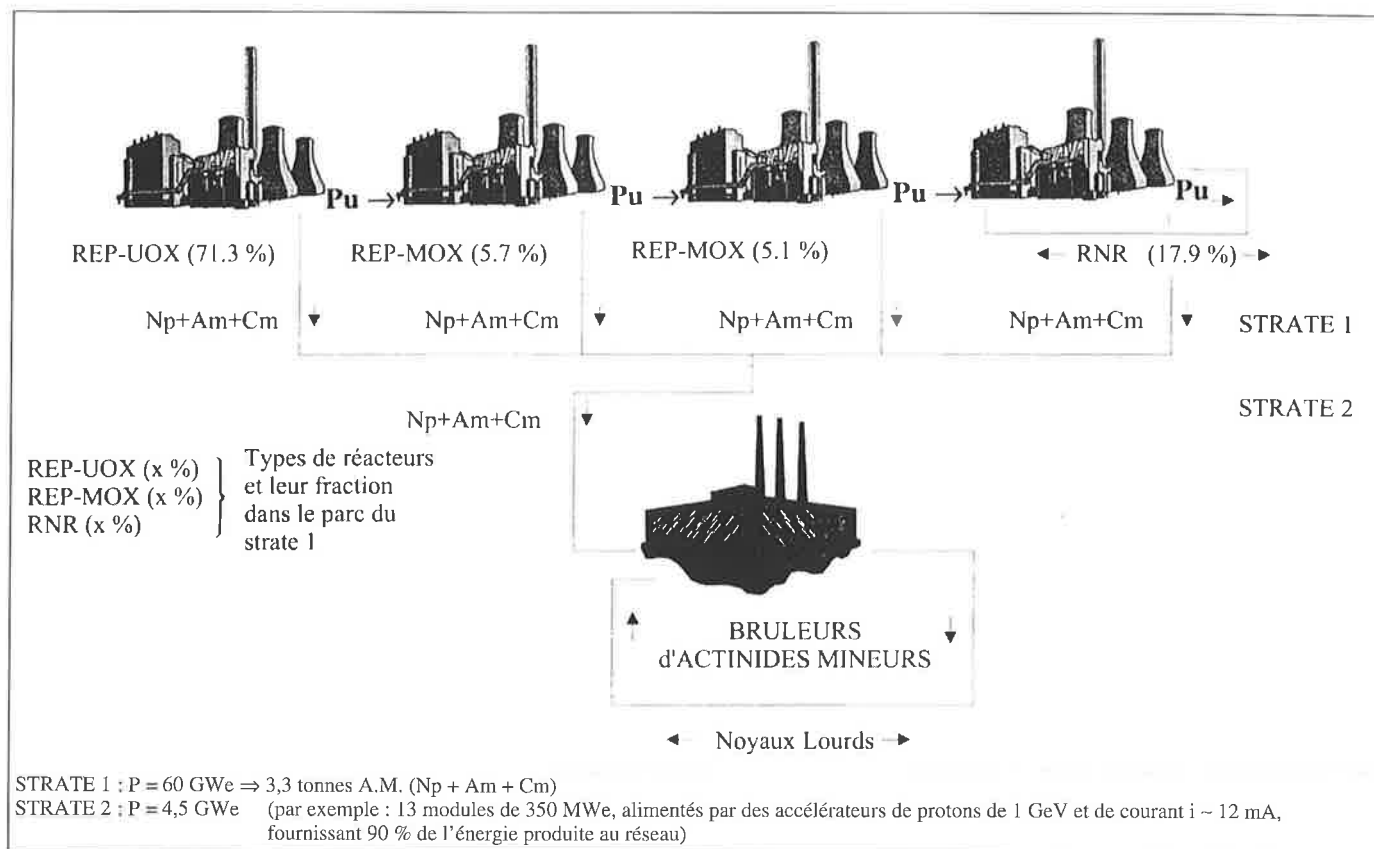


Figure 4 - Schéma d'un parc de réacteurs et d'un cycle du combustible à double strate pour la gestion des déchets radioactifs à l'aide de systèmes hybrides.

Une application particulière est celle proposée par C. Rubbia, qui envisage l'utilisation des hybrides pour la production d'énergie (ce qui est envisageable à partir du schéma de la figure 3), en remplacement des réacteurs à fission actuels. En France, de nombreuses études (théoriques et expérimentales) sont consacrées à la validation des principes physiques de ces systèmes. D'autres études ont permis de démontrer que, à l'aide d'une seconde strate (selon le schéma de la figure 2) comportant des hybrides, on peut gérer l'ensemble des actinides mineurs produits dans un parc de réacteurs classiques (première strate) produisant 60 GWe.

Le schéma est donné dans la figure 4, où l'on précise le type de réacteurs de la strate 1. Dans la strate 2, les réacteurs sous-critiques pour la transmutation de l'Am, Cm et Np sont du type dit à sels fondus produisant au total 4,5 GWe (dont 10 % est utilisé pour alimenter les accélérateurs).

Avec cet ensemble de réacteurs à l'équilibre, et en supposant comme précédemment des pertes aux déchets de 0,1 % pour l'U et le Pu et de 1 % pour les actinides mineurs, on obtient une réduction d'un facteur environ 100 de la source de radiotoxicité potentielle dans le stockage géologique, par rapport au cas du cycle ouvert, et cela sur toute l'échelle des temps, de ~ 100 ans à 10^6 ans après enfouissement.

Conclusions

La transmutation des déchets radioactifs à vie longue par des neutrons est basée sur une physique bien maîtrisée, qu'il s'agisse du champ neutronique d'un réacteur à fission classique ou du champ neutronique d'un milieu multiplicateur

sous-critique alimenté par un accélérateur (ou une source de neutrons de 14 MeV).

Les modèles et les données nucléaires utilisés pour les calculs nécessitent une validation détaillée, pour garantir la fiabilité d'un projet de réalisation, même à échelle modeste. Cependant, ces mêmes modèles et données permettent d'effectuer des calculs d'orientation, dont les résultats et les tendances sont tout à fait significatifs.

A l'heure actuelle, un certain nombre d'options ont été étudiées et il est possible d'effectuer les premières études de scénarios, qui concernent les réacteurs (critiques ou sous-critiques), leurs performances, et les cycles du combustible associés. On n'a pas abordé ici les aspects concernant la chimie et les facteurs de séparation utilisés pour mener les études de scénario. Cependant, des études importantes sont menées en France (dans le cadre du programme SPIN) et à l'étranger, et des résultats encourageants sont obtenus au niveau des expérimentations de laboratoire.

De plus, rien n'a été dit ici sur les études concernant les combustibles adaptés à la transmutation, à base d'actinides mineurs, qui doivent être développés. De nombreuses études fondamentales (propriétés physico-chimiques des composés...), des fabrications expérimentales et des irradiations en réacteur ont été cependant lancées. Ces études et ces expérimentations concernent des combustibles homogènes, ou des cibles hétérogènes tout à fait cohérentes avec les études physiques dont on a fait état ici. Ce vaste programme de recherche théorique et expérimentale devra donner les indications demandées par le législateur, dans le délai prévu, pour permettre une prise de décision de la part du parlement aux alentours de 2006.

Recherche de nouveaux extractants des actinides mineurs

Charles Madic* directeur de recherche

Summary : *Research for new extractants of minor actinides*

Long-term radiotoxicity of nuclear waste produced during spent nuclear fuel reprocessing can possibly be reduced if the minor actinides (neptunium, americium and curium) contained within these wastes are separated for their subsequent transmutation into short-lived radionuclides. For such a strategy, it is necessary to define minor actinide separation methods. Such a research is underway at the CEA in the framework of the SPIN programme. The main items of these researches are presented briefly in the present paper.

Mots clés : *Déchets nucléaires, actinides mineurs, extraction liquide-liquide.*

Key-words : *Nuclear wastes, minor actinides, liquid-liquid extraction.*

La nocivité potentielle pour les temps longs (supérieurs à trois siècles) des déchets nucléaires, conditionnés sous la forme de blocs de verre, issus des opérations de retraitement-recyclage des combustibles des réacteurs électrogènes réside principalement en la présence en leur sein de radionucléides à vie longue des éléments neptunium (^{237}Np), américium ($^{241-243}\text{Am}$) et curium ($^{243-245}\text{Cm}$), appelés actinides mineurs, par opposition aux actinides majeurs que sont l'uranium et le plutonium qui sont recyclés vers la fabrication de nouveaux combustibles.

Séparer ces actinides mineurs à vie longue en vue de les détruire par « incinération nucléaire », et ainsi de les transformer en radionucléides à vie courte, peut donc constituer une nouvelle gestion améliorée de ces déchets. Une seconde stratégie, moins ambitieuse, pourrait consister en un conditionnement spécifique des actinides séparés dans des matrices solides qui auraient des propriétés de confinement améliorées par rapport au verres nucléaires. Des recherches dans le domaine des séparations des actinides mineurs sont ainsi menées à la DCC dans le cadre du programme SPIN (séparation/incinération) établi pour satisfaire à la loi du 30 décembre 1991 sur les déchets nucléaires.

Stratégies des séparations et des recherches

La stratégie des séparations retenue découle de l'analyse du « champ de contraintes » existant. On a considéré tout d'abord que : - si des procédés de séparation des actinides mineurs sont mis en œuvre dans une usine de retraitement du futur, ceci serait opéré sur les effluents aqueux de haute activité (raffinats) issus du retraitement-recyclage des combustibles selon le procédé PUREX, - comme le neptunium est un actinide mineur susceptible d'être extrait par le phos-

phate de tri-*n*-butyle, extractant du procédé PUREX, il est logique d'envisager son extraction et sa séparation conjointement à celle de l'uranium et du plutonium lors des cycles d'extraction du procédé PUREX. En conséquence, *seule l'extraction et la séparation des deux actinides mineurs restants, l'américium et le curium, nécessitent le développement de procédés nouveaux.* Parmi les contraintes que l'on a considérées pour définir des axes de développement de ces nouveaux procédés, les plus sévères consistent en :

- 1 - des performances élevées de décontamination de l'effluent de haute activité vis-à-vis des actinides mineurs,
- 2 - une pureté importante des actinides mineurs séparés,
- 3 - une modification minimale de la composition de l'effluent de haute activité afin, en particulier, de ne pas induire de formation de précipités toujours susceptibles d'entraîner des radionucléides, dont les actinides mineurs, et donc de provoquer la chute des rendements de séparation,
- 4 - la minimisation de la génération de déchets solides par la mise en œuvre des nouveaux procédés de séparation,
- 5 - la nécessité pour les nouveaux systèmes de séparation développés de manifester des cinétiques rapides, afin de minimiser le volume des appareillages où seront réalisées ces séparations.

La prise en compte de ces contraintes, associée au fait que :

- les actinides Am et Cm existent à l'état d'oxydation (III) dans les effluents de haute activité, de même que les lanthanides (Ln), qui constituent environ un tiers des produits de

* Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), DCC/DRDD/SEMP, BP 171, 30207 Bagnols-sur-Cèze.
Tél. : 04.66.79.69.85. Fax : 04.66.79.61.63.
E-mail : madic@amandin-cea.fr

fission et qui sont beaucoup plus abondants que ceux-ci et dont il faut les séparer,

- ces effluents contiennent de l'acide nitrique en concentration élevée,

a conduit au choix d'un procédé mettant en œuvre l'extraction liquide-liquide, réalisée en trois étapes principales :

1) la co-extraction An(III), Ln(III), permettant la séparation de ce mélange d'avec environ les deux-tiers des produits de fission et également de l'essentiel de l'acide nitrique contenu dans l'effluent,

2) la séparation An(III)/Ln(III), qui doit être réalisée par extraction sélective des An(III), espèces les moins abondantes du mélange et donc moins « gourmandes » en agent d'extraction,

3) la séparation de l'américium vis-à-vis du curium.

En outre, le choix de ne pas générer de déchets solides secondaires a conduit à ne retenir comme réactifs chimiques pour les nouveaux procédés que des substances constituées uniquement d'atomes de carbone (C) d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N) et donc dégradables en gaz rejetables dans l'environnement à la fin de vie de ces réactifs dans les procédés. On a proposé de dire alors que ces réactifs respectent le « principe CHON ».

La stratégie des recherches retenue pour le développement de nouveaux procédés de séparation des actinides mineurs comporte les étapes suivantes :

- sélection d'une famille de molécules possédant le ou les groupements fonctionnels intéressants pour l'application visée,

- synthèse d'un grand nombre de molécules appartenant à la famille retenue,

- étude de chimie de base pour étudier les propriétés de la famille de molécules,

- optimisation de la formule de la molécule à retenir au sein de cette famille, susceptible de satisfaire un ensemble de critères de natures chimique et opératoire,

- études de développement visant à définir des diagrammes de flux pour les cycles d'extraction,

- qualification de ces diagrammes de flux par la réalisation de tests en boucle d'essais,

- développement et qualification de modèles informatiques de mise en œuvre des procédés.

On voit donc que le développement d'un procédé d'extraction liquide-liquide est un processus long et complexe.

Afin d'illustrer la difficulté du problème, revenons sur son aspect chimique, qui constitue le point de départ des études. Les critères auxquels doit satisfaire la molécule extractante qui sera retenue sont très nombreux, parmi ceux-ci les plus importants sont :

- son affinité à l'extraction et à la dés extraction des actinides mineurs : un compromis doit être trouvé entre ces deux propriétés conduisant à ne retenir que des molécules ayant une affinité modérée pour les actinides mineurs, donc susceptible d'être modulée selon les besoins,

- cinétiques rapides d'extraction et de dés extraction de ces actinides mineurs

- sélectivité de l'extraction pour les actinides mineurs : le plus possible de produits de fission ne doivent pas être extraits.

A ces critères s'ajoutent ceux requis pour une bonne mise en œuvre dans les cycles d'extraction :

- compatibilité de la molécule extractante avec un diluant industriel (les carbures aliphatiques sont les diluants préférés de l'industrie nucléaire),

- stabilité hydrolytique et radiolytique de l'extractant,

- pas de séparation du solvant en deux phases organiques (phénomène de troisième phase) lors de l'extraction de solutés, acide nitrique ou sels métalliques en concentrations macroscopiques,

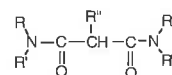
- régénération aisée des solvants dégradés en vue de leur recyclage.

Exemples de résultats récents

Afin d'illustrer le déroulement des recherches menées, des exemples de résultats récents portant sur le développement des procédés DIAMEX et de séparation An(III) / Ln(III) vont être décrits brièvement.

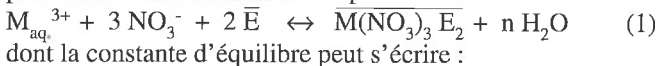
Le procédé DIAMEX

Le procédé DIAMEX (EXtraction par les DIAMides) est basé sur l'emploi d'extractants diamide de la sous-famille des malonamides, répondant à la formule :



dans laquelle R, R' et R'' représentent des radicaux alkyle ou oxyalkyle.

Ces extractants sont capables de se lier au sel métallique à extraire par l'intermédiaire des deux atomes d'oxygène des groupements carbonyle, formant ainsi un cycle à six atomes, particulièrement stable. On dit alors que l'extractant est bidendate (deux dents pour « mordre » le sel métallique). Ceci a été démontré avec nos collègues anglais de l'université de Reading, avec qui nous travaillons dans le cadre d'un contrat européen, par la détermination de la structure d'un composé cristallisé formé entre le nitrate de lanthane et le tétraéthylmalondiamide (voir la figure 1). Cette propriété, connue sous le terme de *chélation* permet d'accroître l'affinité de l'extractant pour les sels métalliques sans que celle relative à l'extraction de l'acide nitrique s'en trouve modifiée notablement. En conséquence, la sélectivité de la séparation : sel métallique/acide nitrique s'en trouve accrue, permettant l'extraction d'Am(III) et de Cm(III) de solutions d'acide nitrique concentré. Cette extraction s'accompagne de celles des lanthanides (III). Les mécanismes d'extraction des An(III) et Ln(III) sont complexes, puisque l'on a pu identifier deux mécanismes principaux. Pour des concentrations d'acide nitrique faible à moyenne, l'extraction procède par un mécanisme de solvation, la réaction d'extraction pouvant s'écrire de manière simplifiée selon :



$$K_{ex} = \{ [\overline{M(NO_3)_3 E_2}] / [M_{aq.}^{3+}] \cdot [NO_3^-]^3 \cdot [E]^2 \} \cdot \{ \gamma_1^{a_{H_2O}} \cdot \gamma_2^n \cdot \gamma_3^3 \cdot \gamma_4^2 \} \quad (2)$$

où γ_1 , γ_2 , γ_3 , et γ_4 sont les coefficients d'activité, respectivement, du complexe métallique extrait, de l'ion M(III), des

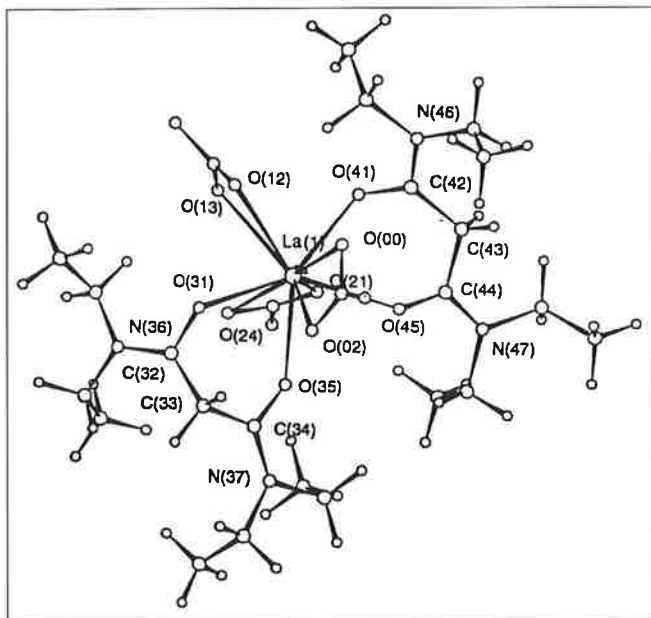
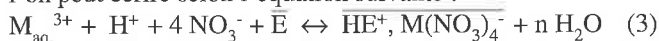


Figure 1 - Structure cristalline du solvate de formule $La(NO_3)_3.L_2$, avec $L =$ tétraéthylmalondiamide (collaboration avec le département de chimie de Reading University, GB).

ions nitrate en phase aqueuse et de l'extractant E en phase organique et a_{H_2O} représente l'activité de l'eau en phase aqueuse. La détermination de la constante thermodynamique K_{ex} est rendue très délicate suite à la difficulté qu'il y a de déterminer le second terme de l'équation (2), lié aux phénomènes d'écart à l'idéalité. Cette analyse est rendue encore plus complexe suite à l'existence des phénomènes mentionnés ci-dessus. En effet, pour des concentrations supérieures d'acide nitrique, ce mécanisme d'extraction par solvataion laisse place progressivement à un second mécanisme correspondant à une extraction par formation de paires d'ions, que l'on peut écrire selon l'équation suivante :



Pour ce type de mécanisme, l'extractant diamide serait lié uniquement à un proton, tandis que l'ion métallique quant à lui, non lié à l'extractant, est engagé dans un complexe anionique avec quatre ions nitrate dont la charge est neutralisée par celle du cation formé par l'association de l'extractant et d'un proton.

Cette existence d'un mécanisme dual d'extraction de nitrates métalliques est l'une des grandes caractéristiques des extractants à fonction amide. Il paraît donc impératif de bien comprendre les raisons intimes qui conduisent à ces propriétés complexes.

Par ailleurs, il convient de préciser que cette description des propriétés extractives des diamides est volontairement simplifiée. On sait, en effet, que les molécules de diamides sont agrégées dans le solvant, soit sous forme de tétramères en solution dans les diluants aliphatiques, tel le dodécane, soit sous forme d'hexamères dans le benzène. Ces oligomères de diamides constituent des micelles inverses, dont les cœurs polaires contiennent certains des solutés extraits, dont l'eau, l'acide nitrique et peut-être les nitrates métalliques. Ces phénomènes de micellisation, dont l'étude avait été entreprise par résonance magnétique nucléaire (RMN) par Laurence Nigond lors de sa thèse de doctorat, soutenue

en 1992, fait actuellement l'objet d'une recherche basée sur l'utilisation de la technique de diffusion des rayons X aux petits angles, dans le cadre de la thèse de Corinne Verdier, détachée de Marcoule à Saclay, où elle travaille avec Didier Gazeau et Thomas Zemb du Service de chimie moléculaire (DRECAM/DSM).

L'optimisation de la formule de diamide susceptible de constituer le meilleur compromis vis-à-vis du champ de contraintes esquissé ci-dessus se poursuit et consiste à créer des molécules dont la nature et la structure des radicaux R, R' et R'' sont modulées. La molécule qui paraît aujourd'hui « idéale » est la diméthylodioctyl(diméthyl-2,2-butyl)éthoxy-malonamide dont la synthèse est actuellement en cours.

Les séparations An(III)/Ln(III)

A l'issue de la mise en œuvre du procédé DIAMEX les An(III) se retrouvent avec les Ln(III) dans une solution aqueuse d'acidité nitrique modérée. Les Ln(III) étant beaucoup plus abondants que les An(III), il paraît logique de réaliser la séparation des deux groupes d'éléments par extraction sélective de ces derniers. Pour ce faire, il est possible de développer des systèmes de séparation basés sur l'emploi de molécules contenant des azotes comme atomes donneurs (donneurs mous) venant se lier aux ions des An(III). En effet, bien que cette interprétation ne soit pas acceptée unanimement, la plus grande extension spatiale des orbitales 5f des An(III) comparée à celles des orbitales 4f des Ln(III) confèrent aux liaisons entre les An(III) et des donneurs mous un caractère covalent plus prononcé que dans le cas de la liaison de ces mêmes donneurs avec les Ln(III). Partant de ce constat, nous avons développé deux axes de recherche basés sur l'emploi d'extractants azotés : la voie des dérivés alkylés de la tripyridyltriazine (TPTZ), et celle des picolinamides (figure 2).

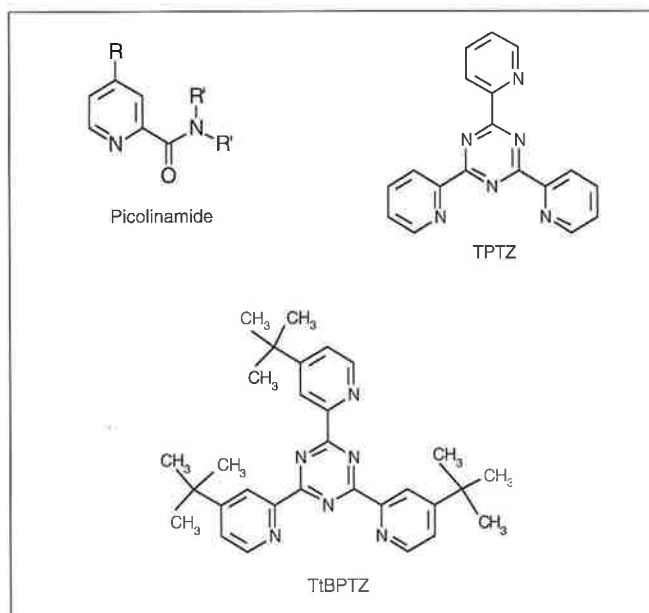


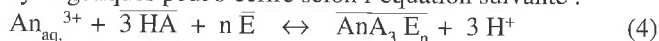
Figure 2.

Ci-dessous figurent quelques résultats récents relatifs à l'étude de ces deux systèmes.

Dérivés de la TPTZ

La tripyridyltriazine comprend un site complexant constitué de trois atomes d'azote où viennent se lier les ions métalliques. Cette molécule, qui permet la séparation de groupe An(III)/Ln(III), présente l'inconvénient d'une trop grande solubilité en solution aqueuse. Aussi, des dérivés moins hydrophiles de cette molécule ont-ils été préparés par nos collègues anglais de Reading, et en particulier la tri-*n*-tertiobutylpyridyltriazine (TtBPTZ). Pour extraire les An(III), il faut associer, dans un mélange synergétique, la TtBPTZ, source de sélectivité lors de la séparation An(III)/Ln(III), à un extractant acide HA, source d'anions lipophiles sur qui reposera principalement l'importance du transfert des An(III) entre les phases. Plus l'acide HA sera fort, plus le mélange synergétique sera apte à extraire les An(III) et les séparer des Ln(III) à partir d'une solution acide. L'« idéal » serait de pouvoir réussir cette séparation à partir d'une solution aqueuse d'acidité au moins égale à 0,5 mol/L, afin de faciliter la mise en œuvre industrielle du futur procédé.

L'équation d'extraction des An(III) par ces mélanges synergétiques peut s'écrire selon l'équation suivante :



avec E = TtBPTZ. Si l'on exprime le coefficient de distribution selon $D_{\text{An(III)}} = [\text{MA}_3 \text{E}_n] / [\text{An}_{\text{aq.}}^{3+}]$, à l'aide de l'équation (4), il est possible de montrer que $D_{\text{An(III)}}$ varie comme la puissance -3 de l'acidité de la solution aqueuse, prouvant ainsi l'importance capitale de la maîtrise de ce paramètre lors de la mise en œuvre d'un éventuel procédé basé sur ces systèmes. Récemment, en associant la TtBPTZ avec des acides α -cyanocarboxyliques, d'excellents résultats de séparations d'Am(III) vis-à-vis d'Eu(III), ions représentatifs des deux familles d'éléments à séparer, ont été obtenus par Clément Hill (figure 3), et ceci pour une acidité nitrique des solutions aqueuses relativement élevée (~ 0,1 mol/L). Il reste à obtenir d'aussi bons résultats de séparation pour des acidités supérieures.

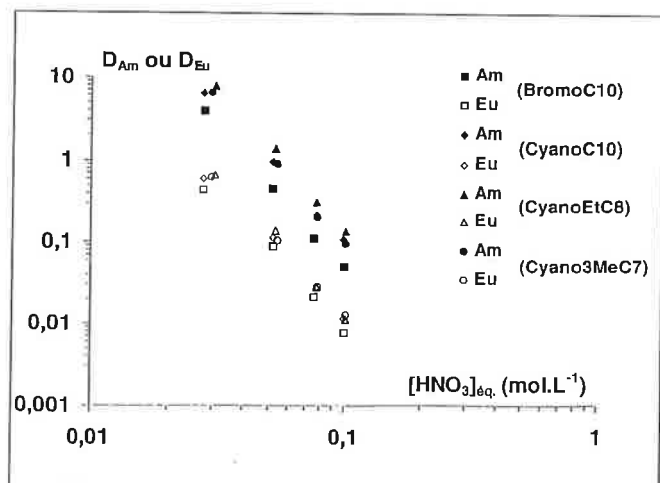
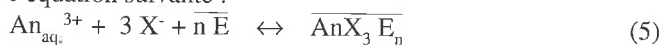


Figure 3 - Influence de la concentration d'acide nitrique sur l'extraction d'Am(III) et d'Eu(III) par des mélanges synergétiques constitués de TtBPTZ (0,02 mol/L) et d'acides carboxyliques (α -bromocaprique et divers α -cyanocarboxyliques) 1 mol/L dans le toluène (on notera la meilleure affinité des mélanges synergétiques pour Am(III) par rapport à Eu(III) et la meilleure efficacité des acides α -cyanocarboxyliques par rapport à l'acide α -bromocaprique qui sert de référence).

Picolinamides

Les picolinamides, étudiés par Pierre-Yves Cordier, dans le cadre de sa thèse de doctorat soutenue en juillet 1996, sont des extractants chélatants : l'ion métallique extrait est lié à l'extractant via l'atome d'azote du cycle pyridinique, source de la sélectivité de la séparation An(III)/Ln(III), et l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. L'extraction des sels métalliques par les picolinamides procède par un mécanisme de solvation, s'écrivant selon l'équation suivante :



Pour l'essentiel des études réalisées, l'anion X⁻ était l'anion nitrate. Parmi les diverses classes de picolinamides étudiées, celle constituée des picolinamides non substitués sur la fonction amide et rendus hydrophobes par greffage d'un radical alkyle en position 4 sur le cycle pyridinique reste la plus intéressante. L'augmentation de la longueur du radical alkyle, accroissant la lipophilie des molécules, se traduit par un renforcement de l'affinité des extractants pour le nitrate d'Am(III). Mais on observe sur la figure 4 qu'au-delà de 7 carbones dans cette chaîne alkyle, le gain en affinité pour Am(III) devient négligeable. Cette démonstration du rôle de la lipophilie des molécules extractantes, l'une des plus claires que l'on connaisse, sur leur aptitude à extraire des sels métalliques est d'une importance capitale pour l'ingénierie de molécules extractantes : au sein d'une même famille de molécules, on sait maintenant qu'il suffit de conférer à l'extractant une *lipophilie suffisante* et qu'il est vain d'accroître celle-ci inconsidérément.

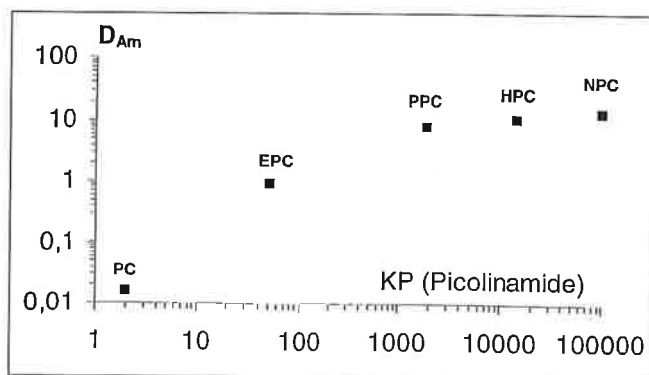


Figure 4 - Influence de la lipophilie des picolinamides sur leur aptitude à extraire Am(III). Le nombre de carbone du radical alkyle branché en position 4 sur le cycle pyridinique du picolinamide vaut : 0 (PC), 2 (EPC), 5 (PPC), 7 (HPC) et 9 (NPC) (extractant 1 mol/L dans le tétrachloroéthane, solution aqueuse ; perchlorate de lithium 3 mol/L, acide nitrique : 0,1 mol/L).

Nouvelles méthodes de recherche

Il est apparu voici environ trois ans que notre démarche en ingénierie de molécules extractantes pourrait être radicalement améliorée sous réserve d'utiliser les outils de la modélisation moléculaire afin de concevoir et prédire des extractants aux propriétés extractives prédéterminées. Pour atteindre cet objectif lointain, une démarche progressive a été retenue consistant en l'emploi simultané d'un cer-

tain nombre d'outils « nouveaux » (tout au moins dans le domaine de la chimie extractive) parmi lesquels :

– l'analyse et le traitement au moyen de la thermodynamique et de la mécanique quantique des données de la littérature relatives à des systèmes de séparation An(III)/Ln(III) connus, travail confié au professeur Galina Ionova (chercheur de l'IPC de Moscou, détaché au SEMP pour 2 ans),

– la modélisation moléculaire proprement dite, mettant en jeu des calculs soit de mécanique quantique, soit de mécanique moléculaire. Dans ce domaine, Catherine Rabbe a établi, dans le cadre de sa thèse, qui a été soutenue le 7 juin 1996 à l'université de Rouen, une relation structure-activité pour le système d'extraction du nitrate d'uranyle par les extractants monamide,

– la détermination de l'ordre local autour de l'ion métallique (polyèdre de coordination) dans des composés d'extraction par des techniques d'absorption des rayons X émis par un rayonnement synchrotron, travail entrepris à LURE (Orsay) par Christophe den Auwer, scientifique post-doctorant récemment recruté au SEMP. Ces nouvelles méthodes de recherche, qui ont conduit récemment à des résultats très prometteurs, devraient se développer dans le futur.

Conclusions

Après ce bref panorama des recherches de systèmes extractants des actinides mineurs, on peut en conclure que l'intensité de ces recherches est vive. Il convient de rappeler qu'elles sont menées souvent en étroite collaboration avec des chercheurs appartenant à des organismes étrangers.

J'ai cité nos collègues anglais de Reading avec qui la collaboration dans le cadre d'un contrat européen a démarré en 1991, contrat qui s'élargit pour la période 1996-1998 à un ensemble plus vaste comprenant 7 partenaires : Reading (GB), Chalmers (Suède), TUI (Allemagne), ENEA (Italie), FZK (Allemagne), Jülich (Allemagne). On peut citer également les collaborations avec les japonais de PNC (depuis 1991) et JAERI (depuis 1994) et avec les russes de Minatom (début en 1996). On peut donc être confiant quant à la possibilité de proposer en temps voulu (2006) aux pouvoirs publics, un dossier scientifique et technique solide démontrant la faisabilité de mise en œuvre de procédés fiables de séparations des actinides mineurs.

MeterLab™

- Mesures de pH, de concentration ionique et de conductivité en appliquant les **Bonnes Pratiques de Laboratoire**.
- **Etalons de conductivité et Solutions tampons pH certifiés** suivant les recommandations du GUM⁽¹⁾ et des guides ISO 25⁽²⁾ et 31⁽³⁾.
- **Prestations de service associées** en métrologie, pour l'étalonnage et la vérification de produits et de chaînes de mesure complètes.

(1) GUM : Guide to the expression of uncertainty in Measurement.

(2) ISO 25 : General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

(3) ISO 31 : Contents of certificates of reference material.

*Une gamme fiable en pH-métrie,
ionométrie et conductimétrie*



RADIOMETER ANALYTICAL S.A.

72, rue d'Alsace - 69627 Villeurbanne Cedex - LYON - France

Tél. +33 (0)4 78 03 38 38 - Fax. +33 (0)4 78 68 88 12

E-mail : radiometer@analytical.com - Internet : www.radiometer.tm.fr



**RADIOMETER
COPENHAGEN**

TACUSSEL
électronique

Enseigner la mécanique moléculaire dans les cursus universitaires

Partie 2 : Pratique

Alexandre Hocquet* professeur agrégé

Summary : *Teaching molecular mechanics in the chemistry curriculum*

The concepts are simple, software and hardware more and more available, chemistry on the computer is attractive, practical applications are numerous, the field is growing in academic research as well as in the industry : these are the reasons why we should incorporate molecular modeling in our chemistry curriculum. This article presents molecular mechanics, the classical basis of molecular modeling, to the chemistry teacher. In a first part, the concepts have been introduced. In this second part, the possibilities of including molecular mechanics in a chemistry curriculum are discussed.

Mots clés : *Modélisation moléculaire, enseignement, mécanique moléculaire.*

Key-words : *Molecular modeling, teaching, molecular mechanics.*

Après avoir, dans un précédent article [1], défini les principes de la mécanique moléculaire et après avoir passé en revue quelques exemples de son utilisation dans le monde de la recherche, l'objet de cette deuxième partie est de voir comment la mécanique moléculaire peut être l'objet de travaux pratiques, de travaux dirigés, comment elle peut être introduite en cours, dans le cadre d'un cursus universitaire de chimie, en premier cycle ou en classes préparatoires, d'une part, en deuxième cycle ou en préparation aux concours de recrutement de l'enseignement, d'autre part.

Investissements

Matériel

Pour utiliser la modélisation moléculaire, il faut : un ordinateur et un logiciel. En ce qui concerne les ordinateurs, le niveau de performance des ordinateurs personnels (PC ou Macintosh) les plus courants suffit. Les particularités indispensables sont : un écran couleur, SVGA en ce qui concerne les compatibles PC ; un processeur relativement rapide (Pentium ou Power PC) et assez de mémoire vive pour que les calculs soient les moins lents possibles (typiquement 8 voire 16 Mo) ; assez de place sur le disque dur pour pouvoir

installer le logiciel. En tout état de cause, des choses accessibles par la plupart des ordinateurs de milieu de gamme. Dans le cas, pas rare, où le laboratoire de chimie du lycée ou le département d'enseignement de l'université possède déjà un ordinateur répondant à ces critères, un investissement supplémentaire est superflu.

Logiciel

En ce qui concerne les logiciels, la méthode de la mécanique moléculaire a été développée par des universitaires. La plupart des champs de force existants existent donc sous la forme de programmes sources, écrits dans les langages traditionnels de programmation, et accessibles gratuitement au domaine public. Malheureusement, l'interface entre l'ordinateur et ces programmes n'est pas particulièrement aisée, ce qui nuit à l'intérêt pédagogique. De plus, ces logiciels sont rarement disponibles pour des microordinateurs. On doit donc se tourner vers des programmes commerciaux.

* Facultad de Ciencias Físicas, Universidad de Chile, Blanco Encalada, 2008, Santiago Centro, Chili.
Tél. : +56 (2) 678 45 19. Fax : +56 (2) 696 73 59.
E-mail : ahocquet@cec.uchile.cl

Depuis quelques années, existent des logiciels à la fois faciles à utiliser, car exploitant les fonctionnalités des systèmes des ordinateurs les plus récents (Macintosh, Windows) et relativement peu coûteux, par rapport à leurs aînés destinés à une utilisation industrielle. Le but de ces quelques produits est pédagogique. L'actualité de ce marché évolue assez vite. Les renseignements fournis ci-dessous peuvent se démoder rapidement. Il est souvent facile de se renseigner sur les possibilités ou les dernières versions de tel ou tel logiciel par Internet. Aujourd'hui, on peut citer quelques produits à la fois récents, simples d'utilisation, et ayant des fonctionnalités satisfaisantes pour nos objectifs. L'évolution du marché est telle que certains logiciels sont maintenant cédés gratuitement (par exemple Molgen pour PC, logiciel graphique de mécanique moléculaire contenant le champ de force MM2, disponible par l'intermédiaire d'Internet : <ftp://ccl.osc.edu/pub/chemistry/software/MS-DOS/molgen>).

Certains préféreront le confort d'utilisation et l'assurance d'un service technique censé répondre aux exigences de la clientèle en cas de dysfonctionnement. Toutefois, la rapide évolution du marché et la crise de l'industrie pharmaceutique a pour conséquence de fréquentes restructurations des sociétés qui distribuent ou produisent des logiciels [2]. Tel produit, porteur de grandes espérances peut se retrouver abandonné (support technique, futurs développements...) en moins d'un an. Il est donc utile de se tenir au courant de l'actualité du marché [3].

Parmi les plus récemment sortis, trois logiciels aux prix inclus entre 5 000 et 10 000 francs (avec tendance à la baisse) bénéficient d'une forte publicité, et d'un développement constant depuis quelques années.

– Mac Spartan (ou PC Spartan) (<http://www.wavefun.com>) met l'accent sur la représentation graphique de résultats de calculs quantiques. Néanmoins, il possède aussi un module de mécanique moléculaire. De nombreuses applications sont décrites, la plupart utilisant les techniques quantiques.

– Alchemy 2000 (<http://www.tripos.com>), successeur récent d'Alchemy III, bénéficie de la logistique d'un géant de la modélisation moléculaire. Ses possibilités de calcul sont toutefois plus limitées que ses facultés de représentation et d'édition des molécules.

– Hyperchem (<http://www.hyper.com>) contient les plus grandes possibilités pédagogiques, par l'étendue de ses possibilités et sa solide documentation. C'est aussi le plus cher, mais une version « light » existe.

Pour certains de ces logiciels, on peut trouver des critiques dans la littérature [4].

– D'autres logiciels existent dans la même gamme (faible coût, facilité d'utilisation) comme CAChe (divisé en plusieurs modules, <http://www.oxmol.co.uk>), Chem-X, ou Chem3D Pro (<http://www.camsoft.com>), ce dernier particulièrement bon marché. Certains logiciels, comme PC Model, sont développés par de petites sociétés, à l'origine desquelles on trouve souvent une seule personne, universitaire. Si ce logiciel n'a pas les capacités de distribution et de support technique que peuvent offrir les grandes compagnies, il reste une des références dans beaucoup de publications. En général, des tarifs spéciaux pour universités existent et dans certains cas, pour les lycées, des réductions encore plus

grandes. Dans le *tableau I*, sont comparées les possibilités de quelques uns de ces logiciels.

Travaux pratiques de mécanique moléculaire

Dans cette partie sont présentés quelques exemples simples d'utilisation de la mécanique moléculaire. Au-delà de l'exploitation de ces exemples en travaux pratiques ou en travaux dirigés (voire en TIPE pour les classes préparatoires), des exemples personnels peuvent être développés facilement. A cet effet une petite bibliographie est présentée, provenant essentiellement du *Journal of Chemical Education*.

Analyse conformationnelle de l'éthane

En représentant l'énergie stérique de la molécule d'éthane (*figures 1*) en fonction de θ , angle dièdre caractérisé par les liaisons HCCH, on obtient la courbe d'analyse conformationnelle de cette molécule. La courbe est tracée pour plusieurs champs de force et en décomposant l'énergie stérique en ses différents termes. Sur cet exemple simplissime, on met en évidence :

– L'existence de deux conformations caractéristiques : un minimum, le conformère décalé, et un état de transition, la conformation éclipsée. C'est un état de transition puisque la géométrie de la molécule en ce point correspond à un minimum vis-à-vis de toutes les coordonnées (puisque la géomé-

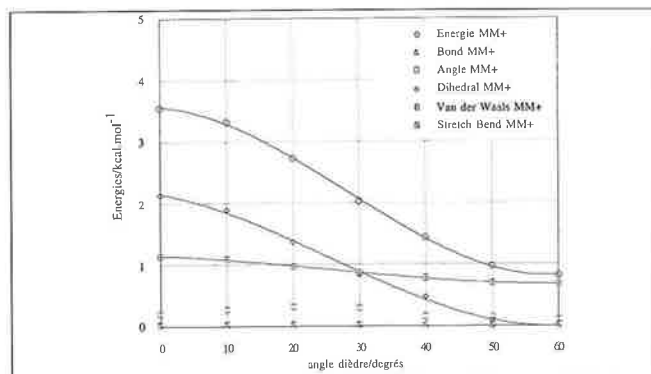


Figure 1a - Énergie stérique de la molécule d'éthane en fonction de l'angle dièdre de rotation autour de la liaison HCCH, entre 0° et 60°, d'après le champ de forces MM+. Les deux termes qui contribuent le plus sont le terme de Van der Waals et celui de torsion.

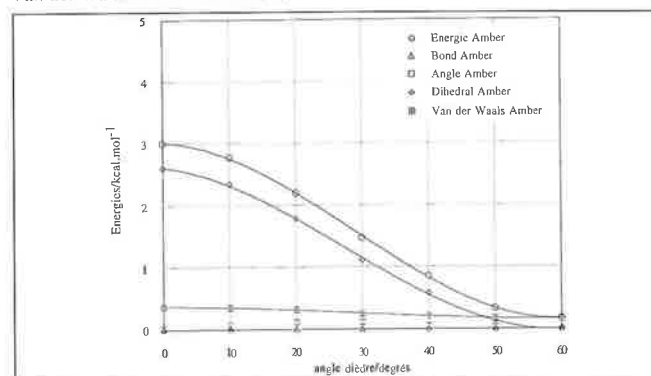


Figure 1b - Énergie stérique de la molécule d'éthane en fonction de l'angle dièdre de rotation autour de la liaison HCCH, entre 0° et 60°, d'après le champ de forces AMBER. Par rapport au champ de forces MM+, les valeurs absolues de l'énergie sont différentes, ainsi que la proportion entre torsion et Van der Waals : la paramétrisation des deux champs de forces est différente. Par contre, la différence d'énergie entre forme éclipsée et forme décalée, seule grandeur significative, est la même, ainsi que l'allure de la courbe de potentiel.

Tableau I - Les tarifs américains des logiciels cités peuvent être consultés dans leurs sites www respectifs sur Internet. Les tarifs français sont disponibles, entre autres, auprès de ChemCAD, 1, place de l'étoile, 67210 Obernai (<http://www.chemcad.com>). Une liste exhaustive des logiciels existants est publiée régulièrement dans les *Reviews in Computational Chemistry* [27].

Les cases marquées de un à cinq + correspondent au jugement comparatif de l'auteur sur la fonction décrite en première colonne. Un oui ou un non signifie que la fonction existe (ou pas) sans qu'elle ait pu être testée.

Édition : facilité de construction et d'édition des molécules.

Représentation : possibilités graphiques du logiciel en matière de représentation des molécules.

Calcul de propriétés : possibilité de calcul de propriétés thermodynamiques ou physicochimiques comme le volume, la lipophilie,...

Champs de force : nombre et qualité des champs de force proposés.

Analyse conformationnelle : possibilité de tracé de graphes, de courbes ou de surfaces de potentiel.

Recherche conformationnelle : possibilité de recherche de conformères par exploration systématique de l'espace conformationnel.

Dynamique moléculaire : possibilité de calculs de dynamique moléculaire et options disponibles.

Quantique : possibilité et options de calculs semi empiriques et ab initio.

Graphique quantique : qualité de la visualisation d'orbitales moléculaires et autres grandeurs quantiques.

Manuel : clarté, utilité et intérêt pédagogique du manuel accompagnant le logiciel.

Import/export : nombre de formats différents que le logiciel peut lire ou exporter.

	Alchemy 2000 1,0	Hyperchem 4,5	Mac Spartan 1,0	PC Model 6,0	Molgen 4,0	Chem3DPro 3,5
Société	Tripes	Hypercube	Wave function	Serena software	SCS	Cambridge soft
Système	Windows	Windows	Mac	Windows	MSDOS	Mac/Win
édition de molécules	+++++	++	+++	++	++	++
représentation	+++++	+++	++++	++	+	+++
calcul de propriétés	oui	en option	non	non	oui	non
champs de force	++	+++++	+	+++	++	++
analyse conformationnelle	non	non	non	oui	oui	oui
recherche conformationnelle	non	en option	non	non	oui	oui
dynamique moléculaire	non	++++	non	oui	non	oui
quantique	+	++++	+++++	+	non	++
graphique quantique	non	++	+++++	non	non	non
manuel	+	+++++	+++	?	+	?
import/export	+++++	+++	++	+	++++	++

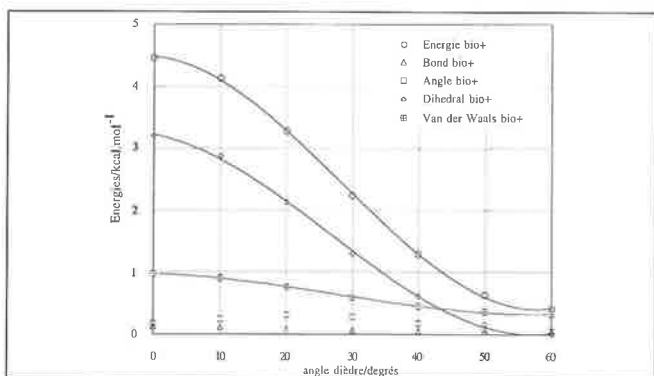


Figure 1c - Énergie stérique de la molécule d'éthane en fonction de l'angle dièdre de rotation autour de la liaison HCCH, entre 0° et 60°, d'après le champ de forces BIO+. La valeur de la barrière d'énergie est sensiblement différente des deux précédentes et de la valeur expérimentale estimée [28]. La paramétrisation de BIO+ a manifestement été optimisée pour d'autres types de molécules.

trie a été optimisée) sauf une, θ (puisque on a été obligé de contraindre sa valeur, dans le cadre de notre étude $E = f(\theta)$) pour laquelle elle représente un minimum.

- La barrière d'énergie entre deux minimums décalés et la signification de l'énergie stérique : selon le champ de forces, les valeurs absolues sont très différentes. La différence d'énergie entre deux conformères est le renseignement significatif.

- La paramétrisation des champs de force. L'éthane étant la molécule typique pour représenter la barrière de rotation autour d'une simple liaison, le terme de torsion de l'énergie est le responsable de la différence d'énergie entre forme décalée et forme éclipsée. Ainsi, contrairement à une méthode quantique, la mécanique moléculaire n'explique pas la raison (par ailleurs controversée) de cette différence d'énergie mais se contente de l'inclure dans sa paramétrisation pour reproduire au mieux ce phénomène pour des molécules plus compliquées. Le fait est que l'on obtient, dans de nombreux cas, une précision supérieure à certaines techniques quantiques, semi-empiriques.

Analyse conformationnelle du butane

Le butane est l'exemple le plus traditionnel d'introduction à l'analyse conformationnelle. Dans le cours de chimie organique physique, il s'inscrit, juste après l'éthane, comme étant la base pour comprendre le comportement conformationnel des hydrocarbures en général. On y apprend généralement que l'énergie potentielle de la molécule, en fonction de l'angle dièdre caractéristique de la rotation autour de la liaison CC centrale, possède deux minimums locaux, qu'on nomme conformère anti ($\theta = 180^\circ$) et gauche ($\theta = 60^\circ$). On

y introduit la notion de gêne stérique. Que peut apporter de plus la mécanique moléculaire ?

– Elle permet de caractériser précisément la géométrie des conformères les plus stables.

– Elle permet de calculer les barrières d'énergie entre conformères.

– Elle permet, en décomposant l'énergie stérique en ses différents termes, d'avoir une idée de la nature de la différence entre les conformères, dans le cadre de ce modèle.

En représentant l'énergie stérique de la molécule de butane (figures 2) en fonction de θ , on obtient la courbe d'analyse conformationnelle du butane. Le minimum global correspond à $\theta = 180^\circ$. L'autre minimum n'est pas exactement à 60° ! Effectivement, la conformation pour $\theta = 65^\circ$ possède une énergie plus faible [5, 6]. En comparant les différents termes (figure 2), on se rend compte que le terme de Van der Waals favorise un angle supérieur à 60° , correspondant à une répulsion stérique des deux groupements méthyle.

Cet exemple permet aussi de se rendre compte que le minimum trouvé lors d'une optimisation de la géométrie dépend de la structure initiale (figure 2). Si la structure ini-

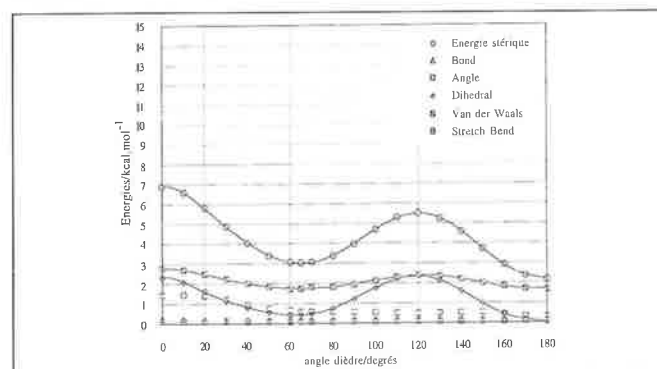


Figure 2a - Énergie stérique de la molécule de butane en fonction de l'angle dièdre de rotation autour de la liaison CCCC, entre 0° et 180° , d'après le champ de forces MM+. Les contributions les plus significatives à l'énergie stérique sont Van der Waals, torsion et déformation d'angle (angle bending). Pour chaque point, l'énergie a été minimisée avec la seule contrainte de l'angle dièdre qui nous intéresse. Ainsi, les valeurs d'énergie relatives des différentes conformations et les barrières d'énergie sont réalistes [28].

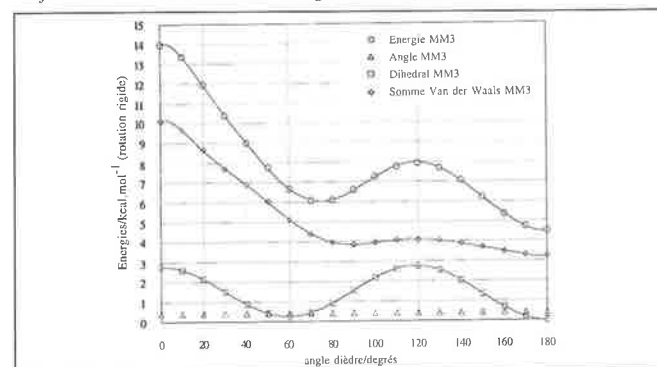


Figure 2b - Énergie stérique de la molécule de butane en fonction de l'angle dièdre de rotation autour de la liaison CCCC, entre 0° et 180° , d'après le champ de forces MM3. On remarque que le minimum d'énergie de la conformation gauche est au delà de 60° et on comprend pourquoi en observant les deux termes les plus significatifs : torsion (avec minimum à 60°) et Van der Waals qui décroît quasiment régulièrement depuis 0° jusqu'à 180° . On remarque que le terme Angle ne varie pas, contrairement à l'exemple précédent. Il s'agit ici d'un rotateur rigide, c'est-à-dire que l'énergie de la molécule a été optimisée une seule fois, et l'angle dièdre est la seule coordonnée de la molécule qui varie. Pour chaque valeur de l'angle dièdre, l'énergie est calculée mais pas optimisée. La conséquence est un réalisme moindre concernant les barrières d'énergie : les états de transition ont des énergies bien trop élevées [28].

tiale correspond à un angle dièdre compris entre 0° et 110° , l'optimisation de la géométrie a toutes les chances de trouver le conformère gauche. Au-delà de 120° , c'est vers le conformère anti que le gradient de forces dirigera la minimisation.

Analyse conformationnelle de cyclohexanes

Dans le cas de cyclohexanes, la surface de potentiel devient plus compliquée [7]. On peut calculer facilement l'énergie de contrainte d'une conformation chaise, et comparer les énergies de contrainte des deux chaises pour des cyclohexanes substitués. On met ainsi en évidence l'interaction de type butane gauche.

Pour construire une forme bateau, si le logiciel ne dispose pas de bibliothèque de fragments, on peut construire, par exemple, un bicyclo[2,2,2]octane duquel on enlèvera ensuite un cycle. Comme la surface de potentiel dans cette région est relativement plane, on peut comparer les différences de formes obtenues pour des valeurs limites de gradients de potentiel différentes (figure 3). On peut aussi caractériser l'énergie de la forme twist par rapport aux conformations chaise et bateau [5].

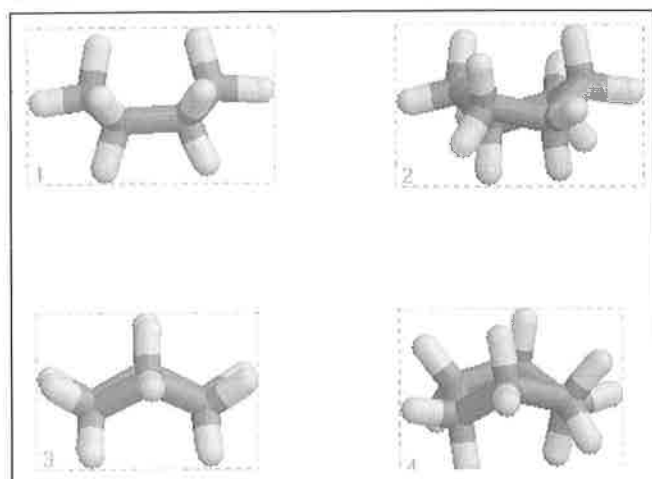


Figure 3 - Minimisation de type gradients conjugués avec champ de force MM+ pour une structure initiale bateau du cyclohexane. A gauche (vues orthogonales 1 et 3) la limite pour le gradient est de $0,1 \text{ kcal/\AA}^{-1}$. A droite (vues orthogonales 2 et 4), elle est de $10^{-5} \text{ kcal/\AA}^{-1}$. Dans le premier cas, même si la forme bateau n'est pas un minimum d'énergie, la surface de potentiel est manifestement assez plane et la condition sur le gradient pas assez sévère. L'itération a convergé. Si l'on impose un gradient limite plus faible, l'optimisation de la géométrie fait tomber la molécule dans le puits de potentiel de la forme twist. Pour vérifier que la géométrie trouvée est effectivement un minimum, on peut simuler le spectre infrarouge. Les modes de vibration correspondent aux dérivées secondes de l'énergie. Si une (ou plus) fréquence est négative, alors la géométrie ne correspond pas à un minimum puisque elle ne se situe pas au fond d'un puits de potentiel. Une et une seule fréquence négative correspond à la définition même d'un état de transition.

Une variante de ce genre d'analyse conformationnelle consiste à calculer l'énergie de différentes conformations du [3,3]métacyclophane [8].

On peut aussi observer l'influence de différents facteurs sur la stabilité relative de conformères. Par exemple, telle conformation sera plus stable dans un solvant polaire et moins stable dans un autre. On peut simuler l'influence d'un solvant en faisant varier la permittivité relative du milieu. L'influence du terme électrostatique sera ainsi plus ou moins importante. C'est le cas de la chloro-2-cyclohexanone (figure 4) [9].

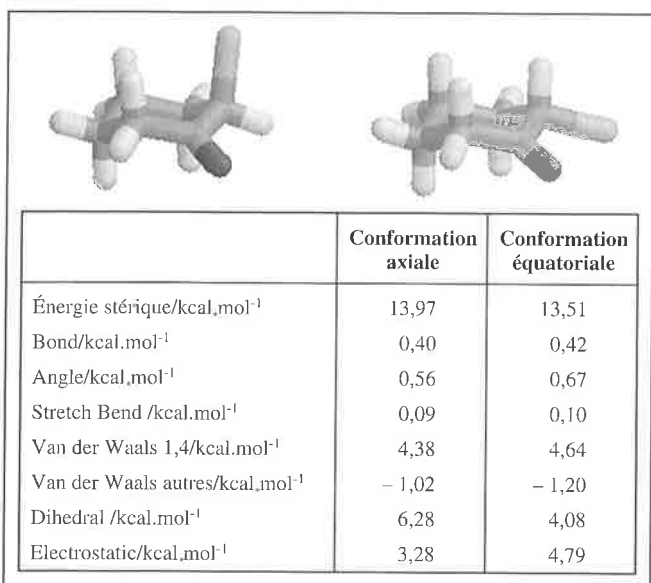


Figure 4 - Conformations axiale et équatoriale de la chloro-2-cyclohexanone. La première possède une énergie stérique (champ de forces MM2, terme électrostatique représenté par une interaction de dipôles de liaisons) légèrement supérieure à la seconde. Dans ce calcul, la permittivité diélectrique relative est égale à 1,5 et le terme électrostatique est inversement proportionnel à cette grandeur. On comprend que pour une permittivité de 1, le rapport axial/équatorial s'inverse, tandis que dans un solvant polaire, la conformation axiale sera nettement prépondérante. L'explication de la nature de ce phénomène est controversée [28]. Lipkowitz [9] propose une justification simple sur la base d'interactions de dipôles de liaisons, puisque ce modèle est justement employé par le champ de forces.

Autres exemples d'analyse conformationnelle ; structure de lipides

L'analyse conformationnelle de molécules possédant de nombreux degrés de liberté est plus ardue. Le nombre de minimums locaux devient de plus en plus grand et l'influence de la structure initiale sur le résultat se fait sentir. Le but de cette manipulation est de montrer que le distéarate d'éthylène glycol CH₃(CH₂)₁₆COOCH₂CH₂COO(CH₂)₁₆CH₃ a pour conformation la plus stable une forme dans laquelle les deux chaînes carbonées sont proches et parallèles (figure 5) [10]. L'intérêt est de montrer une interaction de van der Waals favorable, retrouvant ainsi la structure conformationnelle des lipides.

Construction d'une surface de potentiel

Plusieurs exemples existent de tracé de surface de potentiel [11, 12], c'est-à-dire de graphes donnant l'énergie de contrainte en fonction de deux coordonnées (souvent deux angles dièdres) caractéristiques des mouvements de la molécule. Pour les protéines, ces graphes (dits de Ramachandran) se font en fonction de ψ et ϕ , les deux angles dièdres caractéristiques des mouvements autour d'une liaison peptidique [1, 13].

On peut tracer un tel graphe relativement rapidement pour une molécule simple comme le diphénylméthane. Les deux degrés de liberté intéressants sont les deux angles dièdres correspondant à la rotation autour des deux liaisons simples [12]. On caractérise ainsi les différents minimums locaux de cette molécule flexible (figure 6). On peut aussi comparer les positions relatives des minimums locaux du diphénylméthane, du diphényléther et du diphénylthioéther [14].

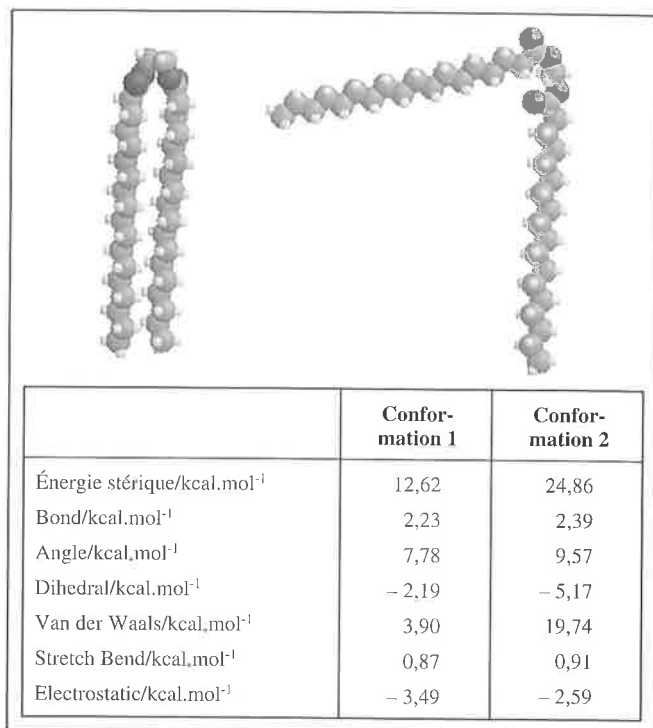


Figure 5 - Décomposition de l'énergie stérique en ses différents termes pour la molécule de distéarate d'éthylène glycol. Le champ de force utilisé est MM+, avec l'option énergie électrostatique calculée par moments dipolaires de liaisons. La différence d'énergie est due en majeure partie au terme de Van der Waals, bien plus faible pour la première conformation. Dans celle-ci, les distances entre les deux chaînes carbonées parallèles sont telles que l'énergie de Van der Waals entre atomes des deux chaînes est négative, expliquant le faible total [10].

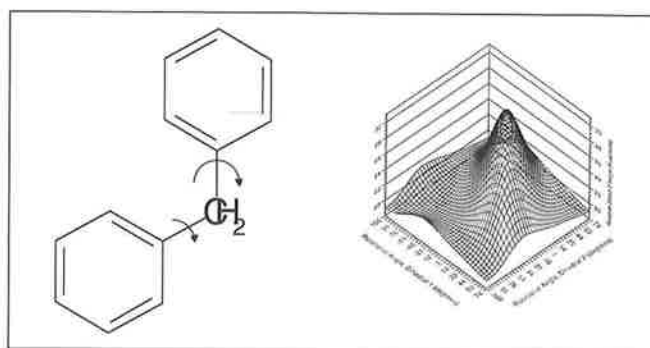


Figure 6 - Surface de potentiel du diphénylméthane en fonction des angles dièdres indiqués. D'après référence [11].

Mécanique moléculaire et RMN : étude d'un sucre protégé

Cet exemple a déjà été cité dans la première partie de cet article [1]. La structure d'un sucre protégé a récemment été élucidée par RMN : les constantes de couplage des protons attachés au cycle correspondent à une conformation twist du sucre [15]. On peut calculer l'énergie de la forme twist et de la forme chaise de cette molécule (figure 7). A partir de la connaissance de la géométrie de ces deux conformations, on peut calculer des constantes de couplage théoriques d'après un calcul de Karplus liant constante de couplage entre deux protons vicinaux, et angle dièdre correspondant à la liaison HCCH [15, 16], et comparer aux constantes de couplages du spectre RMN.

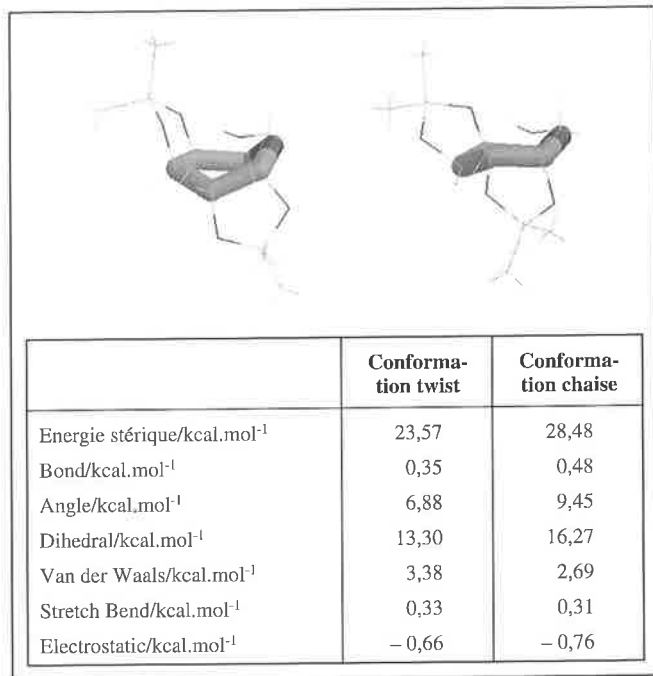


Figure 7 - Énergies calculées par le champ de forces MM+ de la conformation twist et de la conformation chaise du 1,2:3,4-di-*o*-isopropylidène- α -D-galactopyranose. La conformation chaise du cycle pyranose, traditionnellement plus stable que la forme twist, implique dans ce cas particulier des contraintes pour les deux cycles de type furanne caractérisées par les fortes valeurs des termes Angle et Torsion [15].

Une source intarissable d'expériences : le *Journal of Chemical Education*

De plus en plus d'expériences utilisant la mécanique moléculaire sont décrites dans le *Journal of Chemical Education*. Étude de réactivité par modélisation de carbocations [17], étude de la stabilité de complexes inorganiques [18, 19], modification des paramètres d'un champ de force pour étudier une interaction métal-ligand [20], relation quantitative structure-propriété dans le cadre d'équilibres d'inclusion [21], comparaison mécanique moléculaire et RMN pour la chloro-2-cyclohexanone [9] ou dans l'élucidation des stéréoisomères produits de l'hydroboration du pinène [22], analyse conformationnelle du pentane par dynamique moléculaire [23]...

Des exercices plus simples peuvent consister à caractériser les différences de structure et d'énergie de contrainte pour quelques couples de molécules comparables :

- *cis*-bicyclo[3,2,0]heptane et *trans*-bicyclo[3,2,0]heptane [24],
- orthoditertiobutylbenzène et paraditertiobutylbenzène [9, 24],
- *cis*-cyclohexène et *trans*-cyclohexène [24],
- *cis*-diméthyl-2,6-bicyclo[2,2,2]octane et *trans*-diméthyl-2,6-bicyclo[2,2,2]octane [24],
- *cis*-cyclotétradécène et *trans*-cyclotétradécène [25],
- forme chaise et forme twist du 1,2:3,4-di-*o*-isopropylidène- α -D-galactopyranose [15],
- diméthylcyclobutanols isomères [26].

La mécanique moléculaire dans le cursus de chimie

La mécanique moléculaire en cours

En premier cycle universitaire ou en classes préparatoires, il faut attendre que les élèves aient assimilés les cours

de mécanique classique et les notions d'énergie potentielle, d'oscillateur harmonique, de potentiel électrostatique. La compréhension du modèle est alors aisée et la mécanique moléculaire peut même servir d'application à la notion d'énergie potentielle. En ce qui concerne la chimie, une fois vu le cours sur la liaison chimique et sur les liaisons intermoléculaires, le concept de mécanique moléculaire peut être introduit brièvement au moment du cours sur l'analyse conformationnelle. C'est dans cette partie du cours que les applications apparaissent les plus immédiates.

Pour des étudiants de deuxième cycle ou qui préparent l'agrégation ou le Capes, le concept de mécanique moléculaire peut être introduit parallèlement au cours de liaison chimique. L'intérêt est la claire séparation des différents modèles de liaison chimique et un meilleur recul quant à leurs limites respectives.

Dans les deux cas, le prérequis est très faible par rapport à la quantité d'applications envisageable.

La mécanique moléculaire en exercices et/ou au concours

Il est évidemment exclu de faire calculer les étudiants à la place d'un ordinateur, en transformant un exercice de chimie en exercice de calcul, comme on continue parfois à le faire en solutions aqueuses. Ce serait contraire à l'esprit de la modélisation moléculaire. Par contre, avec un minimum d'indications, un étudiant peut analyser un résultat de mécanique moléculaire, comme les courbes des différents termes de l'énergie stérique de l'analyse conformationnelle du butane, ou la surface de potentiel d'une molécule simple.

A l'épreuve C de l'agrégation de chimie 1994, lors d'un problème sur la réactivité comparée d'aldéhydes, quelques questions portaient sur l'analyse d'un tableau de résultats des différents termes d'une énergie de contrainte en fonction d'un angle dièdre. Le problème s'intitulait « Étude théorique de la structure et de la réactivité des composés carbonyles ». Il s'agissait de comparer la réactivité du méthanal et de l'éthanal vis-à-vis d'un ion hydrure, par la méthode de Hückel. A la fin du problème, se posait la question de la stabilité de l'éthanal et de l'énol correspondant sous plusieurs conformations. Chaque terme de l'énergie de contrainte était défini et un tableau de valeurs des différents termes en fonction d'un angle dièdre établi. Quelques questions simples à propos de la barrière d'énergie de la rotation furent posées. Des questions de ce type existent dans le *Journal of Chemical Education* [12, 25].

Utiliser des calculs de structures (comme ceux décrits précédemment) permet de raisonner sur les modèles explicatifs de la structure en chimie organique, et sur ses limites. Pédagogiquement, la manipulation de ces structures et de leurs énergies, l'obligation de se poser la question de la validité de la comparaison permettent aussi de préciser des notions importantes de stéréochimie [26]. Deux énantiomères auront forcément la même énergie. Deux diastéréoisomères seront comparables mais peuvent avoir (et généralement ont) des énergies différentes. Deux régioisomères ne seront pas comparables puisqu'ils n'auront pas les mêmes paramètres de torsion.

La mécanique moléculaire en TP

Lors de travaux pratiques, on peut avoir l'ambition de faire utiliser le logiciel de modélisation moléculaire directement

aux élèves. Il s'ajoute facilement aux TP utilisant les modèles moléculaires. Dans ma classe, j'utilise les modèles moléculaires dans trois TP différents :

– Structures VSEPR. On peut affiner le modèle de Gillespie en calculant l'énergie de contrainte et la géométrie de quelques molécules : on peut mettre en évidence l'effet parapluie de l'ammoniac, déterminer la stabilité de carbocations, ou de structures bipyramidales...

– Analyse conformationnelle. L'utilisation de la mécanique moléculaire permet de réaliser des études d'analyse conformationnelle plus ambitieuses : structure des lipides [10], tracés de surfaces de potentiel [12], diagrammes de Ramachandran de dipeptides [1]...

– Stéréochimie. D'après la définition de l'énergie de contrainte, deux énantiomères auront la même énergie alors que deux diastéréoisomères auront deux énergies comparables mais différentes. On peut donc comparer les stabilités respectives de stéréoisomères [26].

On peut aussi utiliser la mécanique moléculaire dans un TP de chimie organique (ou inorganique) pour discuter de la stabilité respective de deux produits [15] ou de deux intermédiaires réactionnels possibles [22].

En classes préparatoires, un projet plus ambitieux peut éventuellement faire l'objet d'un TIPE.

La mécanique moléculaire en préparation à l'agrégation (ou au Capes)

Certains logiciels de modélisation moléculaire sont depuis peu disponibles pour les candidats lors de l'oral de l'agrégation de chimie. Toutes les applications que nous venons d'évoquer (et bien d'autres... en particulier, en utilisant les aspects quantiques de la modélisation moléculaire) peuvent agrémenter de nombreux leçons ou montages. De nouvelles idées d'utilisation sont publiées à une fréquence toujours plus grande, particulièrement dans le *Journal of Chemical Education*. Les étudiants qui préparent l'agrégation sont ceux qui disposent du plus de liberté et d'initiative pour développer des applications pédagogiques. La modélisation moléculaire est un outil particulièrement pratique mis à leur disposition. Inventer de nouvelles « expériences de modélisation moléculaire » pédagogiques... c'est aussi le rôle de ceux qui passent l'agrégation aujourd'hui, et de ceux qui les encadrent.

Remerciements

La société ChemCAD, le Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, le département de chimie de l'École Normale Supérieure de Cachan, Josette Fournier (université d'Angers), Marie Terrien (université de Pau), Céline Couot (lycée Janson de Sailly) et Jean-Michel Lefour (École polytechnique), ont tous contribué, de manière directe ou indirecte, à la réalisation de cet article. D'autre part, cet article a pour origine un stage de la Mission académique de Formation professionnelle de l'Éducation nationale (académie de Paris) organisé par l'auteur et destiné aux enseignants de classes préparatoires. Tous les participants à ce stage ont collaboré par leurs remarques à l'amélioration de cet article.

Références

- [1] Hocquet A., Enseigner la mécanique moléculaire dans les cursus universitaires. Partie 1 : Théorie, *L'Actualité Chimique*, **1997**, 7, p. 24-33.
- [2] Boyd D., Lipkowitz K., Preface, dans *Reviews in computational chemistry*, vol. 6, Boyd, Lipkowitz Ed., VCH, New York, **1995** ; Richon A., *Mergers and alliances within computational chemistry*, Network Science, octobre **1996**, <http://www.awod.com/netsci/issues/Oct96/feature1.html>
- [3] Krieger J., New software kicks, *Chem. & Eng. News*, septembre 16, **1996**, p. 30.
- [4] Ivanciuc O., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1996**, 36, p. 919 ; Ivanciuc O., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1996**, 36, p. 612 ; Hocquet A., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1997**, 37, p. 622 ; Hocquet A., *J. Chem. Educ.*, soumis à publication.
- [5] Cox P., Molecular mechanics : illustration of its applications, *J. Chem. Ed.*, avril **1982**, 59, p. 275.
- [6] Eliel E., Wilen S., *Stereochemistry of organic compounds*, Wiley, New York, **1994**.
- [7] Lomas J., La mécanique moléculaire, une méthode non quantique pour le calcul de la structure et de l'énergie d'entités moléculaires, *L'actualité Chimique*, mai **1986**, p. 7.
- [8] Biali E., Molecular mechanics calculations of [3,3] metacyclopentane, *J. Chem. Ed.*, déc. **1990**, 67, p. 1038.
- [9] Lipkowitz K., Using the QCPE holdings in chemical education, *J. Chem. Ed.*, déc. **1984**, 61, p. 1051.
- [10] Sauer R., Steric attraction : the far side, *J. Chem. Ed.*, février **1996**, 73, p. 115.
- [11] Buss D., Fountain K., A Potential Energy Surface experiment for the undergraduate computational chemistry laboratory, *J. Chem. Ed.*, avril **1993**, 70, p. 295.
- [12] Casanova J., Computer based molecular modeling in the curriculum, *J. Chem. Ed.*, nov. **1993**, 70, p. 905.
- [13] Brooks III Co, Case, Simulations of peptide conformational dynamics and thermodynamics, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, p. 2487.
- [14] Galiatsatos V., Computational methods for modeling polymers : an introduction, dans *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 6, Boyd, Lipkowitz Ed., VCH, New York, **1995**.
- [15] Midland M., Beck J., Peters J., Rennels R., Asirwathan G., Synthesis and conformational analysis of 1,2:3,4-di-o-isopropylidene-a-D-galactopyranose, *J. Chem. Ed.*, octobre **1994**, 71, p. 897.
- [16] Balacco G., A desktop calculator for the Karplus equation, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1996**, 36, p. 885.
- [17] Bellomo J., Bush I., Sands G., An I-strain prediction via molecular modeling, *J. Chem. Ed.*, **1993**, 70, p. A122.
- [18] Comba P., Zimmer M., Inorganic molecular mechanics, *J. Chem. Ed.*, février **1996**, 73, p. 108.
- [19] Lipkowitz K., Pearl G., Robertson D., Schultz F., Computational chemistry for the inorganic curriculum, *J. Chem. Ed.*, février **1996**, 73, p. 105.
- [20] Canales C., Egan L., Zimmer M., Molecular modeling as an inorganic chemistry exercise, *J. Chem. Ed.*, janvier **1992**, 69, p. 21.
- [21] Hanks T., Hallford R., Wright G., Examining host-guest interactions with an integrated spreadsheet/molecular modeling program, *J. Chem. Ed.*, avril **1995**, 72, p. 329.
- [22] Blankespoor P., Piers J., Hydroboration of pinene to isopinocampheol, *J. Chem. Ed.*, août **1991**, 68, p. 693.
- [23] Mencarelli P., The conformational behavior of n-pentane : a molecular mechanics and molecular dynamics experiment, *J. Chem. Ed.*, juin **1995**, 72, p. 511.
- [24] Sauer R., Molecular mechanics in the undergraduate curriculum, *J. Chem. Ed.*, octobre **1991**, 68, p. 817.
- [25] Rosenfeld S., Molecular modeling as an integral part of an advanced lab course, *J. Chem. Ed.*, juin **1991**, 68, p. 489.
- [26] Jarret R., Sin N., Molecular mechanics as an organic chemistry laboratory exercise, *J. Chem. Ed.*, février **1990**, 67, p. 153.
- [27] Boyd D., Compendium of software for molecular modeling, dans *Reviews in computational chemistry*, vol. 7, Boyd, Lipkowitz Ed., VCH, New York, **1996**.
- [28] Gundertofte K., Liljefors T., Norrby P., Pettersson I., A comparison of conformational energies calculated by several molecular mechanics methods, *J. Comput. Chem.*, **1996**, 17, p. 429.



EMBALLAGE



BÂTIMENT

Elf Atochem fait évoluer la condition des hommes. Partout. Dans tout. Jour après jour, minute après minute, ses trente-cinq mille chimistes accompagnent les gestes de la vie quotidienne. Ils conçoivent l'emballage des produits et les protègent contre les agressions extérieures. Ils apportent leur savoir-faire au monde de la construction, de l'habitat et de la maison individuelle. Ils allègent les véhicules et préfigurent les transports de demain. Ils purifient l'eau, enrobent les

Notre avenir nous regarde

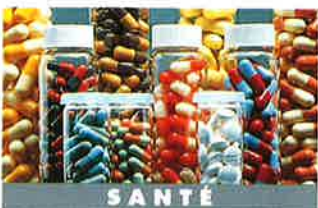
médicaments et rendent l'hygiène et la santé accessibles à tous. Ils donnent à chacun les moyens de se dépasser dans tous les sports et offrent aux enfants de nouvelles générations de jouets. Ils apprivoisent les sols et protègent les récoltes pour que la nature donne à tous le meilleur d'elle même.

Sur ces marchés de l'emballage, du bâtiment, des transports, de la santé, des loisirs, de l'agriculture et sur bien d'autres encore, Elf Atochem relève le défi permanent de l'innovation : c'est l'un des grands défis du monde.

Pour Elf Atochem, c'est un engagement.



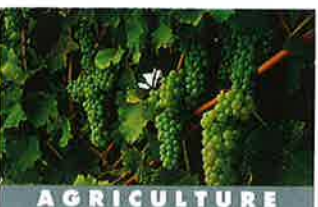
TRANSPORTS



SANTÉ



LOISIRS

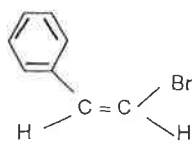


AGRICULTURE

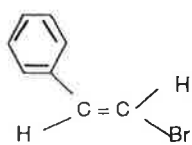
elf atochem
ATO

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS

Ce composé peut exister sous deux formes stéréo-isomères :



Isomère Z



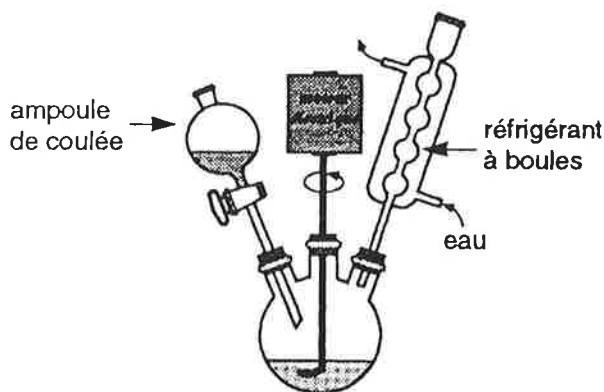
Isomère E

III.2 - Mode opératoire de la première étape

Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule de coulée, on introduit 20 g d'acide cinnamique et 150 cm³ de CCl₄ ; on porte à l'ébullition.

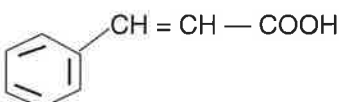
III.2.1 - Faire un schéma du montage.

R :



(au lieu du moteur électrique, on pourrait utiliser un barreau aimanté et un agitateur magnétique mais, dans ce cas, le barreau tournerait de plus en plus difficilement en raison de la précipitation de l'acide).

L'acide cinnamique a pour formule semi-développée :

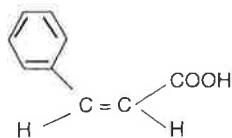


III.2.2 - Quelles sont les fonctions de la chimie organique que vous reconnaissez ?

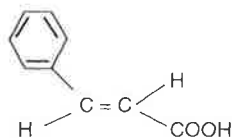
R : COOH : fonction acide carboxylique

Note : la double liaison carbone-carbone éthylénique et le noyau aromatique ne sont pas stricto sensu des fonctions chimiques.

III.2.3 - L'acide cinnamique possède deux stéréo-isomères. Représentez-les en les nommant.



Isomère Z



Isomère E

Sous agitation efficace, on ajoute lentement 21 g de dibrome dilué dans 30 cm³ de tétrachlorométhane CCl₄.

III.2.4 - Quel est l'état physique du dibrome ? Pourquoi utilise-t-on le tétrachlorométhane comme solvant du dibrome ?

R : Le dibrome est liquide à la température ambiante.

CCl₄ ne peut pas donner de réaction avec le dibrome (composé saturé). De plus, la solubilité du dibrome dans CCl₄ est beaucoup plus grande que dans l'eau ; la solubilité dans l'eau est insuffisante pour conduire à un résultat. On pourrait aussi utiliser l'acide éthanoïque comme solvant du dibrome.

Lorsqu'un tiers du dibrome a été ajouté, l'acide dibromocinnamique commence à précipiter. L'addition du dibrome terminée, poursuivre le chauffage et l'agitation au moins trente minutes.

III.2.5 - Expliquez la réaction chimique mise en jeu entre le dibrome et l'acide cinnamique. Quelle fonction de la chimie organique permet-elle de caractériser ?

R : Dans la formule développée de l'acide cinnamique, il y a une double liaison carbone-carbone (insaturation). Cette dernière peut fixer une mole de dibrome pour donner un dérivé dibromé vicinal.

Cette réaction permet de diagnostiquer la présence d'une double liaison carbone-carbone.

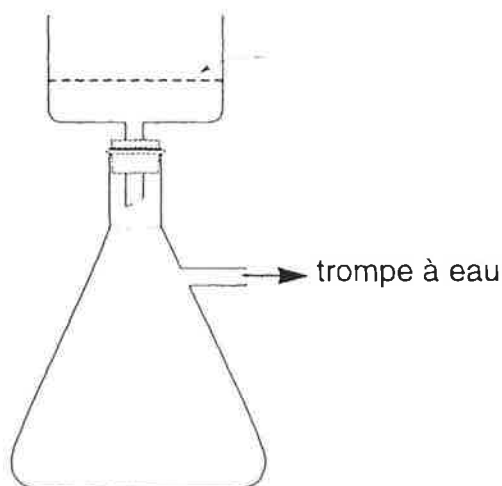
Après refroidissement, on filtre sur Büchner. Le précipité est lavé avec CCl₄ puis séché.

III.2.6 - Pourquoi lave-t-on le précipité ?

R : On lave le précipité avec CCl₄ afin d'éliminer les traces de dibrome qui l'imprègnent.

III.2.7 - Faire le schéma du dispositif de filtration.

R :



III.3 - Mode opératoire de la deuxième étape

Utiliser 20 g d'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque. Dans un ballon tricol équipé d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant, on introduit 20 g d'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque et une solution de 5 g de Na₂CO₃ dans 40 cm³ d'eau.

III.3.1 - Préciser la verrerie utilisée pour la préparation de la solution.

R : Volume mesuré à l'éprouvette graduée (une grande précision n'est pas nécessaire).

On chauffe lentement le contenu du ballon jusqu'à 80 °C. A la fin du dégagement de dioxyde de carbone, on ajoute 6 g de Na₂CO₃ dans 20 cm³ d'eau. On chauffe 15 minutes à 80 °C.

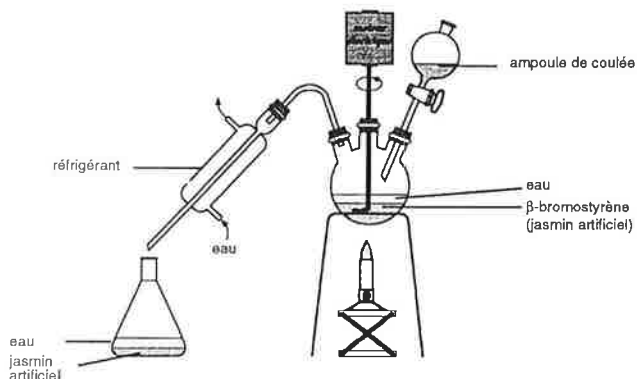
III.3.2 - Imaginer un dispositif expérimental permettant

de mettre en évidence le dégagement de dioxyde de carbone.

R : On fait barboter le gaz qui se dégage dans un flacon de garde contenant une solution d'eau de chaux.

CO₂ donne CaCO₃ insoluble qui trouble l'eau de chaux.

Le dégagement de CO₂ se poursuivant, le précipité se redissout : Ca (HCO₃)₂ est plus soluble dans l'eau que CaCO₃.



Réaliser la solution de 6 g de Na₂CO₃ dans 20 cm³ d'eau. On opère ensuite une hydrodistillation (ou entraînement à la vapeur d'eau). Cette opération permet de distiller un produit organique à haute température d'ébullition, à une température inférieure à la température d'ébullition de l'eau, soit 100 °C à la pression atmosphérique (101 325 Pa).

On ajoute environ 40 cm³ d'eau dans le ballon et on utilise le montage ci-contre.

On obtient une grande flaque jaune très odorante : c'est le jasmin artificiel.

III.3.3 - Comparer la densité du jasmin artificiel obtenu à celle de l'eau.

R : Le jasmin artificiel est plus dense que l'eau (densité par rapport à l'eau à 20 °C : 1,42).

IV - Résultats

Acide dibromocinnamique

masse m = 40,1 g

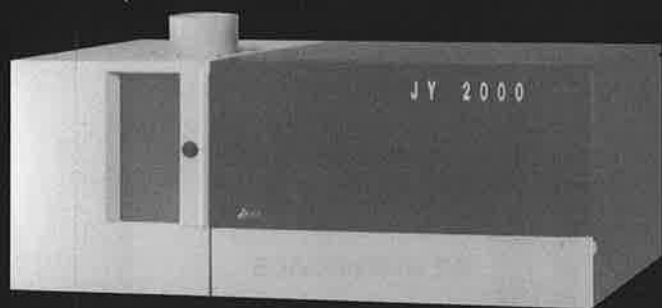
rendement : 96 %

Jasmin artificiel :

masse m = 6,5 g

rendement : 54 %

Le Spectro-analyseur ICP : JY 2000 de Jobin Yvon



• Jobin Yvon a créé l'ICP Séquentiel en 1976.

A ce jour, avec 2000 ICP séquentiels opérationnels dans le monde, Jobin Yvon est probablement le n°1 mondial de cette technique. Nos principaux marchés sont : les USA, le Japon, la Corée du sud, l'Allemagne et bien sur la France.

• En France, un service Après-Vente régionalisé, constitué de 15 spécialistes est à votre disposition pour vous conseiller, vous dépanner et faire évoluer votre appareil. Nos appareils étant construits en France il n'y a pas de risque d'attente de pièces en provenance de l'étranger.

• A Longjumeau, une équipe d'Analystes se tient à votre disposition pour former votre personnel et vous apporter l'assistance technique et analytique dont vous auriez besoin.

• Dans sa version Ultrace le JY 2000 est un appareil séquentiel rapide, particulièrement destiné à l'analyse des traces. Appareil de paillasse de faible encombrement, il est simple à mettre en œuvre et dispose d'un logiciel très convivial. Associé à l'Image navigator, il apporte un PLUS indispensable à la traçabilité des analyses.

16-18, Rue du Canal
91165 Longjumeau Cedex (France)

Contactez-nous au :

Tél. : (01) 64 54 13 24

Fax : (01) 69 09 90 88



EN AVANCE POUR LONGTEMPS

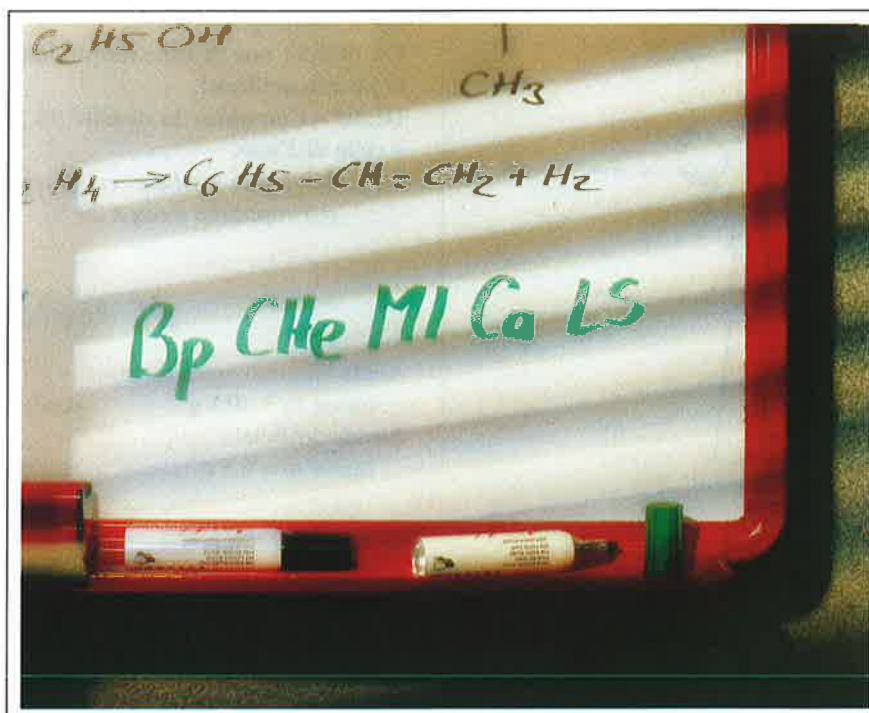
Pourquoi ne pas acheter français
alors que Jobin Yvon produit
les meilleurs Spectromètres et
offre le service le plus performant !

Veillez m'envoyer régulièrement des informations sur vos Spectromètres d'émission

Nom : Téléphone :

Société :

Je vous joins ma carte de visite



Pour obtenir le meilleur coefficient de réussite, certaines formules sont plus efficaces que d'autres.

Le choix d'une entreprise conditionne tout plan de carrière.

Avec BP Chemicals, vous poussez la porte du monde en rejoignant la filiale d'un groupe international dont les ambitions n'ont pas d'autres frontières... que les vôtres. Vous travaillerez en partenariat actif sur des projets communs où vous serez confiés recherches, fabrications, études, développements...

Du recrutement aux produits, mais aussi en matière d'Hygiène, de Sécurité et d'Environnement, au-delà d'un état d'esprit, c'est toute la culture de BP Chemicals qui tend vers cet objectif essentiel : la Qualité Totale.

Pour réaliser ces ambitions, BP Chemicals recherche des ingénieurs chimistes et généralistes, spécialistes en génie chimique, des ingénieurs commerciaux qui soient à l'image des produits du groupe : performants.

BP CHEMICALS S.N.C.
Tour Neptune
92086 PARIS LA DEFENSE CEDEX



BP CHEMICALS

Situation socio-économique des ingénieurs des grandes écoles de chimie et de génie chimique en 1996

Renée Sertin*, Jean-Claude Champossin*

Summary :

This paper accounts for a survey, by the French National Union for Chemical Engineers, concerning the position of the French chemical and chemical engineering engineers in terms of employment, career, activity, remuneration, satisfaction... and concludes that, despite persisting difficulties in terms of employment for the youngest, the situation is stabilizing.

Mots clefs : *Situation professionnelle, activité dominante, position hiérarchique, type d'entreprise, secteur économique de l'entreprise, satisfactions et préoccupations, salaires.*

Key-words : *Employment, activity, career, type of business of the employers, economical sectors, concerns and satisfactions, remuneration.*

Faisant suite à l'enquête sur la situation des ingénieurs menée par le CNISF** en 1993, une nouvelle étude a été réalisée en 1996.

A partir de 141.000 questionnaires envoyés par 87 associations à leurs adhérents, 20 588 questionnaires valables ont pu être analysés avec l'INSEE et le Laboratoire d'économie et de sociologie du travail (LEST) d'Aix-en-Provence. L'ensemble a fait l'objet d'un numéro spécial de l'ID, daté de janvier 1997.

Présentation de l'enquête chimie

L'interprétation des résultats a été réalisée par l'UNAFIC, à partir de tableaux extraits de l'enquête CNISF concernant l'ensemble des ingénieurs chimistes, ce qui représente 1 474 questionnaires, un nombre en net recul par rapport à 1993 (tableau I).

L'étude ne fait pas de différence entre hommes et femmes. On notera cependant que parmi les diplômés délivrés en 1995, la représentation féminine est de 35 % contre 23 % pour l'ensemble des écoles d'ingénieurs.

* Union Nationale des Associations Françaises d'Ingénieurs Chimistes (UNAFIC), 28, rue Saint-Dominique, 75005 Paris. Tél. : 01.40.36.04.08.

** Conseil des Ingénieurs et Scientifiques de France (CNISF), 7, rue Lamenaïs, 75008 Paris. Tél. : 01.44.15.66.88.

Tableau I - Associations membres de l'UNAFIC.

École	Ville	Année de Fondation	Diplômés en 1995	Anciens vivants	Réponses à l'enquête
ESCIL	Lyon	1883	80	4 499	133
ITECH	Lyon	1899	71	2 286	
ENSIC	Nancy	1887	109	2 572	190
ENSCMu	Mulhouse	1822	59	987	51
EEHEIC	Strasbourg	1919	72	1 972	224
ENSCT	Toulouse	1907	76	2 139	98
ENSCL	Lille	1894	79	1 870	56
ICPI	Lyon	1919	150	2 581	193
ENSCPB	Bordeaux	1891	65	1 300	
ENSCM	Montpellier	1908	93	1 720	
ENSCCF	Clermont-Ferrand	1908	74	1 322	
INSA/CFI	Rouen	1918	65	1 241	
ENSCR	Rennes	1919	72	1 398	121
ESCOM	Paris-Cergy	1957	69	670	
ENSCP	Paris	1896	73	2 720	408
ENSSPICAM	Marseille	1917	61	1 435	
ENSIGC	Toulouse	1949	77	1 220	
Totaux			1345	31 932	1 474

Fiche signalétique des ingénieurs chimistes

Situation professionnelle

La première question est celle de l'emploi. La figure 1 illustre la situation au moment de l'enquête.

La comparaison avec l'enquête de 1993 (tableau II) montre une stabilité du nombre des demandeurs d'emploi des ingénieurs en activité (temps complet + temps partiel) et des ingénieurs en cours d'étude et formation complémentaire. La situation n'a pas empiré mais le retour à l'emploi ne se manifeste pas si ce n'est une sensible diminution des temps partiels au bénéfice des temps complets. Les nombreuses préretraites font augmenter le pourcentage des inactifs.

Activité dominante dans l'entreprise

La figure 2 résume les activités dominantes des ingénieurs chimistes en 1996.

Le tableau IIIa donne la comparaison avec les enquêtes antérieures et avec l'ensemble des ingénieurs français du CNISF. On constate une stabilité dans le temps. Par rapport au CNISF, les ingénieurs chimistes sont nettement plus présents dans la « recherche » et « l'enseignement », avec par contre un déficit dans les activités « direction & activités polyvalentes » et « informatique ».

Dans la répartition par âges (tableau IIIb) l'activité « recherche », dominante en début de carrière (59 %) diminue ensuite tandis qu'augmente « l'activité direction & activités polyvalentes ». L'intérêt pour l'informatique semble encore se tasser tandis que l'enseignement reste stable. Les activités « technico-commercial, ventes, achats » (15 %) sont du même niveau que la « production, qualité », et si l'on additionne les activités « administration, gestion, informatique, affaires sociales » (7 %), les activités professionnelles non techniques dépassent de beaucoup le travail en « production, qualité », ce qui illustre la variété des carrières offertes aux ingénieurs chimistes.

Place des ingénieurs chimistes dans les secteurs économiques

Le passage dans l'enquête CNISF de la codification APE à la codification

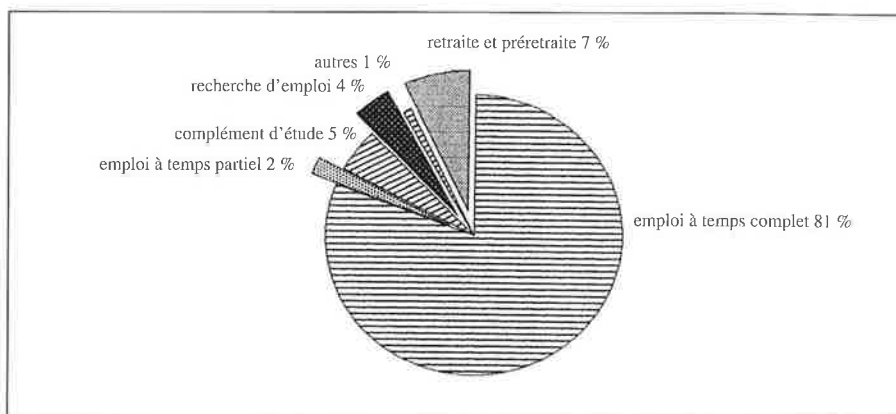


Figure 1 - Répartition des ingénieurs chimistes selon leur situation professionnelle en 1996.

Tableau II - Évolution de la situation professionnelle (de débutants à 65 ans, exprimée en %).

Situation professionnelle	1996	1993	1990	1987	1984
Emploi temps complet	81	78	84	86	98
Emploi temps partiel	2	5	1	1	1
Complément d'études	5	5	1	2	0,2
Recherche d'emploi*	4	4	3	2	
Autres	1	2			
Retraite & préretraite	7	6	11	8	0,3

* En 1996, le taux de recherche d'emploi passe à 10 % pour les ingénieurs de moins de 29 ans.

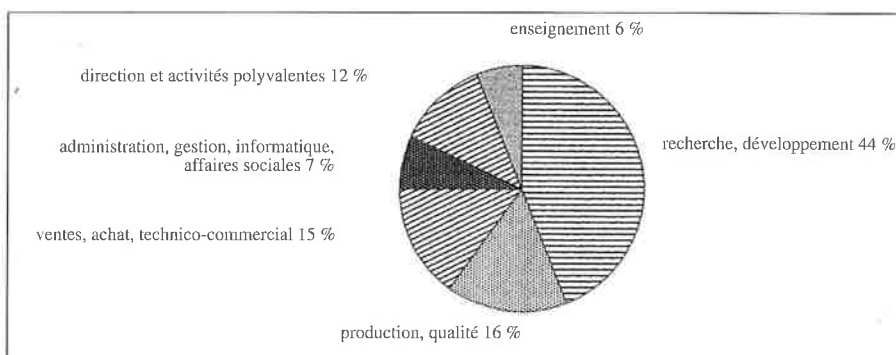


Figure 2 - Activités dominantes des ingénieurs chimistes en 1996.

Tableau IIIa - Activité dominante (de débutants à 65 ans), comparaison avec les enquêtes antérieures (exprimée en %).

Activité	CNISF 1996	UNAFIC 1996	UNAFIC 1993	UNAFIC 1990	UNAFIC 1987
Recherche, développement	32	44	44	45	45
Production, qualité	17	16	17	14	15
Technico-commercial	10	10	8	11	11
Ventes, achats	5	5	5	4	4
Administration, gestion	4	3	3	6	6
Informatique	12	3	5	4	4
Affaires sociales	1	1	1	2	2
Direction & activités polyvalentes	16	12	13	8	8
Enseignement	3	6	4	6	5

NAF modifie le découpage de certains secteurs économiques (regroupement de la chimie de base et de la parachimie, éclatement de la section bureau d'étude, modification des sections construction mécanique, électronique...), ce qui rend inadaptée la comparaison avec les années précédentes. Par contre, la comparaison avec l'ensemble des ingénieurs CNISF reste pertinente. Outre la présence massive dans l'industrie chimique, les ingénieurs chimistes se distinguent en plus dans l'enseignement, la recherche et en moins dans le domaine des services (tableau IV).

Position hiérarchique

Pour la position hiérarchique dans l'entreprise (tableaux Va et Vb), le tableau Va par tranche d'âge montre l'accès aux fonctions de responsabilité avec l'expérience : la position « chef de service » culmine à 40-49 ans et diminue ensuite au profit des positions « direction » qui s'épanouissent pour les 50-60 ans.

Le tableau Vb présente la comparaison avec le CNISF et les analyses UNAFIC précédentes. En 1996, les ingénieurs chimistes sont proportionnellement moins nombreux dans les postes de direction que l'ensemble des ingénieurs, ce qui s'explique par une moindre présence dans les petites et moyennes entreprises (voir tableau Vlb) et une participation plus importante dans le domaine recherche, développement (voir tableau IIIa). La comparaison historique avec les résultats UNAFIC montre un tassement des opportunités de carrière, ce qui s'explique par la conjoncture économique morose (pas de croissance et compression de personnel).

La position hiérarchique des ingénieurs chimistes de 30 à 65 ans (figure 3a) met en évidence la montée en responsabilité des ingénieurs confirmés avec des résultats voisins de ceux de l'ensemble des ingénieurs de la même tranche d'âge (figure 3b).

Les entreprises

Les ingénieurs chimistes (tableaux VIa, VIb) sont moins présents dans les entreprises personnelles et davantage dans les grandes entreprises, correspondant probablement au fait que les métiers

Tableau IIIb - Activité dominante par tranche d'âge (exprimée en %).

Activité	Total	< 29	30-34	35-39	40-44	45-49	50-54	55-59	60-65
Recherche, développement	44	59	52	42	35	36	33	36	37
Production, qualité	16	16	15	24	20	16	12	8	7
Technico-commercial	10	12	13	12	11	5	8	1	11
Ventes, achats	5	3	3	2	5	8	8	10	4
Administration, gestion	3	2	1		4	4	5	5	4
Informatique	3	1	5	6	4	3	2	3	
Affaires sociales	1		2		1	1	5		4
Direction & activités polyvalentes	12	2	5	8	19	21	20	27	22
Enseignement	6	5	4	6	1	6	7	10	11

Tableau IV - Répartition par secteurs économiques (exprimée en %).

Secteurs économiques	UNAFIC	CNISF
Industrie chimique	38	5
Enseignement, recherche	15	8
Activités de service	7	17
Minerais, métallurgie, matériaux de construction, verre	7	6
Constructions métalliques, matériel de transport	4	15
Matériel électrique, électronique, informatique	1	10
Énergie : pétrole, charbon, électricité	7	7
Papier, carton, caoutchouc, matières plastiques	6	3
Autres	15	29

Tableau Va - Position hiérarchique par tranches d'âge (exprimée en %).

Position	< 29	30-34	35-39	40-45	45-49	50-54	55-59	60-65
Direction (1)		2	11	27	31	41	43	34
Chef de service (2)	5	20	34	48	42	35	24	30
Ingénieur	87	73	50	22	20	18	19	23
Professeur - autres	8	5	5	3	7	6	14	13

(1) Chef d'entreprise, ingénieur indépendant, président directeur général, directeur général.
(2) Secrétaire général, ingénieur en chef, chef de service.

Tableau Vb - Position hiérarchique (de débutant à 65 ans), comparaison avec les enquêtes UNAFIC antérieures (exprimée en %).

Position	CNISF 1996	UNAFIC 1996	UNAFIC 1993	UNAFIC 1990	UNAFIC 1987
Direction (1)	24	18	22	26	21
Chef de Service (2)	28	26	27	28	31
Ingénieur	45	49	46	40	40
Professeur - autres	3	7	5	6	8

(1) Chef d'entreprise, ingénieur indépendant, président directeur général, directeur général.
(2) Secrétaire général, ingénieur en chef, chef de service.

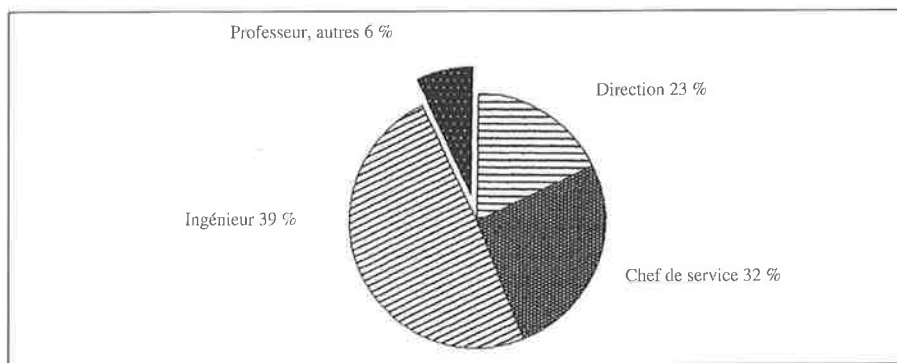


Figure 3a - Position hiérarchique des ingénieurs chimistes de 30 à 65 ans.

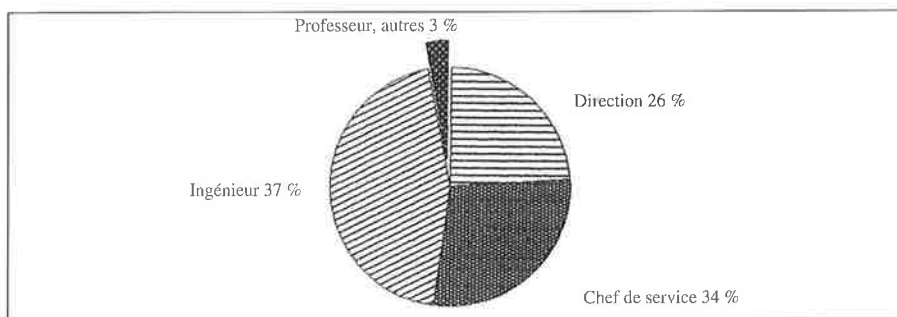


Figure 3b - Position hiérarchique des ingénieurs toutes catégories de 30 à 65 ans.

Tableau VIa - Nature des entreprises employant des ingénieurs (exprimée en %).

Nature entreprise	UNAFIC	CNISF
Secteur privé	75	68
Secteur nationalisé	8	13
État, collectivités	15	13
Personnelle	2	6

Tableau VIb - Taille des entreprises employant des ingénieurs (exprimée en %).

Taille entreprise	UNAFIC	CNISF
> 5000	43	37
1000 à 4999	20	19
200 à 999	16	20
< 200	21	24

de la chimie demandent des moyens importants.

Pour le nombre d'employeurs (tableau VIc), les ingénieurs chimistes font preuve d'une grande stabilité. Cependant, les chiffres UNAFIC se rapprochent de ceux de l'ensemble des ingénieurs si l'on ne retient que les tranches de 30 à 65 ans (un seul employeur 38 %, deux employeurs 28 %, plus de deux 34 %).

Les ingénieurs restent très concentrés dans la région parisienne et s'expatrient peu (tableau VI d).

Tableau VIc - Stabilité des ingénieurs chimistes (exprimée en %).

Nombre d'employeurs	UNAFIC	CNISF
1 employeur	47	35
2 employeurs	27	25
3 employeurs et plus	26	40

Tableau VI d - Localisation des ingénieurs chimistes (exprimée en %).

Lieu géographique	UNAFIC	CNISF
Région parisienne	38	42
Reste de la France	54	52
DOM/TOM, étranger	8	6

Langues étrangères

Le rythme d'utilisation des langues étrangères confirme l'internationalisation des activités : 70 % des ingénieurs chimistes utilisent d'une façon permanente ou fréquente une langue étrangère. L'anglais est toujours la langue dominante, 91 % des actifs

Tableau VII - Utilisation des langues étrangères par les ingénieurs chimistes (exprimée en %).

Langues étrangères	UNAFIC 96	UNAFIC 93	CNISF 96
Utilisation permanente	26	22	19
Utilisation fréquente	44	43	37
Utilisation occasionnelle	30	35	44

l'emploi, viennent ensuite l'allemand 30 % et l'espagnol 8 %. Les valeurs de la fréquence d'utilisation augmentent depuis 1993 (tableau VII).

Satisfactions et préoccupations

A la question « êtes-vous satisfaits ou plutôt satisfaits de votre situation professionnelle », la réponse moyenne est positive à 85 % pour les ingénieurs chimistes (83 % pour le CNISF), elle dépasse 90 % pour les plus de 60 ans. Les perspectives d'évolution (obtention d'un poste à responsabilité supérieure, perspective de carrière) restent une préoccupation importante (35 % des réponses pour l'UNAFIC et 33 % pour le CNISF), mais les valeurs de stabilité (sécurité de l'emploi, conditions de travail, intérêt du poste occupé) prennent le dessus (47 % pour l'UNAFIC et 46 % pour le CNISF) reflétant bien les préoccupations de notre époque.

Traitement des ingénieurs pour 1995

Salaires des ingénieurs chimistes

Les rémunérations prises en compte sont les traitements bruts perçus en 1995 avec, le cas échéant, les avantages en nature ou autres. Le tableau VIIIa donne des chiffres moyens ; ces chiffres doivent être considérés avec une certaine prudence : les rémunérations peuvent être très dispersées, tous n'ont pas répondu à la question sur les salaires ; enfin pour les populations peu nombreuses, des cas particuliers peuvent modifier fortement les moyennes.

Tableau VIIIa - Traitements bruts moyens en francs par an.

Traitements	1995	1992	variation %
UNAFIC	383 200	343 000	11,7
CNISF	402 700	367 000	9,5

Le traitement brut moyen UNAFIC est passé de 343 000 francs en 1992 à 383 200 en 1995, soit une hausse de 11,7 % en 3 ans, sensiblement supérieure à l'inflation (coefficient 1,08). Pour l'ensemble des ingénieurs, cette hausse est de 9,5 %, soit un peu plus que l'inflation.

Relation avec la position hiérarchique

A position égale (tableau VIIIb), les traitements des ingénieurs chimistes sont analogues à ceux de l'ensemble des ingénieurs français. Cependant, la moyenne générale s'élève à 383 200 francs en 1995, contre 402 700 francs pour l'ensemble du CNISF. Ce décalage peut être attribué à plusieurs causes : accès moindre aux postes de direction, proportion plus élevée de femmes ingénieurs chimistes lesquelles subissent encore une différence de salaire avec leurs collègues masculins.

Tableau VIIIb - Traitements bruts moyens en francs par an par position hiérarchique.

Position hiérarchique	UNAFIC	CNISF
Président, PDG	1 043 600	801 600
Directeur	617 600	637 800
Chef de service	409 500	393 600
Ingénieur	270 400	285 100

NB : La moyenne président, PDG, UNAFIC ne repose que sur 40 réponses.

Relation avec activité dominante

Le tableau VIIIc donne, pour deux tranches d'âge : 30-34 et 45-49, les traitements par activité dans l'entreprise. Les traitements moyens globaux ont en effet peu de signification puisque les effectifs changent avec l'évolution des activités en cours de carrière.

La progression entre ces deux tranches écartées de 15 ans est de l'ordre de 50 à 60 %, ce qui reflète l'augmentation des traitements avec l'expérience. La progression est plus rapide pour les activités de direction qui impliquent des promotions ; elle est moindre pour l'enseignement.

Relation avec les grands secteurs économiques

Ces secteurs économiques regroupent 73 % des réponses. L'énergie - essentiellement l'industrie pétrolière -

Tableau VIIIc - Traitement brut pour deux tranches d'âge en francs par an.

Activité	30-34 ans	45-49 ans
Recherche, développement	267 800	387 000
Production, qualité	282 300	431 500
Technico-commercial, ventes, achats	298 700	513 600
Administration, gestion, informatique, affaires sociales	263 100	527 800
Direction & activités polyvalentes	402 800	991 300
Enseignement	179 000	337 700
Moyenne générale	277 000	547 600

Tableau VIII d - Traitements bruts moyens en francs par an, par secteurs économiques.

Secteurs économiques	
Énergie : pétrole, charbon, électricité	460 100
Minerais, métallurgie, matériaux de construction, verre	460 000
Industrie chimique	410 700
Papier, carton, caoutchouc, matières plastiques	373 900
Enseignement, recherche	286 000

est en tête, à égalité avec minerais, métallurgie, matériaux de construction, verre ; la chimie, comme dans l'enquête précédente, est en troisième position (tableau VIII d).

Conclusion

Cette 12e enquête socio-économique 1996 est toujours marquée par le problème de l'emploi et particulièrement de l'insertion des jeunes ingénieurs. Depuis la 10e enquête de 1990, l'industrie chimique, débouché naturel mais non exclusif des écoles de chimie, a réduit ses effectifs et donc son potentiel de recrutement. Au manque d'ingénieurs a succédé la pléthore et les jeunes devront de plus en plus se tourner vers d'autres activités pour entamer la carrière à laquelle ils peuvent légitimement aspirer.

L'enquête confirme que l'ingénieur chimiste formé dans nos écoles est un expert de la recherche et de l'innovation : sa connaissance de la matière est irremplaçable dans bien des secteurs. Les chiffres montrent que l'ingénieur chimiste exerce des fonctions de recherche bien en dehors de la chimie.

Devant cette situation, les écoles de la Fédération Gay-Lussac, qui rassemble les 17 grandes écoles de chimie françaises, ont stabilisé leurs effectifs. Les contacts avec le monde industriel

se multiplient à travers contrats de recherche, stages en France et à l'étranger, échanges d'étudiants. Tout en restant des généralistes de la chimie, elles affichent des spécialités dans des secteurs découlant de leur histoire et de leur implantation géographique. Réparties sur tout le pays, elles constituent sur le plan régional des pôles de recherche et d'innovation précieux pour l'animation et la régénération de l'espace économique national.

Au-delà de ces considérations qui étaient déjà valables en 1993, formulons le vœu que les années qui viennent voient une reprise des opportunités d'emploi, générée :

- par un retour de la croissance dans les secteurs traditionnels - dont nous savons déjà qu'ils ne seront plus créateurs massifs d'emploi du fait de la recherche de productivité nécessitée par la concurrence internationale,

- et surtout par l'apparition de nouveaux métiers - orientés vers les services qui devraient prendre le relais de l'industrie - mettant en œuvre des nouvelles technologies nécessitant le haut niveau de qualification de nos ingénieurs chimistes.

Référence

- 12^e enquête socio-économique, revue ID, janvier 1997, n° 33, CNISF (7, rue Lamenaïs, 75008 Paris) (200 francs).

Industrie

RECHERCHE ET INNOVATION : 2 500 PME PARTENAIRES EN EUROPE FINANÇÉES PAR LA COMMISSION EUROPÉENNE

L'ANRT-Europe (Association Nationale de la Recherche Technique) a publié, dans la *Lettre Européenne du Progrès Technique* (n° 124), le dernier bilan de la procédure de stimulation technologique.

Depuis son lancement, début 1995, la procédure de stimulation technologique des PME/PMI qui finance des projets en deux étapes a retenu, respectivement, 670 demandes de primes exploratoires impliquant 1 493 PME (dont 75 % de moins de 50 salariés) et 144 propositions finales regroupant 1 003 PME (soit une moyenne de 7 entreprises par projet).

Spécifiques aux PME/PMI, les mesures de stimulation technologique offrent l'avantage de faire bénéficier des entreprises

de plusieurs États membres de travaux menés pour leur compte par un laboratoire choisi en commun. Les projets sélectionnés - près d'un dossier sur deux - sont financés à 50 % par la Commission pour un coût d'environ 2,5 millions de francs et une durée de deux ans.

Elles sont aussi un premier pas vers les programmes de recherche communautaire auxquels elles s'intègrent ; en premier lieu, Brite-Euram (technologies industrielles et des matériaux) qui a suscité 85 % des propositions de recherche coopérative. Les secteurs d'élection sont l'ingénierie mécanique et le traitement des matériaux. Viennent ensuite le bâtiment, l'instrumentation et l'automobile.

Les Français pilotent 18,9 % des projets derrière le Royaume-Uni (28 %), devant l'Allemagne (13,2 %) et les Pays-Bas (10,5 %). En nombre de PME, la France arrive en troisième position (12,1 % de l'ensemble) derrière le Royaume-Uni (21,4 %) et l'Allemagne (13,5 %).

La procédure, sous son

financement actuel, se maintiendra jusqu'en avril 1998, date probable de la dernière évaluation.

• ANRT, 101, av. Raymond Poincaré, 75116 Paris.
Tél. : 01.44.17.36.36.
Fax : 01.45.01.85.29.

ACIDE ACRYLIQUE : UN PROJET D'ASSOCIATION D'ELF ATOCHEM

Elf Atochem et Nippon Shokubaï ont annoncé leur intention de constituer une association à 50/50 pour construire une unité d'acide acrylique de 120.000 tonnes/an aux États-Unis, dont la production sera destinée aux marchés américain et mondial.

Chaque partenaire sera responsable de la commercialisation de sa part de production.

L'acide acrylique est utilisé :
- dans les superabsorbants, secteur dans lequel Nippon Shokubaï dispose d'une position importante aux États-Unis,
- dans les esters acryliques, où Elf Atochem dispose de positions commerciales et

d'usages captifs pour ses additifs plastiques aux États-Unis.

Elf Atochem construira, sur le même site et pour son propre compte, une unité d'acrylate de butyle.

Le nouvel ensemble industriel se situera sur le Golfe du Mexique. L'investissement total est estimé à 200 millions de dollars (y compris l'unité d'acrylate de butyle).

La production d'acrylate de butyle devrait démarrer en 1999, celle d'acide acrylique fin 2000.

Elf Atochem dispose déjà d'une unité de production d'acide acrylique de 240 000 tonnes/an à Carling (France), qui utilise la technologie Nippon Shokubaï.

Nippon Shokubaï possède une unité de production d'acide acrylique de 220.000 tonnes à Himeji (Japon) et participe à hauteur de 50 % à la construction d'une unité de 60 000 tonnes/an en Indonésie.

• 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.



ROBERTET

MATIERES PREMIERES ET COMPOSITIONS POUR LA PARFUMERIE

ARÔMES ALIMENTAIRES

BP 100 F-06333 GRASSE CEDEX - TEL 04 93 40 33 66 - FAX 04 93 70 68 09

APPAREILS

UN PRÉLEVEUR MODULAIRE POUR L'EAU ET LES EFFLUENTS

La société Montec SA présente le préleveur modulaire 1024 à poste fixe pour des prélèvements d'eaux asservis au temps, au débit et à un événement. C'est un appareil idéal pour le contrôle permanent du traitement des eaux chargées, des effluents industriels, des fleuves et des égouts.

Cinq méthodes différentes de prélèvement sont possible, à savoir par pompe à vide avec volume de prélèvement fixe ou variable, par pompe péristaltique, par pompe de circulation avec aiguillage de prélèvement ou encore par pompe de circulation avec vanne céramique coulissante pour des liquides agressifs ou fortement chargés, comme par exemple dans les tanneries.

Le préleveur est programmé au moyen du logiciel contrôlé par menu. L'appareil est résistant aux intempéries. En outre, il peut être livré avec un code de sécurité empêchant toute falsification.

- Montec, 47, chemin du Vieux-Chêne, Zirst 4102, 38941 Meylan Cedex. Tél. : 04.76.61.62.90. Fax : 04.76.61.62.99.

UNE ALARME DE NIVEAU À ULTRASONS UNIVERSELLE

Le dernier né de la gamme Echotel de Magnetrol International est une alarme de niveau à ultrasons compacte pour la détection de niveau haut ou bas destinée à une grande variété de liquides, y compris les liquides visqueux.

Le nouveau 915 P de construction robuste offre tous les avantages liés aux ultrasons : détection précise et fiable, pas de pièce en mouvement, facile à installer, pas d'étalonnage, autocontrôlé.

L'appareil fonctionne avec un cristal émetteur et un récepteur. Les ultrasons sont transmis au travers de l'encoche du capteur. Lorsque l'air est présent dans l'encoche, les ultrasons sont atténués. Lorsque le capteur est immergé, les ultrasons se propagent au travers de l'encoche, le signal reçu commande le relais.

Le 915 P a été conçu pour fonctionner à une température maximale de 150 °C et une pression maximale de 103 bar dans de nombreux liquides tels que eau, solvants, hydrocarbures, liquides visqueux, crèmes et lotions, produits chimiques, acides, etc.

- Magnetrol, 11, rue Albert Einstein, 77420 Champs sur Marne. Tél. : 01.64.68.58.28. Fax : 01.64.68.58.27.

UN NOUVEL ANALYSEUR DE MÉTAUX LOURDS EN LIGNE

Le HMA-10 de VerdEco Technologie (Israël) est un appareil conçu pour répondre aux normes de plus en plus sévères de contrôle de la pollution des eaux. Il permet la détermination simultanée de plusieurs métaux lourds en un temps très court. L'analyse de 5 éléments demande 5 à 7 minutes.

Dix métaux lourds peuvent être sélectionnés : plomb, cuivre, nickel, cadmium, chrome, étain, zinc, arsenic, fer et uranium.

Le HMA-10 est basé sur une technique voltamétrique à balayage rapide utilisant une électrode à goutte de mercure. Ce système à goutte de mercure est hermétique, évitant ainsi toute fuite à l'extérieur de l'analyseur.

De plus, le mercure est sous une forme non ionique pour ne pas contaminer l'échantillon.

Domaines concernés : l'environnement, la chimie, la pétrochimie, la métallurgie-sidérurgie, la peinture, l'électronique, etc.

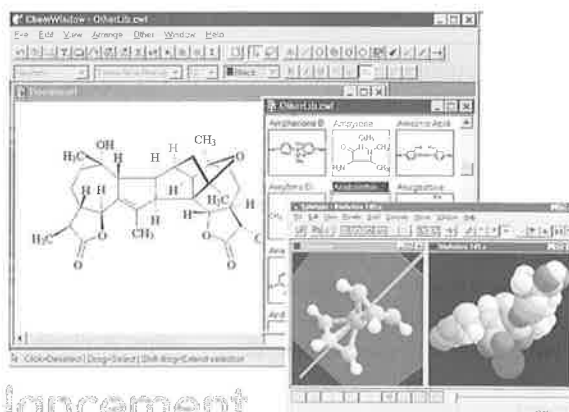
publication
l'efficacité
brillante
des présentations
de vos recherches
modèles

ChemWindow 5

Suite 5

2 Solutions logicielles

version française, prix de lancement



SOFTSHELL — MICROPOLIS, BELLE AUREILLE 05000 GAP
TÉL. 04 9253 7983 — FAX. 04 9253 6139
MÉL. softshell_europe@bio-rad.com — <http://www.softshell.com>

BIO-RAD

- RMP, Division physico-chimie, 32, rue Delizy, 93694 Pantin Cedex. Tél. : 01.48.10.39.30. Fax : 01.48.10.08.03.

UN SYSTÈME MODULAIRE DE CHROMATOGRAPHIE PRÉPARATIVE HAUTE PRESSION

Le système Hipersep 300 est un appareil de chromatographie liquide préparative haute performance complètement modulaire permettant des séparations par chromatographie en mode d'élution isocratique et par gradient.

Le système est composé de quatre modules :

- un module colonne constitué d'une colonne à compression axiale en acier inoxydable (60 bar de pression de service) et d'un système hydraulique de compression,
- un module de pompage, de collecte et de détection,
- un module de stockage et d'évaporation des solvants,
- un module de contrôle.

Une version CIP (cleaning in place) est également disponible pour les procédés aux normes GMP (good manufacturing procedures) nécessitant un nettoyage en place des installations.

Un système biocompatible est également disponible dans lequel les parties en contact avec les produits sont en titane ou hastelloy et PTFE, PP...

L'Hipersep 300 est utilisé en production, et permet des productivités typiques de 5-15

kg/jour avec un débit maximal d'éluant de 500 L/h.

Le système de contrôle est validable selon les recommandations de la FDA (Food and Drug Administration).

- Novasep, 15, rue du Bois de la Champelle, BP 50, Parc technologique de Brabois, 54502 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex. Tél. : 03.83.44.72.50. Fax : 03.83.44.72.49.

UN NOUVEL ÉQUIPEMENT POUR LA CHROMATOGRAPHIE PRÉPARATIVE

Le Licosep-Lab est un système de chromatographie en lit mobile simulé (LMS) à l'échelle du laboratoire. C'est un outil de séparation binaire très économique fonctionnant en continu.

Équipé de 4 à 12 colonnes identiques en verre ou en acier inoxydable, de 26 mm ou 48 mm de diamètre interne, le système possède également 5 pompes haute pression très performantes, ayant une pression de travail maximale de 400 bar (6 300 psi) à 200 mL/min.

Le logiciel de contrôle permet un fonctionnement en continu en GMP (good manufacturing procedures) dans des conditions de sécurité maximales pour l'opérateur et le produit.

Une unité de stockage des solvants implantable en zone anti-déflagrante (ADF) et deux évaporateurs rotatifs automatiques sont disponibles en option, pour un recyclage automatique et en toute sécurité de l'éluant et la récupération du produit.

Le Licosep-Lab peut également être utilisé

pour des productions de l'ordre du g au kg/jour de produits purifiés.

- Novasep, 15, rue du Bois-de-la-Champelle, BP 50, Parc technologique de Brabois, 54502 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex. Tél. : 03.83.44.72.50. Fax : 03.83.44.72.49.

UNE NOUVELLE UNITÉ POUR LA CHROMATOGRAPHIE PRÉPARATIVE AVEC FLUIDE SUPERCRITIQUE

Un nouveau système de chromatographie préparative avec fluides supercritiques (CPFS) à l'échelle du laboratoire est proposé par Prochrom. SuperC 20 est un système semi-automatique ou automatique, conçu pour la purification ou l'ultrapurification de molécules avec des quantités limitées ou sans solvant organique toxique. Ses applications comprennent : composés chiraux, molécules actives pour la pharmacie, produits naturels, acides gras et dérivés, stéroïdes, triglycérides, etc.

Dans sa version antidéflagrante SuperC 20 peut utiliser toutes les phases mobiles usuellement utilisées en CFS analytique (CO₂, CFC, hydrocarbures légers...), avec des conditions opératoires de 10-35 Mpa (100-350 bar) et jusqu'à 90 °C.

- Prochrom, BP 9, 5, rue Jacques Monod, 54250 Champigneulle. Tél. : 03.83.31.22.44. Fax : 03.83.31.20.51.

PRODUITS

DES MASQUES DE PROTECTION CONFORTABLES

Les masques jetables 1080 et 1082 d'AOSafety sont conçus pour des usages divers dans des environnements où des particules de poussières et de fibres peuvent nuire à la santé des employés. Ils s'ajustent et s'enlèvent très facilement, sont particulièrement confortables. Dotés de brides résistantes et souples, ces deux modèles comportent une doublure douce, un pince-nez réglable avec une garniture intérieure en mousse pour un parfait ajustage ; leur coquille extérieure renforcée et résistante à l'humidité en garantissant la longévité.

Le masque 1080, qui protège contre les particules, satisfait aux exigences de la norme EN149 pour garantir une protection contre les aérosols solides et à base d'eau ; il

peut également être utilisé avec des concentrations de contaminants quatre fois supérieures à la limite d'exposition professionnelle.

Le masque 1082 est également conforme à la norme EN149 et idéal pour des industries et usages très variés dont soudure de métal, meulage, textiles, agrochimie et manipulation des grains. Il protège en outre contre les particules peu toxiques ou irritantes telles que poussières de chrome, cobalt, silice, poussières de plomb, calcium et grès, et conviendra lui aussi dans le cas de concentrations de contaminants dix fois supérieures à la limite d'exposition professionnelle.

- EAR, Mme V. Lemée, 1, Burospace, 91571 Bièvres Cedex. Tél. : 01.69.85.54.39. Fax : 01.69.85.54.36.

DE NOUVELLES RÉSINES D'ADHÉRENCE

- Hüls (Allemagne) propose un co-liant pour les peintures en phase solvant. La nouvelle résine d'adhérence EP 2325, grâce à sa large compatibilité et à son fort pouvoir de dissolution, peut entrer en combinaison avec les liants les plus divers et augmente ainsi l'adhérence même sur fonds critiques.

La résine EP 2325 est une résine polyester spéciale mi-dure à bonne, voire très bonne compatibilité avec les résines alkydes, les polyacrylates, les copolymères CV, les copolymères vinyltoluol et la nitrocellulose. Elle améliore non seulement l'adhérence inter-couches mais également l'adhérence sur des supports comme le métal et les polyoléfines, les substrats non polaires comme les polyoléfines.

Cette résine est soluble dans les agents aromatiques, les esters et les cétones, les éthers de glycol et les esters de glycoléther. Outre les solvants habituellement utilisés, elle peut être coupée avec les alyphatiques.

– Hüls propose également, pour les systèmes de revêtement contenant des solvants, la résine d'adhérence EP 2240 qui peut s'employer comme additif dans les revêtements d'emballages alimentaires.

En tant que co-liant, elle améliore l'adhérence et la cohésion entre les différentes couches des revêtements à base de multiples agents liants comme par exemple les résines époxy, les polyesters saturés et les résines cétoniques.

- Hüls France, Mme Bratières, 49-51, quai De-Dion-Bouton, 92815 Puteaux Cedex. Tél. : 01.49.06.51.09. Fax : 01.47.73.99.44.

UNE HUILE SOLUBLE RECYCLABLE

L'huile Eterna 2000 est recyclable par ultrafiltration. Elle est garantie sans chlore, sans soufre, sans bore, sans nitrite et sans métalloïde.

En rectification, elle résout totalement les problèmes de moussage, y compris en eau douce, en présence de filtration hydrocyclonique, avec haute pression et fort débit, ou en usinage très grande vitesse. Eterna 2000 assure une décantation immédiate des particules. Après emploi, elle ne nécessite, ni essuyage des pièces lors des contrôles métrologiques, ni dégraissage.

Cette huile est recommandée pour toute opération classique ou sévère de décolletage, tournage, alésage, fraisage, perçage, filetage, taraudage, rodage, affûtage.

- MMCC, ZI La Massane, 13210 Saint-Rémy de Provence. Tél. : 04.90.92.74.70. Fax : 04.90.92.32.32.

DES LUBRIFIANTS SOLIDES EXEMPTS DE CFC

DuPont a poursuivi le développement de ses lubrifiants du type fluorotéromère de PTFE, commercialisés jusqu'ici sous la marque Vydax et éprouvés dans de multiples applications, et propose désormais sous le nom de Krytox une série de lubrifiants solides exempts de CFC. Ce nouveau produit, plus compatible avec l'environnement, présente une meilleure adhérence au substrat. Outre sa fonction de base de lubrifiant, il peut également s'utiliser, par exemple, pour le tréfilage ou la fabrication de disjoncteurs différentiels. Sous forme de dispersion, le nouveau produit sert notamment d'agent de démoulage dans la transformation du caout-

chouc et des matières plastiques ainsi que dans la métallurgie des poudres et pour la fabrication d'étiquettes adhésives, de revêtements et de laminés.

Les séries de produits Krytox DF et Krytox 2000 se composent de particules blanches et cireuses de fluorotéromère de PTFE, dispersées dans un solvant (tel que l'alcool isopropylique) ou dans l'eau. Les fluorotéromères sont des substances fortement fluorées présentant un faible poids moléculaire. La base du lubrifiant est le PTFE (polytétrafluoréthylène), qui présente un coefficient de frottement particulièrement faible, et donc un haut pouvoir lubrifiant ainsi que d'excellentes propriétés anti-adhésion. Malgré sa surface anti-adhérente le produit s'accroche bien au substrat sur lequel il est appliqué, surtout si cela s'effectue par fusion.

- IKV Tribologie, J.-P. Borde, BP 31, 26260 Saint-Donat. Tél. : 04.75.45.28.06. Fax : 04.75.45.28.09.

UN CAOUTCHOUC PHOSPHORESCENT ET RÉSISTANT AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

La société Beele Engineering (Pays-Bas) a mis au point et commercialisé un nouveau type de caoutchouc phosphorescent et résistant aux températures élevées.

Ce caoutchouc Yfestos est fabriqué à partir de composés de silicone de qualité supérieure, auxquels est ajouté un pigment sous forme d'oxyde d'aluminium, de strontiane, d'oxyde de calcium, d'oxyde d'europium et/ou d'oxyde de bore. D'un point de vue toxicologique, le pigment est inoffensif et ne renferme aucun composant radio-actif.

Des considérations d'ordre esthétique ont imposé au caoutchouc Yfestos un aspect quasi-transparent. Cette transparence est obtenue par adjonction d'une modeste quantité de pigment à haut rendement lumineux.

Pour obtenir les effets phosphorescents, on utilisait autrefois communément du sulfure de zinc enrichi de cuivre. L'inconvénient de cette matière est que l'émission lumineuse est limitée au niveau de l'intensité que de la durée.

De par l'adjonction du nouveau type de pigment, les produits Yfestos présentent l'avantage suivant. L'intensité de l'émission lumineuse (d'un ton bleu-vert) et la durée nécessaire pour atteindre le seuil inférieur de 0,3 mcd/m² (le centuple du seuil de visibilité) sont dix fois plus élevées que celles des pigments existants.

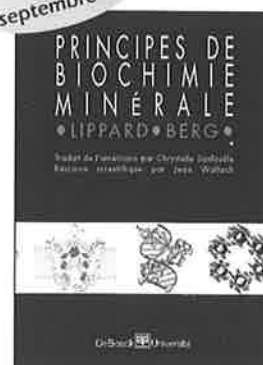
- Beunkdijk, 11, 7122 NZ Aalten, Pays-Bas. Tél. : +31 (543) 461673. Fax : +31 (543) 461786.



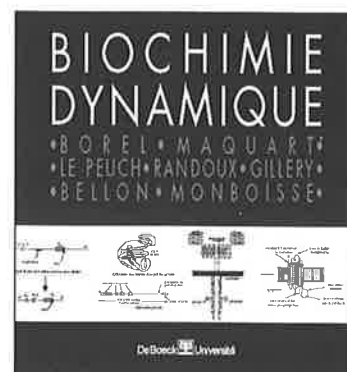
De Boeck
Université

171, Rue de Rennes • F-75006 PARIS
39, Rue des Minimes • B-1000 BRUXELLES

Parution
septembre 97



Parution
octobre 97



en vente chez votre libraire habituel ou,
à défaut, chez notre distributeur :

ÉDITION BELIN
8, Rue Férou • 75278 Paris Cedex 06
Tél. (0)1 46 34 21 42 • Fax (0)1 43 25 18 29

Faisons-nous entendre davantage

Dans votre dernier éditorial de *L'Actualité Chimique* (juin 1997), vous invitez les chimistes à proposer des moyens de montrer la chimie au public. C'est évidemment une bonne idée, et c'est pour cette raison que, lors des Journées « Chimie et Société » du CNRS, à Biarritz, j'avais réclamé un front uni des chimistes pour aider les (rares) journalistes qui voulaient présenter des sujets de chimie. Naturellement, front uni signifie non seulement force de réponse, mais aussi force de proposition : combien de communiqués de presse la SFC envoie-t-elle à l'AFP par mois ?

[...] Les chimistes disent assez que la chimie est partout : ils doivent le démontrer, en conservant l'idée que nous voulons tous, sous une forme ou une autre, du panem et des circences. Ces derniers peuvent être triviaux, mais

ils peuvent aussi être élevés.

Comment faire, en pratique ? [...] Ma façon de faire n'est pas originale : elle était déjà pratiquée par Michael Faraday (pensons à ses Christmas Lectures, ou à des Friday evening discourses). J'ai tendance à changer la question en : quelles sont les expériences démonstratives qui montrent que la chimie est amusante et comment institutionnaliser leur présentation ?

D'autre part, je constate que les Club jeunes de la SFC sont souvent actifs : confier à ces jeunes chimistes le soin de montrer les beautés de leur discipline, c'est aussi former des sociétaires actifs et engagés pour demain. Comment pourraient-ils sortir de leurs laboratoires ? Par exemple en utilisant les journées de la Fête de la science pour faire de la chimie dans les écoles, ou bien, plus couramment, en animant des clubs de culture en liaison avec les municipalités (les gens de Strasbourg sont actifs, de ce point

de vue ; j'espère que ce ne sont peut-être pas les seuls).

Hervé This

Rapport Rudolf

Guy Ourisson, vice président de l'Académie des sciences, nous fait parvenir le communiqué suivant : Les membres de la section de chimie de l'Académie des sciences ont reçu un document intitulé « Rapport Rudolf », accompagné d'une lettre dont l'anonymat était expliqué par la « chasse aux sorcières » en cours contre les historiens révisionnistes. Par la suite, *Le Monde* signalait que la diffusion et la mise en vente de ce document étaient interdites en France.

Cet ouvrage mêle des données scientifiques indiscutables, mais sans aucun rapport avec le sujet, à un délire morbide prétendant démontrer que les chambres à gaz d'Auschwitz n'ont pu être utilisées que pour l'élimination des poux apportés dans leurs vête-

ments par les déportés d'Europe centrale. Nous n'aurions pas prêté grande attention à ce document, s'il n'y était dit que le rapport avait été envoyé à tous les professeurs de chimie minérale des universités allemandes et n'avait « pas suscité la moindre critique ». Notre silence aurait donc à coup sûr pu être interprété comme une approbation.

Nous tenons donc simplement à dire que cet ouvrage est un exemple remarquable de perversion de la science : la reproduction de la courbe de dissociation de l'acide cyanhydrique, les analyses minutieuses de restes de cyanure dans les plâtres des chambres à gaz, le renvoi à plusieurs dizaines de publications scientifiques incontestables mais détournées de leur objet, tout cela n'est intéressant que sur le plan de la psychopathologie, mais est évidemment très dangereux par l'apparence de sérieux qui en résulte.

Les membres de la section de chimie de l'Académie des sciences

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..... 1 050 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

Contribuer



buer

**Contribuer aux progrès de la santé,
notre raison d'être et de faire autorité dans nos spécialités.**

Système nerveux central, cardiologie, urologie et gastro-entérologie sont les grands métiers de Synthélabo, ceux où son expérience et son expertise sont reconnues à l'échelle internationale.

Et ce savoir faire, qui a déterminé la réussite de notre implantation en Europe, aux USA et au Japon, rend tout aussi déterminante notre progression scientifique.

**Contribuer aux progrès de la recherche,
notre engagement dans la mise au point des médicaments qui font la différence.**

La qualité de notre recherche tient à la multiplicité de nos cultures et à leurs interactions. 1700 collaborateurs représentent 23 nationalités et c'est dans cette situation d'échanges constants que notre laboratoire puise ses forces d'anticipation avec une évolution dynamique de la recherche. L'introduction récente de nouvelles approches et de nouvelles technologies (Génomique, Chimie combinatoire, détermination de la structure des protéines et Criblage à haute capacité) permet de continuer cette évolution incessante.

**Contribuer à l'ouverture du champ de la connaissance,
une exigence qui nous tient à cœur.**

Partager nos savoirs, soutenir la recherche, favoriser les rencontres entre chercheurs, médecins et spécialistes de la santé, c'est aussi notre manière de contribuer aux progrès de la connaissance.

Synthélabo développe donc une large activité de formation en organisant des séminaires, en éditant des revues et des livres, aide les jeunes chercheurs en leur attribuant des bourses et soutient d'importants programmes de recherche en épidémiologie.



Synthélabo

PC SPARTAN

plus

CONSTRUIT

molécules organiques
polypeptides
états de transition

plus molécules inorganiques
et organométalliques

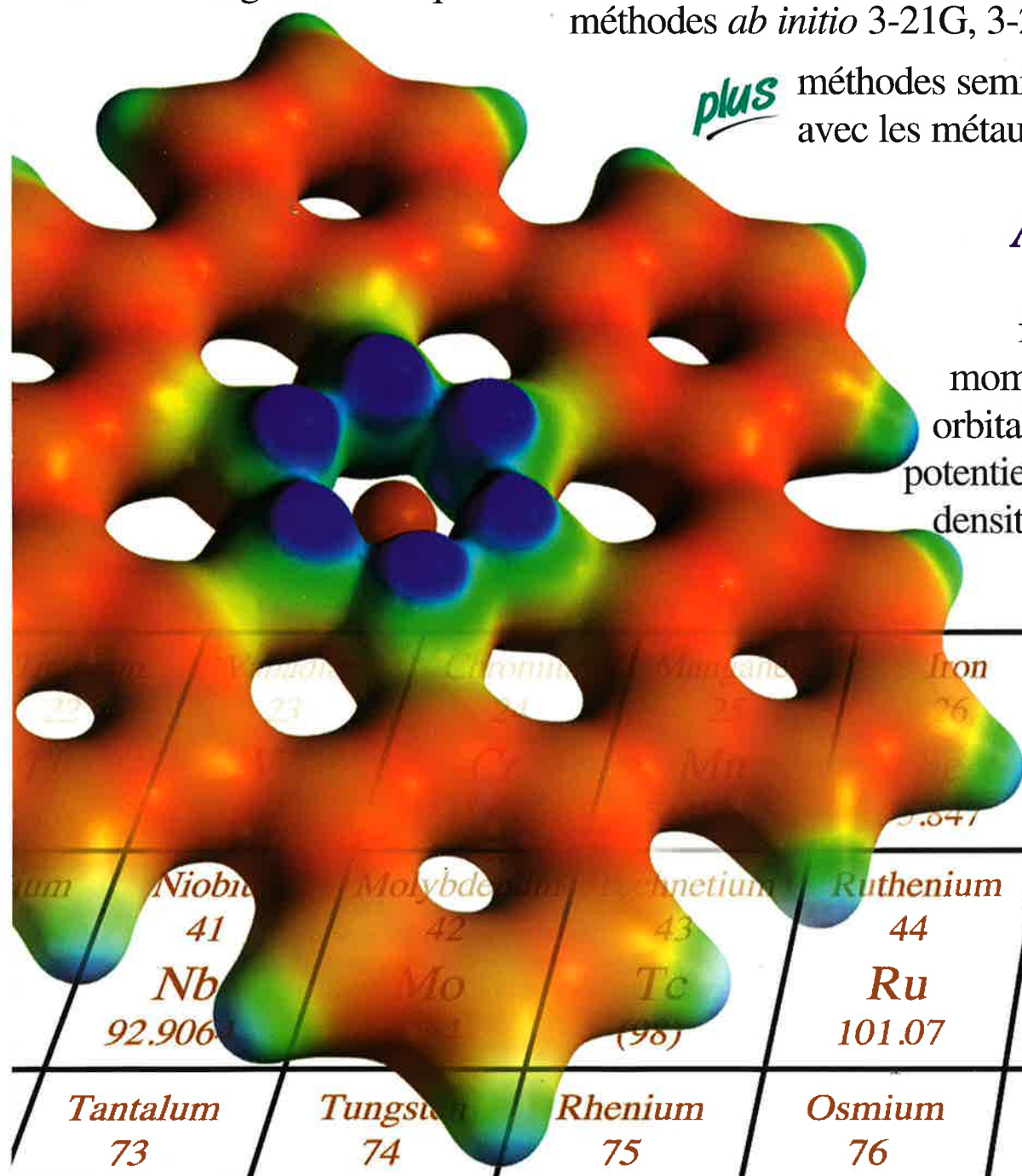
CALCULE

mécanique moléculaire SYBYL
méthodes semi empiriques AM1, AM1-SM2
méthodes *ab initio* 3-21G, 3-21G(*) et 6-31G*

plus méthodes semi empiriques PM3
avec les métaux de transitions

AFFICHE

énergies
fréquences
moments dipolaires
orbitales moléculaires
potentiels électrostatiques
densités électroniques
charges



				Iron 26 55.847	Cobalt 27 58.9332	
	Niobium 41 92.906	Molybdenum 42 95.94	Technetium 43 (98)	Ruthenium 44 101.07	Rhodium 45 102.9055	Pd
Tantalum 73	Tungsten 74	Rhenium 75	Osmium 76	Iridium 77	Pl	



Wavefunction, Inc. • <http://www.wavefun.com>

Distribués en France par

ChemCAD • 1, place de l'étoile • 67210 Obernai

email: info@chemcad.com • Tél: 03 88 95 68 52 • Fax: 03 88 95 07 92

Windows 95/NT™
uniquement