

# l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

Mensuel

Avril  
1999

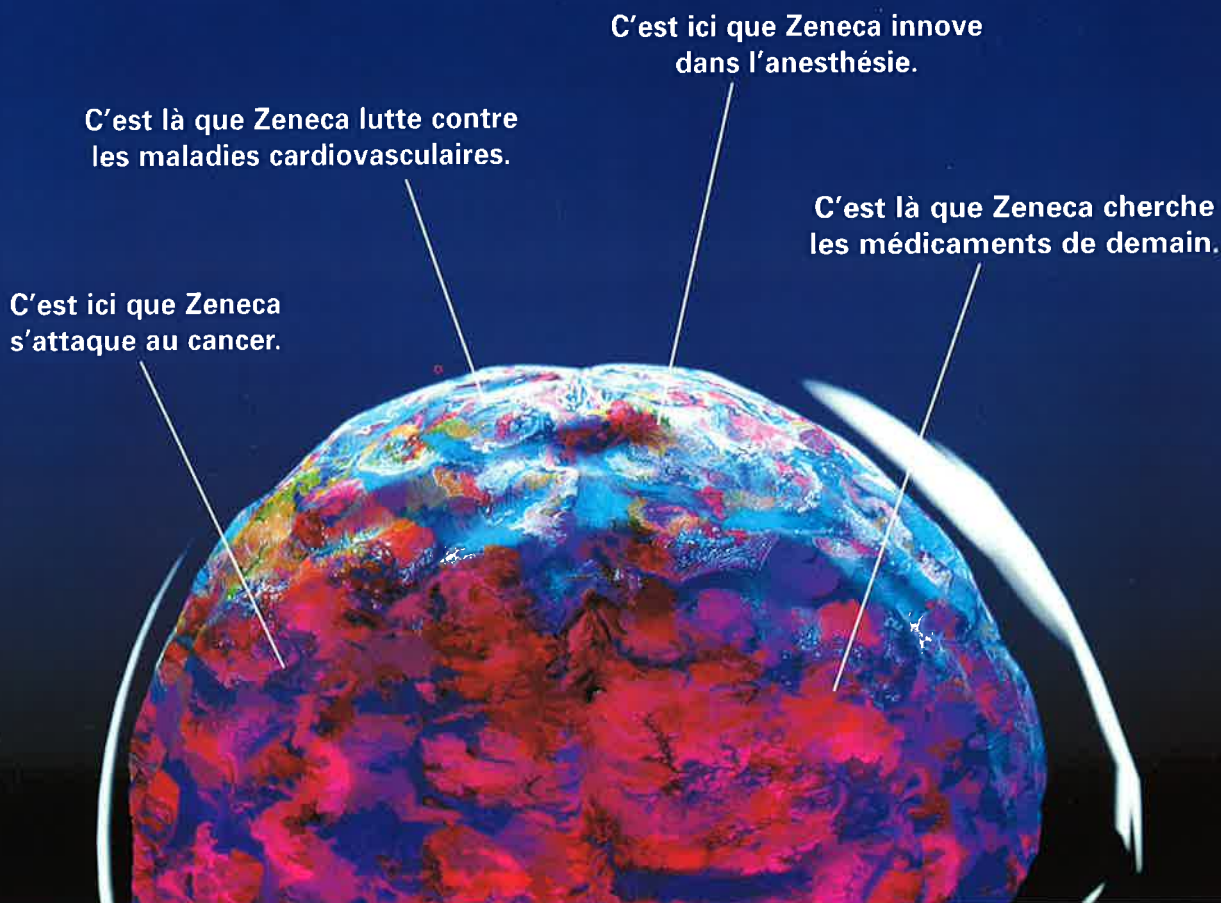
n° 4



- Nouveaux matériaux magnétiques
- Formulation des mousses
- Un producteur de colles : National Starch

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE





ZENECA Pharma - 1, rue des Chauffeurs B.P. 127 - 95022 Cergy/Codex ■ [www.zeneca.fr](http://www.zeneca.fr)

C'EST ENTRE L'HÉMISPHERE NORD ET L'HÉMISPHERE SUD QUE ZENECA EXPLORÉ, DÉCOUVRE DE NOUVELLES POSSIBILITÉS POUR PROTÉGER LA VIE. EN PRÈS DE SOIXANTE ANS, LA DIVISION PHARMACEUTIQUE D'ICI, DEVENUE ZENECA DEPUIS LA SÉPARATION DES ACTIVITÉS CHIMIE ET BIOSCIENCES D'ICI LE 1<sup>ER</sup> JUIN 1993, A MIS À LA DISPOSITION DES MÉDECINS ET DES PATIENTS DES MOLÉCULES QUI ONT FAIT PROGRESSER LA THÉRAPEUTIQUE : EN CARDIOLOGIE, LE BÉTA-BLOQUANT LE PLUS PRESCRIT AU MONDE ; EN CANCÉROLOGIE, UN ANTIESTROGÈNE UTILISÉ POUR LE TRAITEMENT DU CANCER DU SEIN ; EN ANESTHÉSIE, LE MÉDICAMENT QUI A CONTRIBUÉ À MODIFIER L'ANESTHÉSIE PAR VOIE INTRA-VEINEUSE. EN FRANCE, ZENECA PHARMA PARTICIPE PLEINEMENT À CET EFFORT, NOTAMMENT GRÂCE À SON CENTRE DE RECHERCHES DE REIMS ET À SON DÉPARTEMENT DÉVELOPPEMENT ET RECHERCHE CLINIQUE. C'EST DANS LA TÊTE DES TROIS MILLE QUATRE CENTS CHERCHEURS DE LA DIVISION PHARMACEUTIQUE DU GROUPE ZENECA QUE S'IMAGINENT DE NOUVELLES SOLUTIONS POUR AMÉLIORER LA VIE DE CHACUN, LA VIE DE TOUS.

# ZENECA

Pharma

L'INTELLIGENCE AU SERVICE DE LA VIE.

# SOMMAIRE



**L'Actualité Chimique**  
Revue de la 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

**Bureau de la Société Française de Chimie**

- Président : P. Desmarescaux,
- Vice-présidents : J.-P. Genet, F. Mathey,
- Secrétaire général : J.-C. Brunie,
- Trésorier : B. Pierrelle,
- Délégué du président : I. Tkatchenko.

## ÉDITORIAL

- Le gai savoir, par B. Sillion ..... 2

## RECHERCHE

- Les manganites à magnétorésistance colossale. Des matériaux potentiels pour capteurs magnétiques, par B. Raveau ..... 3
- Influence de la formulation sur les mousses, par J.-L. Salager, J.M. Andérez, A. Forgiarini ..... 10

## ENSEIGNEMENT

- L'espace épistémologique et didactique de la chimie, par R. Barlet ..... 23
- La microchimie. Une voie d'accès à la chimie des métaux précieux dans l'enseignement supérieur, par N. Cheymol, R.-E. Eastes, M. Hoff ..... 34

## INDUSTRIE

- Un Savoyard colle l'Europe entière, par J.-C. Gérard ..... 39
- A propos des colles..., par J. Fournier ..... 42
- Les chambres de commerce exposent leurs trésors ...ou quelques règles d'or de l'innovation, par G. Schorsch ..... 43

## CHIMIE FRANCOPHONE

- Terminologie de la chimie physique des couches et films minces liquides ou solides et des interfaces ..... 47

## INFORMATIONS GÉNÉRALES ..... 53

## MANIFESTATIONS ..... 57

## ACTIVITÉS DE LA SFC ..... 59

## BOURSE DE L'EMPLOI ..... 63

## Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

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

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : E. Bordes (div. Cata.), J. Buendia (SCI), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire.), D. Vivien (div. Chim. solide) et un représentant des clubs de jeunes.

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

## Édition

Société Française de Chimie.

Directeur de la publication : Marc Julia, ancien président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n°0402 G 75884

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

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

## Index des annonceurs

## Tarifs 1999

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

### Particuliers/Institutions

France ..... 1 100 FF  
Étranger ..... 1 325 FF

### Étudiants\*

France ..... 420 FF  
Étranger ..... 660 FF

\* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC : service inclus dans la cotisation.

### 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 : 120 FF

© SFC, 1999 - Tous droits réservés - Dépôt légal : avril 1999

Elf ..... p. 56  
Hoechst Marion Roussel ..... lve couv.  
IMN ..... p. 33  
Innothera ..... lile de couv..

IT Concept ..... p.57  
Jobin Yvon ..... lile couv.  
Sanofi ..... p. 21  
Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes ..... p. 38

Université de Poitiers ..... p. 22  
Université P. & M. Curie ..... p. 62  
Zeneca Pharma. .... lile de couv.

## Le gai savoir

Ouf ! Nous avons eu chaud : la rue Gay-Lussac de Villeneuve d'Ascq, rebaptisée rue Newton pour ne point choquer de vertueux Anglais, a repris son nom !

Quelle chance pour les chimistes ; imaginons un instant que ce toilettage se répande.

On ne pourrait plus enseigner - sans lui donner un nouveau nom - les propriétés de la gay-Lussite, modeste carbonate de calcium hydraté par cinq molécules d'eau.

Quant à vous, collègues organiciens, pourriez-vous vous prévaloir de la méthode des orbitales frontières, qui, sans complexe, recouvre des HOMO et des LUMO ?

Et que dire des mécanismes homolytiques et autres réarrangements homosigmatropiques... ?

Et vous, amis polyméristes, pensez-vous qu'il soit possible d'étudier pudiquement des... homopolymères ?

Je n'ose, enfin, penser à l'impérieuse nécessité de revisiter la classification périodique de Mendeleev en ce qui concerne le symbole de palladium.

Mais, puisque ces questions qui auraient justifié la création d'une commission spéciale de nomenclature de l'IUPAC ne sont plus d'actualité, revenons à notre numéro d'avril.

La publication de l'article de Bernard Raveau s'inscrit dans une politique de présentation de nouveaux matériaux (métalliques, céramiques, polymères) dont les propriétés les feront émerger dans des applications futures. On pense en particulier au domaine des systèmes adaptatifs, c'est-à-dire capable de gérer des réponses adaptées aux sollicitations.

On pourra apprécier, dans l'article sur les mousses, la très grande complexité des problèmes de formulation et la nécessité de développer une méthodologie scientifique pour améliorer l'approche empirique.

Deuxième « article interview », celui de ce mois est consacré à une industrie spécialisée dans la production de colles. Nous essayerons de satisfaire la curiosité des chimistes en publiant un papier sur les grandes familles d'adhésifs et sur leur mode d'action.

Enfin, un amical salut à « ÉbulliScience », association scientifique pour les jeunes de Vaux-en-Velin, dans le droit fil des actions qui ont été présentées récemment (mars 1999) dans l'article de Nicole Leray et Marc Julia.

**Bernard Sillion**  
Rédacteur en chef

# Les manganites à magnétorésistance colossale

## Des matériaux potentiels pour capteurs magnétiques

**Bernard Raveau\*** professeur, directeur du laboratoire Crismat

**Summary :** *Colossal magnetoresistance manganites : potential materials for magnetic sensors*

*The recent discovery of colossal magnetoresistance (CMR) manganites  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) with the perovskite structure, has shown their potentiality for magnetic storage for information. The optimisation of CMR properties requires a better knowledge of the mixed valence Mn(III)/Mn(IV), and of the crystal parameters such as the size of the interpolated cations and the size mismatch between these cations. The structural relationships, especially the Jahn Teller effect, but also the existence of charge ordering phenomena play a prominent role. The doping of manganese sites with transition elements such as cobalt, nickel or chromium, opens the route for the research of new CMR properties.*

**Mots clés :** *Manganites magnétorésistives, magnétorésistance colossale, perovskites, oxydes magnétiques, stockage magnétique.*

**Key-words :** *Magnetoresistive manganites, colossal magnetoresistance, perovskites, magnetic oxides, magnetic storage.*

La découverte récente de magnétorésistances « colossales » dans les manganites  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A = Ca, Sr, Pb, Ba$ ) de structure perovskite fait apparaître leur très grand intérêt pour le stockage magnétique de l'information. L'optimisation des propriétés CMR (colossal magnétorésistance) de ces matériaux nécessite de mieux connaître le comportement de valence mixte du manganèse Mn(III)/Mn(IV), ainsi que les effets cristalochimiques tels que taille des cations en insertion et différences de taille de ces derniers. Les relations structure-propriétés, tout particulièrement l'effet Jahn-Teller mais aussi les phénomènes de mise en ordre des charges, qu'ils soient locaux ou à longue distance, jouent également un rôle important. Le dopage des sites manganèse par des éléments de transition tels que le chrome, le cobalt ou le nickel, ouvre une voie pour la recherche de nouvelles propriétés CMR.

La magnétorésistance (MR) est définie comme la variation de la résistance électrique d'un matériau lorsqu'on le soumet à un champ magnétique H. Cette dernière est définie généralement par l'équation  $MR = \Delta R/R_0 = (R_H - R_0)/R_0$  où  $R_0$  et  $R_H$  représentent les résistances à une température donnée respectivement en l'absence de champ et sous un champ magnétique H. MR peut être positive ou négative. Cet effet est connu depuis longtemps ; ainsi, par exemple, tous les métaux présentent une magnétorésistance, mais la valeur de MR est faible, c'est-à-dire voisine de quelques pour cent ; seuls les métaux ferromagnétiques ont une magnétorésistance plus élevée, ainsi pour Co et Fe, MR est voisine de 15 %.

L'intérêt des matériaux magnétorésistifs pour réaliser des capteurs de champs magnétiques est reconnu depuis longtemps. C'est, par exemple, le cas du Permalloy, alliage

contenant 80 % de nickel et 20 % de fer, dont la magnétorésistance à température ambiante est faible, voisine de 3 %, mais qui a l'avantage de présenter cette variation de résistance sous un champ magnétique très faible, voisin du champ magnétique terrestre. C'est pour cette raison que IBM a réalisé des têtes de lecture de disques magnétiques en Permalloy. On comprend donc tout l'intérêt de ce type de matériau pour le stockage magnétique de l'information [1].

Plus récemment, de très grandes magnétorésistances, appelées magnétorésistances géantes, GMR (giant magnetoresistance), ont été observées par application d'un champ magnétique à des superréseaux magnétiques. Il s'agit de couches minces de deux ou plusieurs métaux empilées de telle sorte qu'une couche ferromagnétique alterne avec une couche non magnétique ou une couche antiferromagnétique (exemple Fe, Cr) [2, 3]. De cette façon, la magnétorésistance peut être augmentée pratiquement d'un ordre de grandeur par rapport au Permalloy. A côté de ces matériaux GMR déposés sous forme de films minces, de la magnétorésis-

\* Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, 6, boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex. Tél. : 02.31.95.12.12. Fax : 02.31.91.16.00.

tance géante a été observée pour des granules ferromagnétiques dispersées dans des films de métal paramagnétique (exemple Co-Cu) [4]. L'effet GMR des matériaux granulaires, aussi bien que des superréseaux métalliques en couches minces, résulte de l'aptitude du champ magnétique à changer et à contrôler la diffusion des électrons de conduction dans les métaux, par modification des interactions électron-orbite et spin-orbite. Le champ magnétique appliqué réoriente les moments magnétiques des composants dans une direction unique, si bien qu'il en résulte une transition d'un état désordonné des moments vers un état ordonné. La magnétorésistance correspond à la résistance supplémentaire, donc à la diffusion des électrons par les moments magnétiques non alignés en l'absence de champ magnétique.

La découverte récente, dans les oxydes de manganèse de type perovskite, de magnétorésistances proches de 100 %, appelées désormais « colossales » CMR (colossal magnetoresistances) [5-7], a déclenché un nombre considérable d'investigations sur ces matériaux, aussi bien sous la forme de monocristaux, que de céramiques ou de couches minces. La grande sensibilité de ces oxydes au champ magnétique fait en effet qu'ils sont tout à fait susceptibles de permettre la réalisation de capteurs très performants non seulement pour l'enregistrement magnétique mais également dans des domaines variés tels que celui de l'automobile [8].

### L'effet CMR dans les perovskites $\text{Ln}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$

Parmi les manganites de structure perovskite de formule générale  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , avec  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$  et  $\text{Ln}$  étant un lanthanide, ceux pour lesquels  $x = 0,30$  se sont rapidement révélés susceptibles de présenter les effets magnétorésistifs les plus considérables. C'est le cas par exemple des manganites  $\text{Pr}_{0,70}\text{Ca}_{0,30-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  dont la résistance peut être diminuée de quatre à onze ordres de grandeur par application d'un champ magnétique de 6 teslas. Ainsi, par exemple, le composé correspondant à  $x = 0,05$ , qui présente une courbe de résistance  $R(T)$  caractérisée par un maximum à  $T_m = 90 \text{ K}$  (figure 1, courbe a) voit sa résistance maximale diminuée de 5 ordres de grandeur à 90 K par application

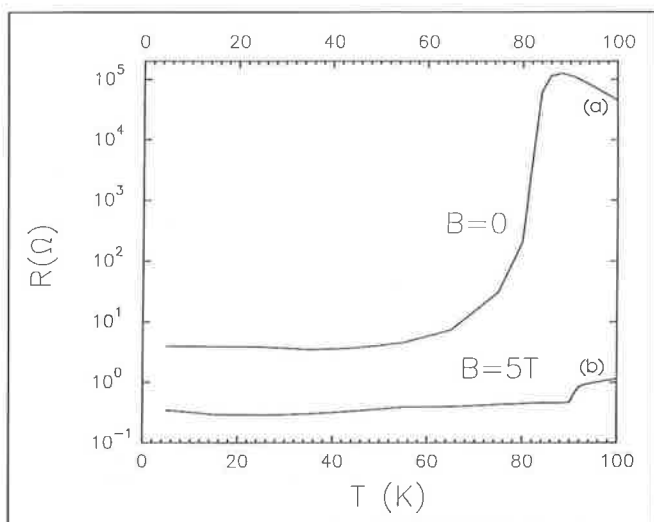


Figure 1 - Évolution de la résistance  $R$  en fonction de la température pour l'oxyde  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,05}\text{MnO}_3$  : (a)  $B = 0$  ; (b)  $B = 5 \text{ T}$ .

d'un champ magnétique de 5 T (figure 2, courbe b). Cet effet extrêmement élevé du champ magnétique conduit à une valeur de  $\text{MR} \cong 100 \%$ . Il nous paraît plus réaliste d'utiliser le rapport des résistances défini par la relation  $\text{RR} = R_0/R_H$  à une température donnée. Ainsi, on constate que  $\text{RR} = 10^5$  pour  $x = 0,054$  à 90 K, alors qu'un métal classique, même s'il est GMR, est caractérisé par une  $\text{RR}$  voisine de 1,05. Ces premiers résultats montrent que les manganites se distinguent des métaux classiques par le fait que leur magnétorésistance est négative et que les ordres de grandeur ne sont plus comparables.

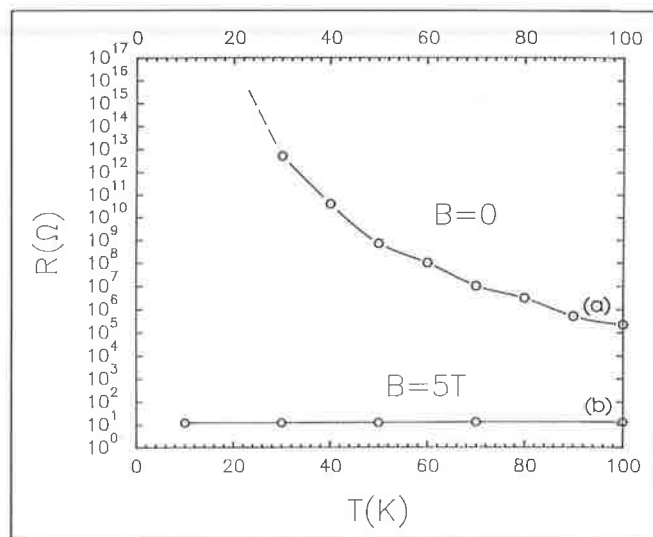


Figure 2 - Courbes  $R(T)$  pour l'oxyde  $\text{Pr}_{0,70}\text{Ca}_{0,26}\text{Sr}_{0,04}\text{MnO}_3$  : (a)  $B = 0$  ; (b)  $B = 5 \text{ T}$ .

D'une façon générale, ces oxydes présentent une courbe  $R_0(T)$  caractérisée par un maximum à une température  $T_m$  qui marque une transition isolant-métal lorsque la température diminue (figure 1, courbe a). On note que, sous champ magnétique, le maximum est considérablement aplati et déplacé vers les hautes températures (figure 1, courbe b) ; il peut même disparaître pour des champs suffisamment élevés. L'existence d'une courbe  $R_0(T)$  à maximum n'est pas indispensable à l'obtention d'un effet magnétorésistif. Un composé présentant en champ nul un comportement semi-conducteur classique peut présenter un effet CMR. C'est le cas par exemple de l'oxyde correspondant à  $x = 0,04$  (figure 2) pour lequel l'application d'un champ magnétique de 5 T diminue la résistance d'un facteur  $10^8$  à 50 K, avec passage d'un comportement semi-conducteur sous champ nul (figure 2, courbe a) à un comportement métallique sous 5 T (figure 2, courbe b).

En fait, dans ces matériaux, les propriétés magnétiques et de transport électrique sont étroitement couplées. Les courbes d'aimantation  $M(T)$  enregistrées sous 1,4 T pour les deux phases  $x = 0,05$  et 0,04 montrent qu'elles sont toutes deux caractérisées par une transition d'un état paramagnétique à haute température vers un état ferromagnétique à basse température (figure 3). La considération du seul oxyde  $x = 0,05$  fait apparaître un fait important : la température de Curie  $T_C$  (figure 3) coïncide avec  $T_m$  (figure 1), c'est-à-dire que l'état métallique apparaît lorsque le matériau est ferromagnétique, alors que dans l'état isolant le matériau est paramagnétique. Pour  $x = 0,04$ ,  $R_0(T)$  ne manifeste pas de

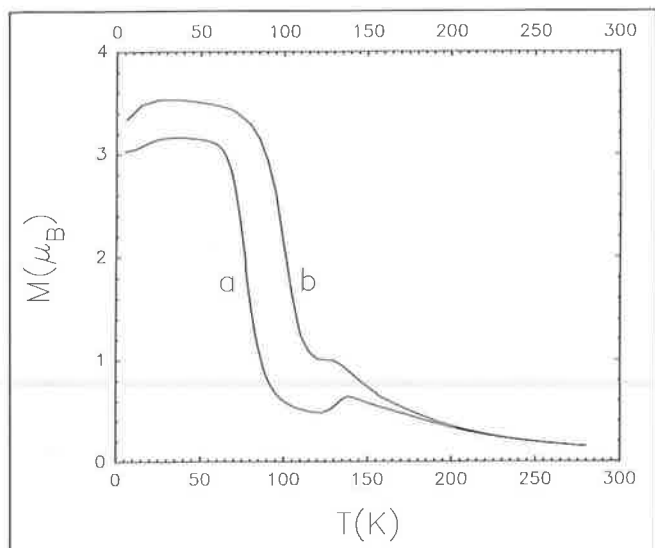


Figure 3 - Courbes  $M(T)$  des oxydes  $Pr_{0,70}Ca_{0,30-x}Sr_xMnO_3$  : (a)  $x = 0,04$  ; (b)  $x = 0,05$ .

maximum sous champ nul, mais on montrerait que cette phase présente un maximum  $R(T)$  sous 1,4 T, champ sous lequel est effectuée la mesure d'aimantation. On peut donc dire que, d'une façon générale, l'effet CMR se manifeste dans ces oxydes par une transition d'un état paramagnétique isolant vers un état ferromagnétique métallique sous l'action d'un champ magnétique.

### Origine de l'effet CMR : valence mixte du manganèse et double échange

Les oxydes de manganèse  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$  présentent la structure perovskite. Cette dernière, bien qu'elle ne corresponde pas à la perovskite cubique idéale (figure 4), peut être décrite par une charpente tridimensionnelle d'octaèdres  $MnO_6$  partageant leurs sommets et formant des cavités dans lesquelles sont insérés les ions  $Ln^{3+}$  et  $A^{2+}$ . Très souvent, la structure de la perovskite est distordue. C'est le cas pour les manganites qui sont le plus souvent orthorhombiques à température ordinaire et dans lesquels intervient une distorsion supplémentaire due à l'effet Jahn-Teller du manganèse trivalent.

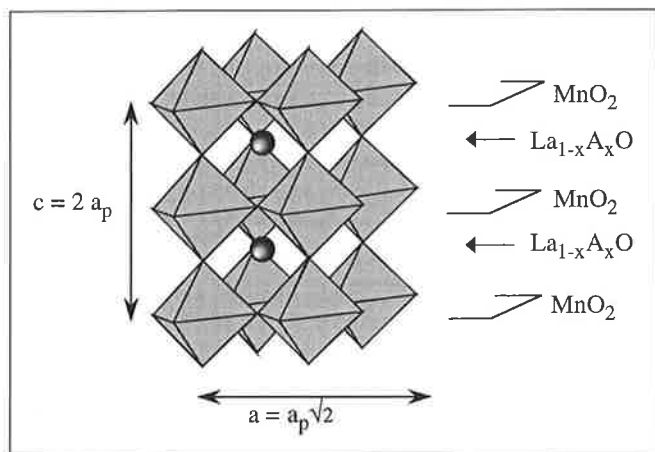


Figure 4 - Structure idéale de la perovskite  $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ .

La formule chimique des manganites CMR implique pour le manganèse un état moyen d'oxydation intermédiaire entre III et IV. Ce dernier possède donc une valence mixte et il est indispensable de considérer les configurations électroniques  $3d^4$  de  $Mn^{3+}$  et  $3d^3$  de  $Mn^{4+}$  pour comprendre les propriétés physiques de ces composés. La considération du champ cristallin montre que, dans cet environnement octaédrique, il y a levée de dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . En ce qui concerne les espèces  $Mn^{4+}$  ( $3d^3$ ), les trois orbitales  $t_{2g}$  seront à demi-occupées tandis que les deux orbitales  $e_g$  seront vides : l'ion  $Mn^{4+}$  ne présentera pas d'effet Jahn-Teller (figure 5a). Il n'en est pas de même pour l'ion  $Mn^{3+}$  qui est dans un état de haut spin et pour lequel les orbitales  $e_g$  ne sont occupées que par un seul électron (figure 5b). Dans ces conditions, il y a levée de la dégénérescence des orbitales  $e_g$  en deux niveaux  $dz^2$  et  $dx^2-y^2$ , seul  $dz^2$  étant occupé (figure 5b). Il en résulte, pour les perovskites  $LnMnO_3$  caractérisées par la seule présence de  $Mn^{3+}$ , une distorsion des octaèdres  $MnO_6$  due à l'effet Jahn-Teller et, par suite, un ordre de l'orientation des orbitales  $dz^2$  qui dicte les propriétés magnétiques de ces composés.

Dans une étude des perovskites de manganèse à valence mixte, Jonker [9] a montré que l'échange entre deux ions manganèse  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$  est fortement ferromagnétique, alors qu'il est fortement antiferromagnétique entre deux ions  $Mn^{4+} - Mn^{4+}$ , et faiblement ferromagnétique pour le couple  $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ .

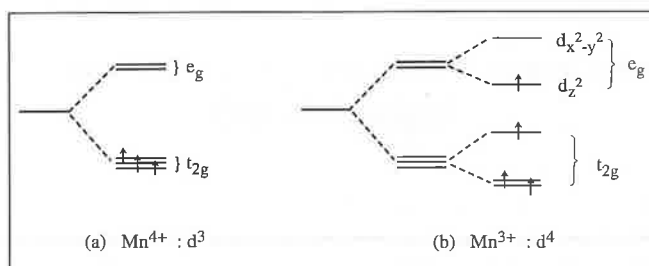


Figure 5 - Configuration électronique des ions  $Mn^{4+}$  ( $3d^3$ ) et  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) dans un champ cristallin octaédrique.

La théorie de Zener [10] constitue la base du modèle de double échange puisqu'elle établit une corrélation entre les propriétés ferromagnétiques et le caractère métallique de ces matériaux. Dans cette théorie, pour expliquer la conductivité métallique des oxydes de manganèse à valence mixte, un électron doit sauter d'une orbitale  $e_g$  de  $Mn^{3+}$  vers un ion  $Mn^{4+}$ . Ce saut ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire d'une orbitale p de l'oxygène qui sépare deux ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  successifs. De ce fait, il s'agit d'un processus de transfert électronique avec sauts simultanés : un électron saute de l'orbitale  $e_g$  de  $Mn^{3+}$  sur l'orbitale p de l'oxygène, tandis que simultanément un électron de l'orbitale p de l'oxygène saute sur l'ion  $Mn^{4+}$  (figure 6). On a donc un système à deux niveaux couplés (hybridation) où l'électron est délocalisé sur les deux sites du manganèse. Dans cette théorie, le ferromagnétisme constitue l'état fondamental d'un système à transfert d'électrons : il est en effet supposé que le transfert s'effectue sans retournement de spin et que le spin de l'électron  $e_g$  est aligné avec le spin des électrons  $t_{2g}$  (règle de Hund).

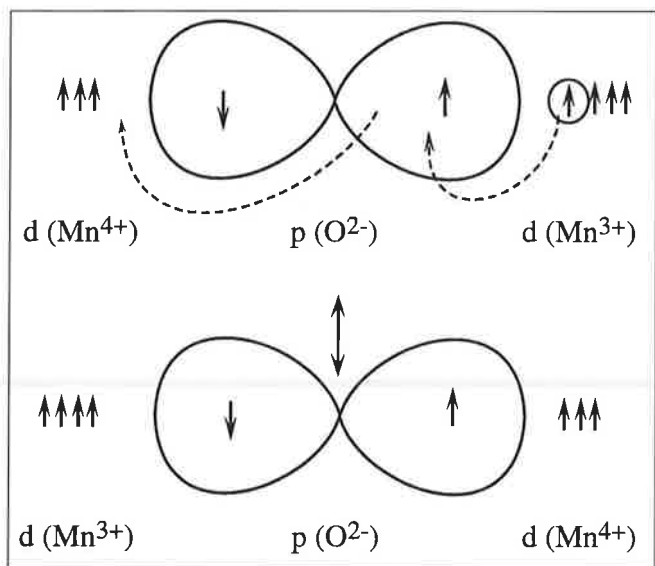


Figure 6 - Mécanisme de double échange selon la théorie de Zener.

A partir de ce modèle, il est donc aisé de comprendre que le couplage parallèle des spins favorise la délocalisation électronique et, par suite, entraîne une diminution importante de la résistivité dans l'état ferromagnétique par rapport à l'état paramagnétique. On comprend donc que l'effet CMR dans ces oxydes résulte du fait que l'application d'un champ magnétique induit un alignement des spins de la forme ferromagnétique qui entraîne une diminution de la résistivité.

### Les facteurs cristalochimiques qui gouvernent les propriétés CMR

Pour comprendre et contrôler les propriétés magnétiques des manganites, deux paramètres doivent être pris en considération : la densité de porteurs positifs, d'une part, et le recouvrement des orbitales du manganèse et de l'oxygène d'autre part. Cette approche est commune à tous les oxydes et a été très largement appliquée récemment aux cuprates supraconducteurs à haute température critique.

La densité de porteurs positifs correspond au taux de manganèse tétravalent qui est introduit dans la matrice de la perovskite de manganèse trivalent  $\text{LnMnO}_3$ . Du point de vue chimique, ce taux de porteurs positifs peut être augmenté en accroissant le taux  $x$  de cation divalent A ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) dans la formule  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ .

Le recouvrement des orbitales d du manganèse et des orbitales p de l'oxygène peut être modifié en variant la distance Mn-Mn entre deux octaèdres  $\text{MnO}_6$  adjacents, mais aussi en changeant l'angle Mn-O-Mn, ce qui peut être obtenu en faisant varier la taille du cation en insertion (A, Ln).

L'effet de la taille du cation en insertion sur les propriétés magnétorésistives des manganites a été mis en évidence simultanément par plusieurs groupes [11-14]. Il est illustré sur la figure 7 par la série  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [13] qui montre bien la coïncidence des températures  $T_m$  et  $T_C$  évoquées plus haut pour une même valeur de  $x$ . Mais les traits les plus remarquables concernant ces courbes sont les suivants :

- (i) Le rapport de résistance  $R_{(T_m)}/R_{(5K)}$ , qui caractérise le pic de résistivité sur la courbe  $R(T)$  (figure 7a), est extrême-

ment élevé pour un taux de dopage faible en strontium ( $x = 0,05$ ). De plus, ce rapport décroît très vite lorsque  $x$  augmente, depuis  $3,10^5$  pour  $x = 0,05$  jusqu'à 170 pour  $x = 0,10$ .

- (ii) La température de Curie  $T_C$  (ou  $T_m$ ) croît régulièrement lorsque  $x$  augmente (figure 7b).

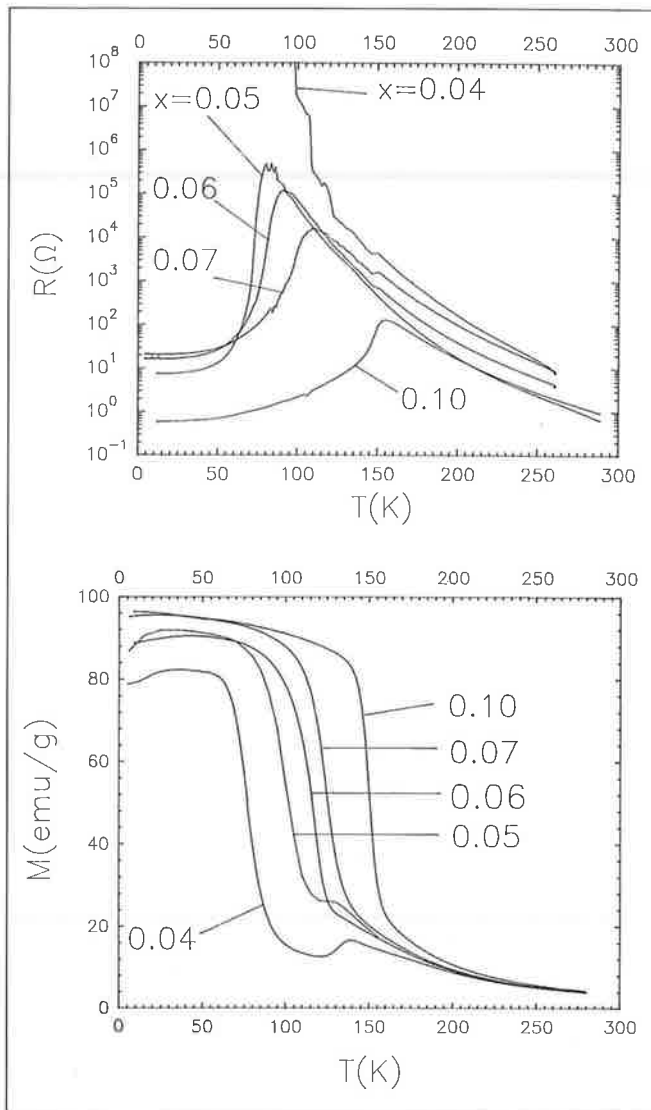


Figure 7 - Courbes  $R(T)$  (a) et  $M(T)$  (b) pour la série  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .

Ces résultats sont très importants car ils montrent que les propriétés de transport et magnétiques sont extrêmement sensibles à une très faible variation de la taille moyenne  $\langle r_A \rangle$  du cation situé dans les cages perovskites.

Simultanément à l'influence de la taille du cation inséré, le taux de porteurs joue un rôle primordial. Il suffit pour s'en rendre compte de comparer la série  $\text{Pr}_{0,70}\text{Ca}_{0,30-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  à la série  $\text{Pr}_{0,66}\text{Ca}_{0,34-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  [13], qui s'en distingue par une faible augmentation de son taux de porteurs positifs (0,34 charge positive par Mn au lieu de 0,30). Une évolution linéaire de  $T_C$  en fonction de  $\langle r_A \rangle$  est observée pour ces deux séries, mais l'influence du taux de porteurs est spectaculaire : pour une même valeur de  $\langle r_A \rangle$  les composés de la série  $\text{Pr}_{0,66}\text{Ca}_{0,34-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  présentent une  $T_C$  plus faible d'environ 70 K que ceux de la série  $\text{Pr}_{0,70}\text{Ca}_{0,30-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .



Ces effets de taille et de densité de porteurs ont été généralisés à de nombreux autres manganites, pour différents lanthanides  $\text{Ln}^{3+}$ . On en retiendra que la transition isolant-métal, et donc la  $T_C$ , peut être contrôlée en se basant sur le fait que, pour une valence moyenne donnée du manganèse,  $T_C$  augmente lorsque  $\langle r_A \rangle$  augmente, alors que, pour une valeur fixe du rayon moyen  $\langle r_A \rangle$ ,  $T_C$  décroît lorsque le taux de porteurs positifs augmente. Cette évolution apporte donc une contribution importante pour atteindre les effets CMR au voisinage de la température ambiante en vue d'applications.

En fait, la taille moyenne des cations en insertion et la valence mixte du manganèse ne sont pas les seuls facteurs qui gouvernent les propriétés des oxydes de manganèse de type perovskite. Récemment, Rodriguez-Martinez *et al* [15], étudiant les oxydes  $\text{Ln}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ , ont montré que, pour une même taille moyenne du cation en insertion,  $T_{\text{max}}$  (et donc  $T_C$ ) décroît lorsque la différence de taille entre les cations répartis dans les cages perovskites augmente. Cette dernière implique une déformation locale des octaèdres et donc un « désordre » structural responsable de la diminution de  $T_C$ . Ainsi, par exemple, pour  $\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,11}\text{Sr}_{0,9}\text{MnO}_3$ ,  $T_C = 360$  K, alors que pour  $\text{Sm}_{0,70}\text{Ba}_{0,30}\text{MnO}_3$ ,  $T_C = 60$  K bien que pour ces deux phases  $\langle r_A \rangle = 1,23$  Å. On voit donc qu'il faudra aussi tenir compte de ce troisième facteur cristallographique pour optimiser les propriétés CMR de ces matériaux.

### Les oxydes $\text{Ln}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$ : mise en ordre des charges

Lorsque la valence mixte du manganèse est telle que le composé contient autant d'espèces  $\text{Mn}^{3+}$  que d'espèces  $\text{Mn}^{4+}$ , des propriétés magnétiques et de transport très différentes sont observées. C'est le cas des oxydes  $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [16, 17] dont les courbes  $R(T)$  (figure 8a) et  $M(T)$  (figure 8b) font apparaître, à côté de la transition paramagnétique isolant (PMI)-ferromagnétique métallique (FMM) déjà décrite, une transition ferromagnétique métallique (FMM)-antiferromagnétique isolant (AFMI) à basse température.

Pour ces oxydes, on montre également que la taille moyenne du cation en insertion joue un rôle primordial sur les deux types de transition. On constate en effet que la température d'ordre  $T_N$  qui correspond à la transition AFMI-FMM augmente lorsque  $\langle r_A \rangle$  décroît, tandis que  $T_C$  qui correspond à la transition FMM-PMI diminue avec  $\langle r_A \rangle$ . En d'autres termes, la décroissance de la taille moyenne du cation d'insertion favorise les états AFMI et PMI aux dépens de l'état ferromagnétique FMM.

Bien que leurs comportements électrique et magnétique soient différents de ceux des oxydes de manganèse  $\text{Ln}_{0,70}\text{A}_{0,30}\text{MnO}_3$ , les manganites  $\text{Ln}_{0,5}\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  présentent également des propriétés CMR. De telles propriétés sont illustrées pour l'oxyde  $\text{Pr}_{0,50}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$  (figure 9) où l'on voit que sous 7 T une magnétorésistance négative est observée avec un rapport des résistivités pouvant atteindre 3 000 à basse température ( $T \leq 150$  K). Cet effet dépend là

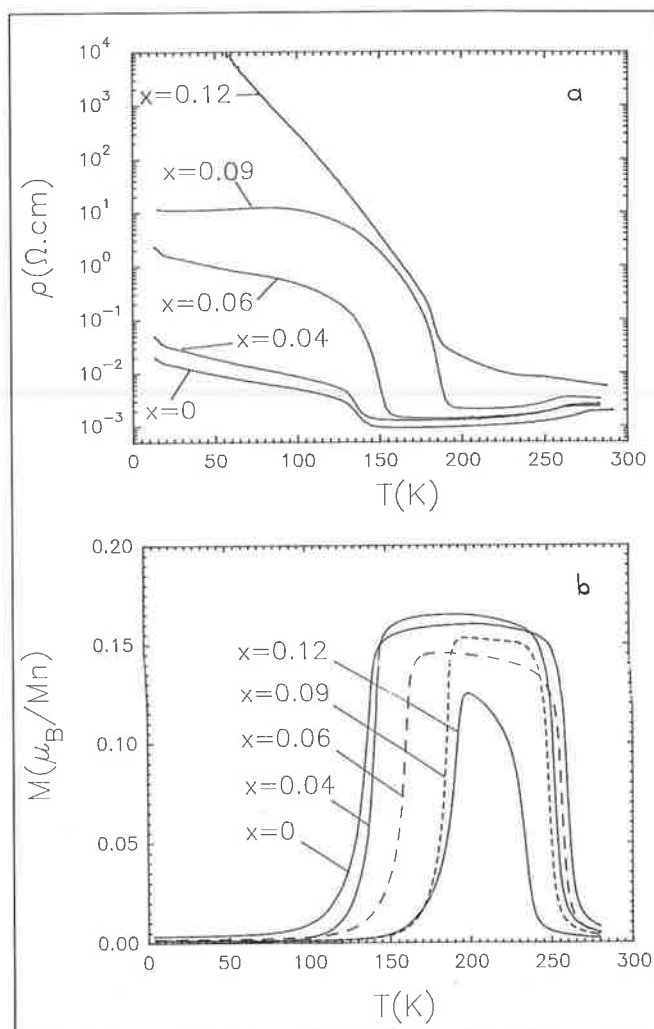


Figure 8 - Courbes  $\rho(T)$  (a) pour les oxydes  $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  et courbes  $M(T)$  (b) correspondantes ( $10^2 T$ ).

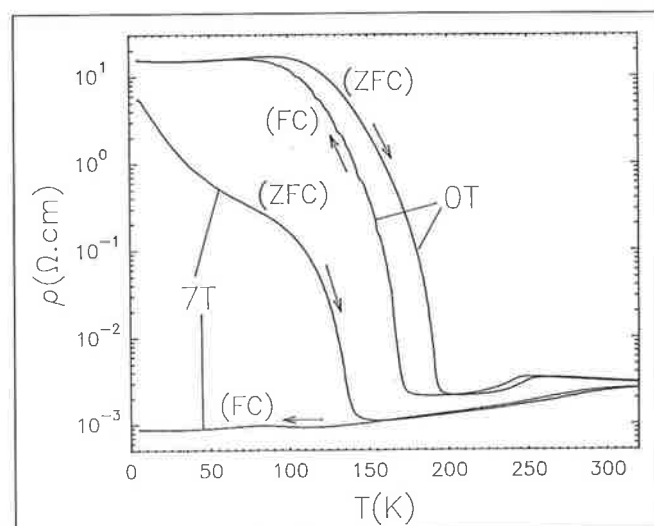


Figure 9 - Courbes  $R(T)$  en champ nul et sous 7 T de l'oxyde  $\text{Pr}_{0,50}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$ . Les notations ZFC et FC correspondent respectivement au mode de refroidissement en champ nul et sous champ magnétique.

aussi de  $\langle r_A \rangle$ ; ainsi, par exemple en l'absence de dopage au calcium, c'est-à-dire pour  $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ , le rapport des résistances ne dépasse pas 17. Nous notons, par ailleurs, que l'allure de la courbe  $R(T)$  dépend du mode de refroidissement, sous champ ou en l'absence de champ magnétique.

De la même façon que la différence de taille des ions A influence les propriétés des phases  $\text{Ln}_{0,7}\text{A}_{0,3}\text{MnO}_3$ , elle influence également les valeurs de  $T_C$  et  $T_N$  des oxydes  $\text{Ln}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$ . Ce dernier point a donné lieu à l'établissement de diagrammes de phases magnétiques complexes [18] qui ne seront pas discutés ici, bien que très importants pour comprendre les propriétés CMR de ces phases.

En fait, les propriétés particulières des phases  $\text{Ln}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$  sont étroitement liées à un phénomène de mise en ordre des charges à basse température. Ce phénomène qui correspond à une distribution ordonnée de type 1:1 des espèces  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  dans ces oxydes a été proposé très tôt pour l'oxyde  $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  [19]. En fait, le processus de mise en ordre est plus complexe que l'on pouvait l'attendre, comme en témoignent plusieurs études récentes par diffraction des neutrons et par microscopie électronique.

### Transitions structurales : effet Jahn-Teller

Une question importante concerne les relations entre la structure et les propriétés des manganites. Les transitions magnétiques sont-elles directement liées à des transitions structurales ? Quel est le rôle de l'effet Jahn-Teller du manganèse dans les propriétés CMR ? Le phénomène de mise en ordre des charges est-il relié aux transitions magnétiques ? Telles sont les questions auxquelles il faudra répondre afin de comprendre les mécanismes qui président aux propriétés CMR de ces matériaux.

L'étude structurale du manganite  $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ , qui présente des propriétés CMR avec une transition PMI-FMM à 170 K, donne un exemple de la grande complexité de ces matériaux. Son étude par diffraction des neutrons [20] fait apparaître clairement une variation abrupte des distances Mn-O à la transition. On constate, que dans l'état paramagnétique, la distorsion Jahn-Teller augmente lorsque la température diminue. Dans l'état ferromagnétique, cette distorsion existe encore mais ne varie pas de façon significative. Il est donc tout à fait clair que la transition PMI-FMM coïncide parfaitement avec la décroissance de l'effet Jahn-Teller. Cet effet, bien que statique, est en parfait accord avec la théorie développée par Millis [21] qui souligne le rôle important de l'effet Jahn-Teller dynamique dans les propriétés magnétiques et de transport de ces oxydes. En réalité, l'étude par microscopie électronique haute résolution de cette phase fait apparaître une plus grande complexité encore [22]. La symétrie réelle n'est pas orthorhombique, mais monoclinique, et surtout les images haute résolution suivant  $[101]_0$  font apparaître des « défauts ponctuels » qui peuvent être corrélés à des phénomènes de clustérisation. En fait, il s'agit d'un phénomène d'ordre local des espèces  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , qui entraîne une variation des distances Mn-O autour des atomes de manganèse.

Dans le cas des oxydes  $\text{Ln}_{0,5}\text{A}_{0,5}\text{MnO}_3$ , les phénomènes de mise en ordre des charges et des orbitales sont encore plus complexes et sont loin d'être totalement élucidés. Ils ne seront pas discutés ici bien qu'ils soient d'importance capitale pour la compréhension des propriétés de ces matériaux.

### Dopage des sites manganèse

Bien que les mécanismes qui sont à l'origine des propriétés CMR soient encore l'objet de discussion, il est cependant clair que la structure électronique des espèces  $\text{Mn(III)}$  et  $\text{Mn(IV)}$  joue un rôle spécifique. En conséquence, ces propriétés devraient être considérablement modifiées par dopage des sites Mn par différents éléments. Le dopage des manganites  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  par du chrome, du cobalt ou du nickel [23-24] est un exemple spectaculaire de la modification des propriétés de ces matériaux, puisqu'il induit des propriétés CMR dans des matériaux qui, au départ, sont des isolants.

Ainsi par exemple le manganite  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ , en raison de la petite taille des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$  et du phénomène d'ordre 1:1 des charges, ne présente pas de propriétés CMR. Il est isolant quelle que soit la valeur du champ magnétique appliqué jusqu'à 7 T. Le dopage par du chrome entraîne une disparition du phénomène d'ordre des charges, illustré par les courbes  $R(T)$  (figure 10a) et  $M(T)$  (figure 10b).

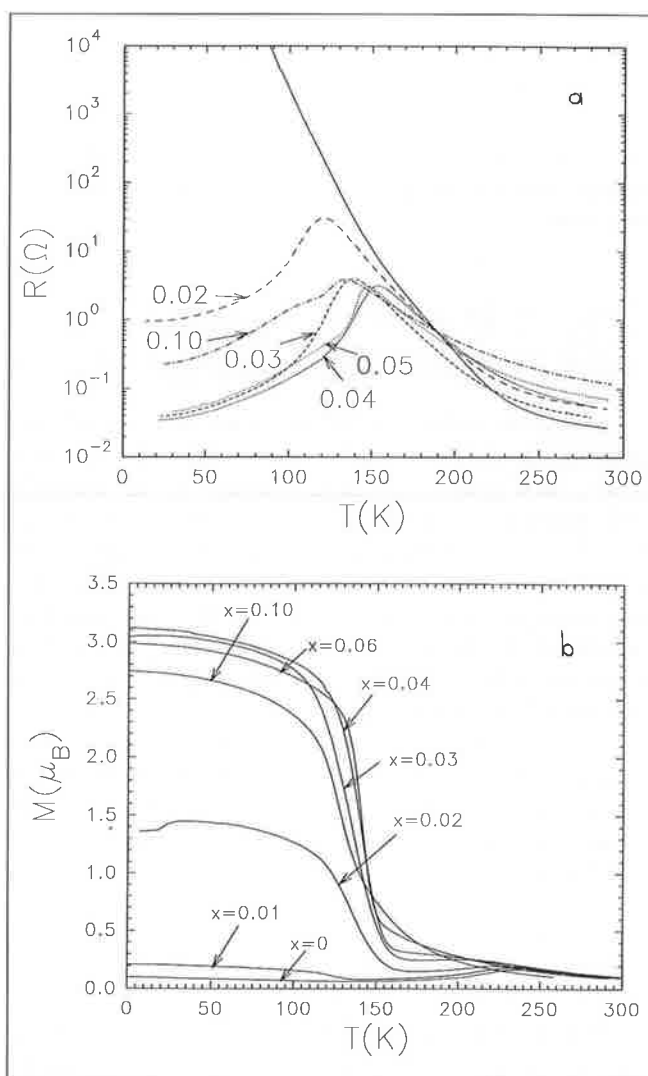


Figure 10 - Courbes  $R(T)$  (a) et  $M(T)$  (b) de la série  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ .

Mais, le plus important pour les oxydes  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  est l'apparition d'un pic caractéristique d'une transition métal-isolant sur la courbe  $R(T)$  (figure 10a). Une telle transition métal-isolant est tout à fait remarquable puis-

qu'elle n'a jamais été observée auparavant pour les manganites comportant des ions A de petite taille. Un autre trait, tout aussi remarquable, concerne la température de transition  $T_m$  qui augmente de façon significative lorsque la teneur en chrome augmente jusqu'à  $T_m = 150$  K pour  $x = 0,04$  et décroît ensuite pour  $x > 0,04$  (figure 10a).

L'apparition de la transition métal-isolant est couplée à l'apparition d'une contribution ferromagnétique importante à basse température (figure 10b). On constate en effet une augmentation rapide du moment magnétique lorsque  $x$  augmente, atteignant ainsi  $3 - 3,1 \mu_B$  pour  $x$  compris entre 0,03 et 0,06. Simultanément  $T_C$  augmente jusqu'à 150 K lorsque  $x$  augmente jusqu'à 0,06. Au-delà de ce taux de dopage,  $T_C$  et le ferromagnétisme tendent à décroître.

Cette transition d'un état isolant vers un état ferromagnétique métallique suggère que les échantillons ainsi dopés au chrome devraient présenter des propriétés CMR. L'effet CMR induit est, effectivement, spectaculaire, comme on peut le voir en comparant le manganite non dopé  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ , qui n'est pas magnétorésistant même sous 7 T, avec les manganites dopés  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  (figure 11). Pour des taux de dopage très faibles ( $x = 0,01$ ), qui correspondent à des isolants dans un champ nul, on observe des rapports de résistances élevés sous 7 T,  $RR \approx 3.10^4$  à 60 K (figure 11a), bien que le phénomène d'ordre de charge ne soit pas totalement disparu. Aussitôt que la transition métal-isolant est obtenue, la valeur maximum  $RR$  décroît de façon significative, ainsi  $RR = 40$  à 140 K pour  $x = 0,06$  (figure 11b).

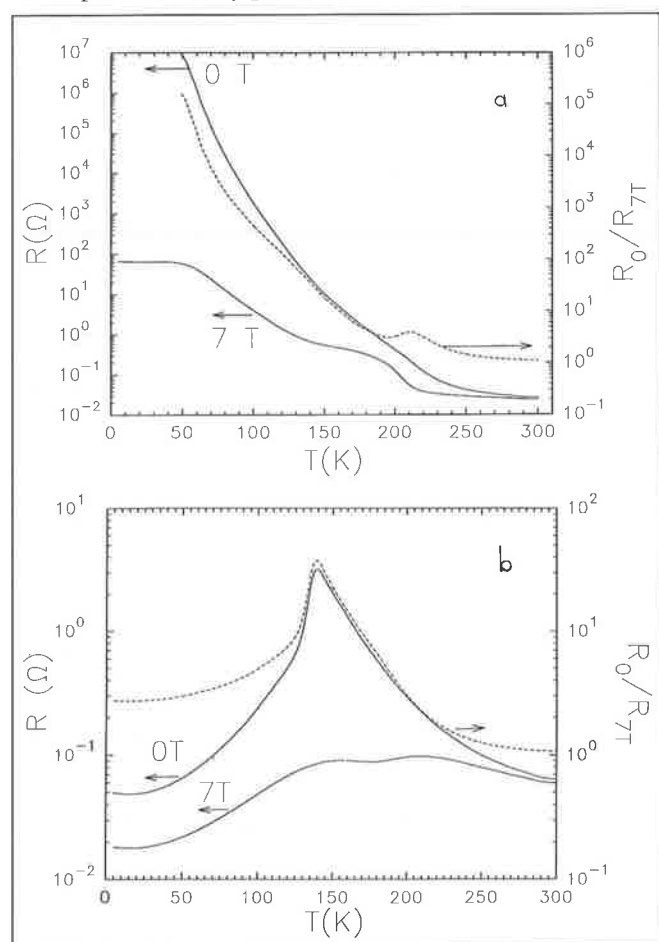


Figure 11 - Courbes  $R_0(T)$ ,  $R_{7T}(T)$  et  $R_0/R_{7T}(T)$  pour les manganites dopés au chrome  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  : (a)  $x = 0,01$  ; (b)  $x = 0,06$ .

Des résultats comparables sont obtenus dans le cas du dopage par le cobalt et le nickel. Ils montrent que les diagrammes de phases magnétiques précédemment établis dans le cas des manganites non dopés sont considérablement modifiés par le dopage des sites Mn.

## Conclusion

Les oxydes de manganèse à valence mixte offrent un vaste domaine pour l'exploration des propriétés CMR. Les relations entre la liaison chimique, la structure et les propriétés exceptionnelles de ces matériaux sont encore loin d'être totalement comprises. Leur étude, comme celle des oxydes de cuivre supraconducteurs à haute température critique, se situe dans un cadre plus général que constituent les systèmes à électrons fortement corrélés. Bien qu'ils soient très prometteurs, ces matériaux sont loin d'être optimisés. Il ne faut en effet pas perdre de vue que les applications en stockage magnétique de l'information requièrent des variations notables de la résistance électrique par application de champs magnétiques faibles. Les effets enregistrés pour les manganites font appel à des champs magnétiques relativement élevés de l'ordre du ou de quelques teslas. Des progrès importants restent donc à faire qui nécessitent une collaboration étroite des chimistes et des physiciens dans ce domaine.

## Références

- [1] Castera J.P., Leheureu J.C., Maillot C., *La Recherche*, **1994**, 267, p. 816.
- [2] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dan F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friedrich A., Chazeles J., *Phys. Rev. Lett.*, **1988**, 61, p. 2472.
- [3] Binash G., Grünberg P., Saurenbach F., Zin W., *Phys. Rev.*, **1989**, B 39, p. 4828.
- [4] Wang J.O., Xiao J.O., Jiang J.S., Chien C., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, p. 3220.
- [5] Von Helmolt R., Holzappel B., Schutz L., Samwer K., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, p. 2331.
- [6] Chahara K., Ohno T., Kasai M., Kozono Y., *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 63, p. 1990.
- [7] Mac Cormack M., Jin S., Tiefel T., Fleming R.M., Philipps J., Ramesh R., *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 64, p. 3045.
- [8] Dupas C., *La Recherche*, **1994**, 25, p. 1206.
- [9] Jonker G.H., Van Santen J.H., *Physica*, **1950**, 16, p. 337.
- [10] Zener C., *Phys. Rev.*, **1951**, 81, p. 440.
- [11] Mahesh R., Mahendiran R., Raychaudhuri A.K., Rao C.N.R., *J. Solid State Chem.*, **1995**, 114, p. 297 et 120, p. 204.
- [12] Caignaert V., Maignan A., Raveau B., *Solid State Comm.*, **1995**, 95, p. 357 (1995); *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, p. 1089.
- [13] Maignan A., Simon C., Caignaert V., Raveau B., *Z. für Phys.*, **1996**, B 99, p. 305.
- [14] Radaelli P.G., Marezio M., Hwang H.Y., Cheong S.W., *J. Solid State Chem.*, **1996**, 122, p. 444.
- [15] Rodriguez-Martinez L.M., Attfield J.P., *Phys. Rev.*, **1996**, B 54, R15622.
- [16] Tomioka Y., Asamitsu A., Moritomo Y., Kuwahara H., Tokura Y., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, p. 56.
- [17] Wolfman J., Simon C., Hervieu M., Maignan A., Raveau B., *J. Solid State Chem.*, **1996**, 123, p. 413; *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, 159, L299.
- [18] Raveau B., Maignan A., Martin C., Hervieu M., *Colossal Magnetoresistance and Related Properties*, C.N.R. Rao and B. Raveau Edit., World Scientific, Singapore, February 1998.
- [19] Kuwahara H., Tomioka Y., Asamitsu A., Tokura Y., *Science*, **1995**, 270, p. 961.
- [20] Caignaert V., Suard E., Maignan A., Simon C., Raveau B., *C. R. Acad. Sci.*, **1995**, 321, p. 515.
- [21] Millis A.J., Littlewood P.B., Shraiman B.I., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 74, p. 5144.
- [22] Hervieu M., Van Tendeloo G., Caignaert V., Maignan A., Raveau B., *Phys. Rev.*, **1996**, B 53, p. 14274.
- [23] Raveau B., Maignan A., Martin C., *J. Solid State Chem.*, **1997**, 130, p. 162.
- [24] Damay F., Martin C., Maignan C., Raveau B., *Mat. Res. Bull.*, **1997**, 32, p. 965 et *J. Magn. Magn. Mater.* (sous presse).

# Influence de la formulation sur les mousses

Jean-Louis Salager\* professeur, José Maria Andérez\* professeur, Ana Forgiarini\* professeur assistant

**Summary :** *Influence of formulation on foams*

*The main steps of the life of a foam are described : formation, ripening and ageing. The rules for selecting the surfactants and the additives, as well as the conditions for foaming (temperature effect) are described and deduced from the physico-chemical phenomena involved during the life cycle of a foam.*

*The adsorption kinetics of the surfactants and the additives as well as the cohesion of the molecular assemblies of the surfactants at the water/air surface are the major phenomena which explain the behaviour of a foam.*

**Mots clés :** *Formulation, physico-chimie, mousse, moussabilité, stabilité.*

**Key-words :** *Formulation, physical chemistry, foam, foaminess, stability.*

Un quart de siècle s'est écoulé depuis la publication du livre de J. J. Bikerman, qui a longtemps fait figure de texte de référence en matière de mousse, et on peut dire que pas mal de choses ont changé. On utilise de plus en plus les mousses dans des domaines les plus divers, certains de grande importance industrielle comme la flottation de minerais, l'alimentaire ou le pétrole. On les utilise souvent pour leur texture et leur propriétés rhéologiques qui combinent celles d'un fluide et d'un solide, avec une densité extrêmement faible, et un coût souvent avantageux par rapport à d'autres alternatives.

On ne traitera pas ici des propriétés des mousses, mais plutôt de ce qu'il faut faire en pratique (c'est-à-dire au moment de formuler la solution moussante) pour fabriquer une mousse qui soit, par exemple, abondante et relativement stable.

On va essayer, dans cet article, de mettre en évidence un état de l'art semi-empirique, qui correspond, en fait, en un savoir-faire pratique, fondé sur des raisonnements simples, voire simplistes par rapport au niveau de certaines recherches. Ces raisonnements permettent toutefois d'analyser la situation physico-chimique, et d'orienter le formateur dans les expériences qu'il doit réaliser pour valider sa démarche.

On appelle formulation physico-chimique non seulement le choix des différents ingrédients, à savoir la nature des agents moussants et des additifs, mais aussi leur proportions ou concentrations respectives, ainsi que la température (et éventuellement la pression) qui sont susceptibles d'affecter la physico-chimie du système. On s'intéresse particulièrement à la moussabilité de la solution, c'est-à-dire à la quan-

tité de mousse produite, et à la stabilité de celle-ci, c'est-à-dire sa persistance dans le temps.

## Les trois étapes dans la vie d'une mousse et phénomènes associés

Il est relativement facile de différencier les trois étapes de la vie d'une mousse, mais ces étapes recouvrent de très nombreux mécanismes physiques et phénomènes physico-chimiques.

On va donc commencer par examiner brièvement les phénomènes mis en jeu dans les trois étapes, que l'on définit comme : (i) la **formation de la mousse** (de quelques secondes à quelques minutes), (ii) le **mûrissement de la mousse** depuis la mousse humide à la mousse sèche dont l'épaisseur de film est encore grande par rapport à l'échelle colloïdale (de quelques minutes à quelques heures), (iii) la **persistance des mousses** sèches dont la stabilité des films dépend d'interactions colloïdales (plusieurs heures voire plusieurs jours le cas échéant).

### Formation de la mousse

Il existe deux méthodes pour former les mousses. Dans la première, un gaz préalablement dissous dans un liquide est libéré par un changement physique, en général une baisse de pression ou une augmentation de température. Dans la deuxième, un appareillage mécanique permet d'introduire des bulles de gaz au sein du liquide, en général par barbotage ou agitation violente.

### Adsorption de tensioactif à la surface gaz-liquide. Tensioactivité

Les bulles formées représentent une augmentation de l'aire superficielle gaz-liquide. La nouvelle surface créée par le barbotage ou l'agitation est donc disponible pour que l'adsorption d'un tensioactif présent dans le liquide se produise.

Exposé présenté aux Journées du groupe Formulation de la SFC (Montpellier, 28-29 octobre 1998). Les résumés de toutes les conférences peuvent être consultés sur le serveur de la SFC (<http://www.sfc.fr>), au groupe Formulation.

\* Laboratoire FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.  
Tél. : +58 (74) 40.29.54. Fax : +58 (74) 40 29 57.  
E-mail : [firp@ula.ve](mailto:firp@ula.ve)  
Serveur : <http://www.ing.ula.ve/~firp/default.htm>.

Un tensioactif est une substance dont la molécule possède un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe ou lipophile (le dodécylbenzène sulfonate de sodium des poudres à laver le linge ou l'oléate de potassium des savons, ou encore le lauryl sulfate de sodium des shampoings).

Une des propriétés fondamentales des tensioactifs est leur forte tendance à s'adsorber aux surfaces ou aux interfaces.

Une fois adsorbées à la surface, ces molécules tensioactives produisent un abaissement notable de la tension superficielle qui peut passer de 72 mN/m pour la surface air-eau à 30 mN/m pour une solution diluée de tensioactif, et même parfois beaucoup moins comme dans le cas des tensioactifs perfluorés.

En ce qui concerne les interfaces eau-huile, certains produits peuvent abaisser leur tension à des valeurs extrêmement faibles de l'ordre de 0,001 mN/m.

Plus la tension est basse, plus il est facile de créer de l'aire superficielle ou interfaciale.

### Séparation du gaz par gravité. Accumulation de bulles

Néanmoins, la formation du système dispersé n'est pas la seule raison d'être de la présence de tensioactif. Dès que les bulles se forment, elles se séparent du fait de leur grande différence de densité avec la phase liquide.

Ces bulles s'entassent les unes sur les autres et, dans ce processus, des films se forment entre les bulles. Ces films sont soumis à des efforts mécaniques d'étirement et il est indispensable qu'ils ne se cassent pas, puisque la mousse se forme à partir de l'accumulation de bulles.

### Effet Gibbs-Marangoni

C'est ici que le tensioactif joue un rôle déterminant dans ce que l'on connaît comme l'effet Gibbs-Marangoni. Quand un film épais se forme entre deux bulles, et que ces bulles se rapprochent, souvent en s'aplatissant, le film est soumis à un effort d'étirement souvent complexe, dans lequel **l'aire superficielle gas-liquide augmente rapidement**. La concentration de tensioactif adsorbé (appelée adsorption  $\Gamma$  en molécules par unité de surface) tend alors à diminuer dans la zone étirée où le film est plus mince que dans les zones voisines. En conséquence, la tension superficielle augmente d'après la relation qui permet de calculer l'élasticité de Gibbs e.

$$\varepsilon = 2 \frac{d\gamma}{d\ln A} = -2 \frac{d\gamma}{d\ln \Gamma}$$

où  $\gamma$  est la tension, A, l'aire superficielle et  $\Gamma$  l'adsorption. Le coefficient 2 traduit le fait qu'un film comprend deux surfaces gas-liquide.

Comme l'indique la *figure 1*, on a donc une différence de tension entre la zone étirée du film (tension plus élevée, épaisseur plus faible) et les zones adjacentes (non étirées, tension plus faible). Ceci produit un phénomène appelé instabilité de Marangoni, que l'on peut observer dans sa cuisine en ajoutant une goutte de détergent liquide dans un évier plein d'eau, à la surface de laquelle flottent des gouttes d'huile. Le gradient de tension produit une force dirigée depuis la zone où se trouve l'excès de tensioactif, c'est-à-

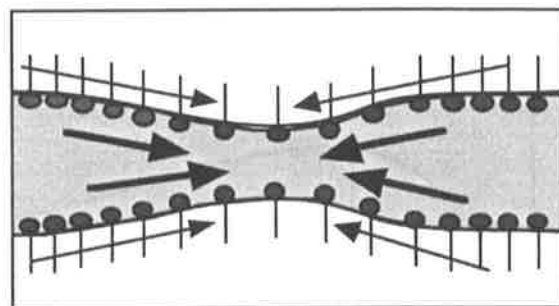


Figure 1 - Effet Gibbs-Marangoni.

dire où la tension est basse, vers la zone de haute tension, qui déplace les gouttes d'huile.

Dans le cas du film étiré entre la surface libre et une bulle, ou entre deux bulles, le mouvement superficiel se produit depuis la zone avoisinante vers la zone étirée ; si le film est suffisamment mince, ce mouvement superficiel entraîne le liquide vers la partie amincie du film, ce qui restaure son épaisseur originale, ou tout au moins empêche que l'étirement ne se poursuive. On assiste donc à un mécanisme (appelé de Gibbs-Marangoni) qui confère une certaine élasticité à un film étiré entre deux bulles.

Le mécanisme de Gibbs-Marangoni est donc le phénomène sur lequel repose l'existence même de la mousse. En ce qui concerne la notion d'abondance de mousse ou plus exactement le pouvoir moussant d'une solution, il est quantifié par la moussabilité, mesurée comme le volume de mousse formée dans des circonstances données.

### Maximum de moussabilité à la concentration micellaire critique

Le gradient d'adsorption entre la zone amincie et la zone voisine et, par voie de conséquence, le gradient de tension correspondant dépendent de l'équilibre entre la surface et la phase liquide qui s'exprime par la relation caractéristique de l'isotherme de Gibbs reliant à l'équilibre, l'adsorption  $\Gamma$  à la tension  $\gamma$  et à la concentration de tensioactif en phase liquide C.

$$\frac{d\gamma}{d\ln C} = -RT\Gamma$$

A faible concentration de tensioactif, la tension superficielle est proche de celle de l'eau pure, et il ne produit donc pas de gradient de tension appréciable par étirement du film. Ceci est en accord avec les mesures expérimentales qui indiquent que la moussabilité augmente à mesure que la concentration de tensioactif s'accroît jusqu'à la *concentration micellaire critique* (CMC), et qu'ensuite elle tend à s'inverser comme l'indique la *figure 2*.

### Effets cinétiques

La concentration à laquelle l'inversion de tendance se produit dépend de paramètres cinétiques. En effet, certains tensioactifs s'adsorbent plus ou moins vite, et certaines micelles se désagrègent plus ou moins facilement.

Quand on a affaire à des mélanges de tensioactifs, c'est-à-dire dans la plupart des cas pratiques, la situation est encore plus compliquée, car il y a des tensioactifs qui diffusent

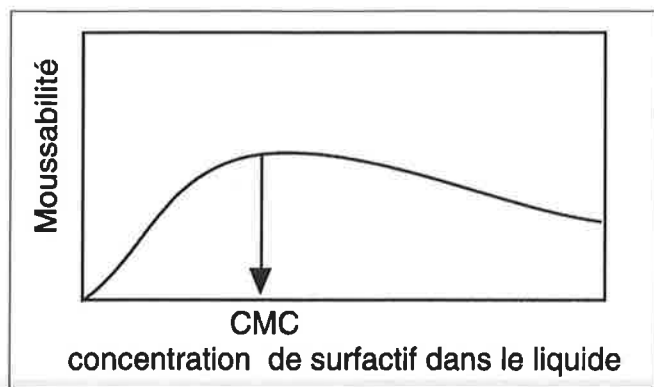


Figure 2 - Variation typique de la moussabilité avec la concentration du tensioactif en phase liquide.

plus rapidement que d'autres et qui littéralement vont « se précipiter » à la surface des bulles dès qu'elles se forment. Ces tensioactifs peuvent ensuite être déplacés et remplacés par d'autres « plus lents » mais ayant une plus forte tendance à s'adsorber, l'échange se produisant quand la mousse est déjà formée. Il est évident que la moussabilité va dépendre des premiers tensioactifs, alors que les tensioactifs « retardataires » agiront sur la stabilité de la mousse formée. Comme l'action de chacun d'eux dépend aussi de sa concentration dans le liquide et de sa proportion dans les micelles susceptibles de se désagréger, il n'est pas étonnant que le maximum de moussabilité ne se produise plus nécessairement à la CMC du premier tensioactif.

### Mûrissement de la mousse

Une fois la mousse formée, elle subit une dégradation plus ou moins lente, à une échelle de temps de quelques minutes à quelques heures, au cours desquelles entrent en jeu différents mécanismes : (i) la ségrégation et le drainage gravitationnel, (ii) la succion capillaire, et (iii) la diffusion gazeuse interbulle.

#### Ségrégation des bulles et drainage gravitationnel du liquide

Il se produit durant les premiers instants une **ségrégation gravitationnelle des bulles** du fait que la poussée d'Archimède est plus forte sur les grosses bulles que sur les petites (figure 3, à gauche). Le réarrangement relatif des bulles ne peut se faire facilement que tant que la mousse contient une proportion volumique de liquide au moins de l'ordre de 15-20 %. Il se produit donc surtout dans les premiers instants.

Le **drainage gravitationnel du liquide** vers le bas se produit durant toute la vie de la mousse, mais il est évidemment plus important dans la mousse humide (figure 3, à droite).

#### Succion capillaire

La proportion de liquide présent dans la mousse diminue rapidement à cause du drainage du liquide vers le bas, tout d'abord par simple action de la gravité sur le liquide qui se trouve entre les bulles, puis par des phénomènes plus com-

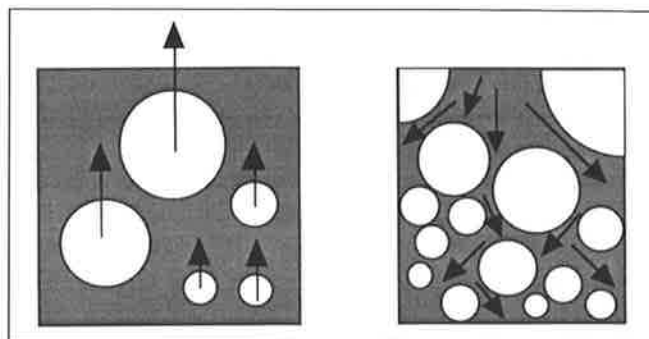


Figure 3 - Ségrégation des bulles et drainage du liquide dans une mousse humide.

plexes quand les bulles perdent leur forme sphérique pour devenir polyédriques.

A ce moment là, le contenu de liquide n'excède pas 10 %, et il continue à diminuer car la différence de courbure entre les bords de Plateau (figure 4) et la partie plane des films produit, d'après la loi de Laplace, un gradient de pression. Celui-ci est la force motrice qui déplace le liquide du centre des films vers les bords de Plateau, grâce à un mécanisme appelé succion capillaire. Ce liquide est ensuite drainé par gravité vers la partie inférieure de la mousse dans les bords de Plateau.

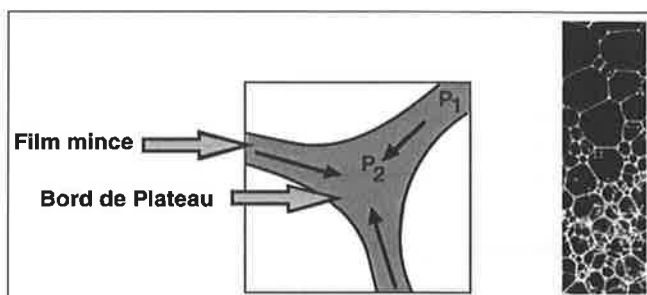


Figure 4 - Succion capillaire du liquide du centre du film vers le bord de Plateau.

La mousse peut alors commencer à se dégrader par rupture des films relativement minces (quelques micromètres ou moins d'épaisseur), en particulier si les conditions favorables à l'effet Gibbs-Marangoni ne sont pas satisfaites, ou s'il n'existe pas de mécanisme de stabilisation des perturbations du film interbulle. Toutefois, la rupture des films ne se produit pas nécessairement durant cette deuxième étape, et la mousse peut persister et continuer à évoluer lentement.

#### Diffusion gazeuse interbulle

Quand les bulles sont polyédriques, les films interbulles se comportent comme des films plans de faible épaisseur, mais à cause de la loi de Laplace, la pression est plus forte dans les petites bulles que dans les grandes. En conséquence, il existe en général un gradient de pression de part et d'autre d'un film, qui induit une diffusion gazeuse à travers ce film (figure 5).

Ce phénomène, appelé mûrissement d'Ostwald, fait que les petites bulles se dégonflent lentement dans les grandes, et disparaissent. C'est ce phénomène qui domine l'évolution des mousses à l'échelle de temps intermédiaire (quelques minutes à quelques heures). En d'autres termes, le nombre de bulles diminue et les bulles deviennent donc de plus en plus

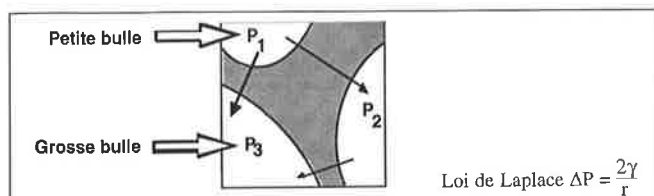


Figure 5 - Diffusion gazeuse interbulle.

grandes, sans qu'il soit nécessaire que les films se rompent (ce qui peut d'ailleurs se produire en même temps). La figure 6 indique l'évolution typique d'une mousse par mûrissement d'Ostwald.

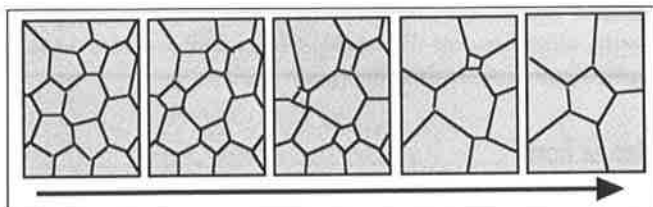


Figure 6 - Aspect de l'évolution d'une mousse par diffusion gazeuse interbulle.

Ce phénomène est souvent important dans la pratique. Il peut toutefois être inhibé par la présence d'une couche adsorbée insoluble comme celle que forment les protéines dans le blanc d'œuf monté en neige dans la préparation d'une meringue. Dans ce cas, la diminution du diamètre d'une bulle (qui se dégonfle dans ses voisines plus grandes) produit une augmentation d'adsorption (puisque les molécules adsorbées sont pratiquement insolubles et que la valeur de l'élasticité  $\epsilon$  est très élevée). Par voie de conséquence, il se produit une réduction de tension suffisante pour compenser le différentiel de pression dû à la loi de Laplace.

Un autre moyen de bloquer la diffusion interbulle est de recouvrir toute la surface de minuscules particules solides (insolubles dans le liquide), par exemple les globules de graisse de lait dans la crème fouettée dite Chantilly, ou les particules d'asphaltènes dans les pétroles bruts moussants.

### Mousse persistante à films minces

A mesure que le film s'amincit, la vitesse de drainage diminue, typiquement de façon proportionnelle au cube de l'épaisseur du film, et inversement proportionnelle à la viscosité du liquide et à l'aire du film (Prud'homme et Khan, Ivanov). Le drainage peut donc devenir très lent si le liquide contient des agents viscosants et si les bulles polyédriques sont de grande dimension. Cet effet hydrodynamique n'est toutefois pas le seul, ni nécessairement le plus important.

En effet, si l'épaisseur des films interbulles arrive à diminuer bien en-dessous du dixième de micromètre, typiquement vers 200 Å, on observe alors de nouveaux phénomènes qui correspondent aux interactions « colloïdales » (c'est-à-dire à très faible distance) entre les surfaces.

Deux effets s'opposent :

- d'une part, les forces intermoléculaires attractives de van der Waals tendent à attirer les bulles voisines, et donc à produire le drainage du film. Ces forces agissent à très faible distance, pratiquement au contact.

- d'autre part, il existe diverses forces qui produisent un effet répulsif et qui s'opposent au rapprochement des bulles

et donc au drainage du film. Elles sont dues à la présence d'une couche adsorbée de tensioactif sur chacune des surfaces de part et d'autre du film mince.

Suivant les écoles, on les réfère comme forces répulsives ou comme pression de disjonction. La célèbre théorie DLVO traite de l'effet du bilan de ces forces sur la stabilité des particules colloïdales, et les concepts qu'elle présente sont qualitativement applicables aux films minces interbulles (Ivanov, Exerowa et Kruglyakov).

### Répulsions (phénomènes statiques)

Le premier type de phénomène statique correspond à divers types de répulsion entre les surfaces (figure 7). Celle qui agit à plus grande distance est la répulsion électrique due au chevauchement des couches diffuses des doubles couches électriques produites par l'adsorption de tensioactifs ioniques (Rosen).

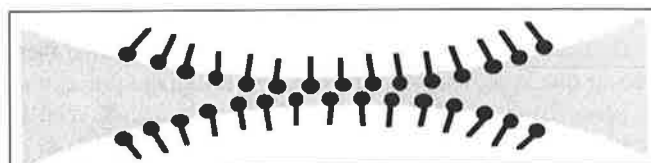


Figure 7 - Répulsion produite par l'interaction entre les couches de tensioactif adsorbées de part et d'autre du film mince.

Cette répulsion agit à d'autant plus grande distance que la longueur de Debye est grande ; la présence d'électrolyte, en particulier polyvalent, tend à réduire la longueur de Debye et donc à réduire la distance à laquelle la répulsion électrostatique devient suffisante pour éviter le rapprochement des surfaces. Par conséquent, la présence d'électrolyte tend éventuellement à accélérer le drainage du film interbulle.

Il existe d'autres types de répulsions, en particulier la répulsion stérique entre les chaînes polyéther des tensioactifs non ioniques ou entre les parties hydrophiles de polymères adsorbés. Les deux types de répulsions peuvent se produire simultanément avec des polyélectrolytes, lesquels jouent aussi un rôle viscosant dans le liquide.

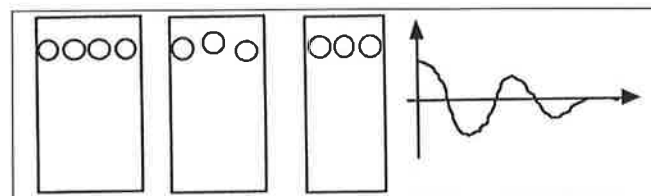


Figure 8 - Oscillation de la force entre deux surfaces qui se rapprochent quand le film liquide contient des objets colloïdaux solides.

En présence de micelles ou d'autres objets colloïdaux dans le liquide, l'amincissement du film survient non pas de façon continue mais par étapes (Ivanov). Chaque étape lente se produit quand l'épaisseur du film correspond exactement à un multiple du diamètre des objets. Entre chaque étape lente, apparaît une étape rapide durant laquelle l'épaisseur du film varie beaucoup plus vite. Ce curieux phénomène illustré dans la figure 8 est dû à la caractéristique oscillante de la force d'interaction entre les surfaces qui se rapprochent, qui passent de répulsive à attractive, puis de nouveau à répulsive, quand leur distance passe d'un multiple du diamètre des objets au multiple immédiatement inférieur.

## Phénomènes dynamiques de surface

Il existe aussi des phénomènes qui ne se produisent que lorsqu'il y a un déplacement tangentiel du liquide par rapport à la surface ; c'est le cas du drainage d'un film mince dans lequel la plupart du liquide peut être considéré comme suffisamment voisin de la surface pour interagir avec les molécules qui s'y trouvent adsorbées. Dans ce cas, un déplacement du liquide affecte les molécules adsorbées et *vice versa*.

La présence d'une double couche électrique (Rosen) produit un des phénomènes électrocinétiques, appelé parfois électro-viscosité, dans lequel le déplacement du liquide entraîne les contre-ions qui se trouvent dans la couche diffuse sans affecter les ions adsorbés du tensioactif (de signe contraire). Ceci provoque une délocalisation de charge qui induit un potentiel, appelé potentiel de flux, lequel exerce une force de rappel sur les ions déplacés et, par voie de conséquence, sur les molécules de liquide associées à ces ions (Levich).

Comme corollaire, le liquide ne se déplace pas aussi facilement que le prévoient les lois de l'hydrodynamique, et tout se passe comme s'il était beaucoup plus visqueux, d'où la dénomination électro-viscosité (figure 9).

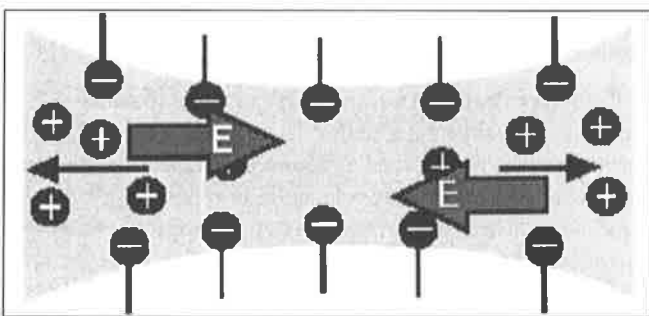


Figure 9 - Potentiel de flux et électro-viscosité.

Les substances adsorbées à la surface présentent parfois des interactions latérales avec leur voisines, en même temps que des interactions avec les molécules du liquide. De ce fait, quand le mouvement du fluide tend à entraîner une molécule adsorbée et donc à produire une force tangentielle à la surface, cette force se transmet à la molécule voisine et ainsi de suite, de la même façon que les efforts se transmettent en trois dimensions à l'intérieur d'un fluide grâce à la viscosité (figure 10).

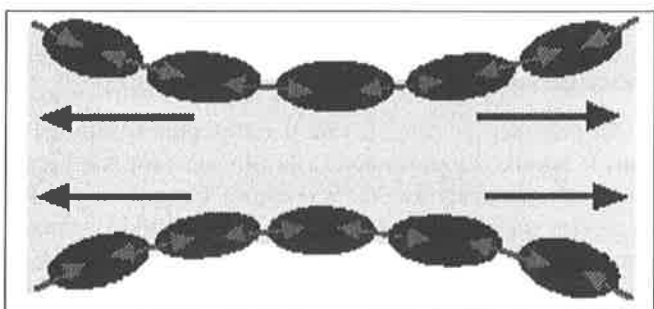


Figure 10 - Effet de la viscosité superficielle.

Les interactions latérales freinent ce déplacement à la surface, ainsi que le mouvement du liquide du film associé aux molécules adsorbées. Ce phénomène peut s'interpréter à partir du concept de viscosité superficielle qui rend compte de

la façon dont le déplacement d'une molécule adsorbée à la surface induit le déplacement des molécules voisines.

## Rôle de la formulation (tensioactifs et additifs)

### Tensioactifs et additifs

Le tensioactif assume le rôle principal dans la formation et persistance de la mousse. Dans cette optique, on garde alors le terme additif pour toutes les autres substances, qu'elles soient des cotensioactifs, des polymères plus ou moins adsorbés, ou des solides finement divisés, ou des électrolytes dissous dans le liquide.

### État de l'art

On peut conclure de la section précédente qu'il ne peut y avoir de mousse sans la présence de tensioactifs et/ou d'additifs, car ce sont ces substances qui interviennent dans les nombreux phénomènes et mécanismes répertoriés. On pourrait donc penser que le rôle de formulateur consiste simplement à sélectionner telle ou telle substance pour obtenir tel ou tel effet, et qu'il n'y a plus de mystère ni de recette confidentielle jalousement gardée de père en fils.

La réalité est toute différente, même cent ans après les travaux sur la capillarité et les films de savons réalisés par des spécialistes aussi éminents que Laplace, Plateau, Gibbs, Rayleigh, van der Waals, Borh pour ne citer que les principaux.

La leçon que l'on peut tirer de l'état de l'art actuel en matière de mousse est plutôt qu'il est extrêmement difficile, voire impossible, de savoir lequel, des nombreux phénomènes concomitants possibles, est responsable du fait que tel système produise plus ou moins de mousse que tel autre, ou qu'une mousse soit plus stable qu'une autre.

Néanmoins, on peut souligner quelques tendances en matière de formulation.

### Efficacité et effectivité

Il convient tout d'abord de bien différencier deux propriétés d'une solution moussante que l'on n'a pas encore définies, à savoir son efficacité et son effectivité.

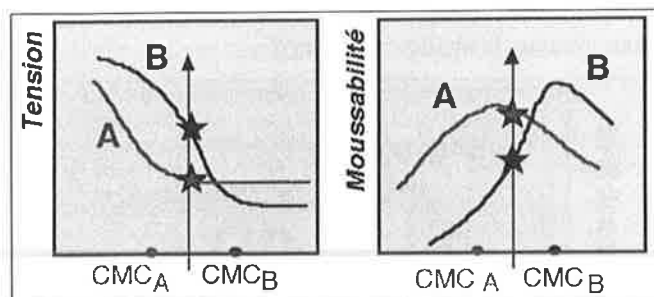
On a vu que la moussabilité passe typiquement par un maximum quand on trace ses variations en fonction de la concentration du tensioactif (figure 2). On a aussi indiqué que la valeur maximale de la moussabilité est atteinte à une concentration souvent proche de la CMC, pour laquelle le tensioactif est le plus efficace en tant qu'agent moussant.

L'**efficacité** est donc la concentration à laquelle le maximum de moussabilité est atteinte, et elle correspond, dans la plupart des cas, avec les exceptions vues précédemment, à la CMC et varie donc comme celle-ci ; et l'on sait que l'on peut la réduire ou l'augmenter à volonté en fonction des contraintes de coût, de toxicité ou d'autres considérations (Rosen).

Par contre, l'**effectivité** mesure l'importance de l'effet produit, c'est-à-dire la quantité de mousse, et elle varie avec



la concentration et le type de tensioactif. La *figure 11* indique la variation de la tension et celle de la moussabilité en fonction de la concentration de tensioactif pour deux systèmes catalogués A et B.



*Figure 11* - Variation de la tension superficielle et de la moussabilité en fonction de la concentration de tensioactif pour deux tensioactifs A et B.

Les courbes de tension indiquent que le tensioactif A possède une CMC plus basse, mais que l'abaissement de tension qu'il produit à sa CMC est moindre que celui correspondant au tensioactif B à sa CMC respective. Comme c'est souvent le cas indiqué sur le graphique de droite de la *figure 11*, la moussabilité maximale (à la CMC) de B est supérieure à celle de A. Il est donc clair que A est plus efficace, alors que B est plus effectif, et que c'est donc ce dernier qui est le meilleur agent moussant. Reste à savoir toutefois si on est prêt à augmenter la concentration jusqu'à la valeur correspondante à la CMC de B pour concrétiser cet avantage.

Si maintenant on se place à la concentration indiquée par la flèche verticale pour réaliser une expérience de moussage, on est tenté de conclure le contraire, à savoir que c'est A qui est le meilleur moussant, puisque c'est celui qui produit le plus de mousse à cette concentration. On entrevoit facilement les risques de mauvaise interprétation des résultats expérimentaux, si on ne comprend pas bien les subtilités de la phénoménologie.

La première partie a été consacrée à examiner le rôle que jouent les tensioactifs dans chacun des effets qui peuvent intervenir dans la vie d'une mousse, et comment ces effets influencent les propriétés de cette mousse. Maintenant, on va avancer un peu dans le sens de la prévision de la phénoménologie.

On doit d'abord choisir une propriété à maximaliser, et puisque l'efficacité est plutôt facile à optimiser de par sa relation avec la CMC, on va choisir la moussabilité.

## Caractéristiques et effets recherchés

– En ce qui concerne la première étape de formation, durant laquelle on veut produire le maximum de mousse, on recherchera à satisfaire les conditions suivantes (qui d'ailleurs ne sont pas indépendantes) :

**1. Abaissement de la tension superficielle** pour faciliter la déformation et la rupture mécanique des bulles. On recherchera donc un bon tensioactif, qui soit bien soluble dans l'eau, de façon à être disponible près de la surface au moment où celle-ci se forme.

**2. Augmentation du gradient de tension** afin de favoriser l'effet stabilisateur de Gibbs-Marangoni au moment où les bulles s'amoncellent pour former la mousse. De nouveau,

il faudra un bon tensioactif dont la tension minimale (à la CMC) soit la plus basse possible. Il sera aussi bon d'utiliser un produit de CMC relativement basse de façon à atteindre le minimum de tension à une concentration la plus faible possible (bonne efficacité et moindre coût).

**3. Augmentation de l'adsorption**, c'est-à-dire du nombre de molécules adsorbées par unité de surface, qui est en général relié à la cohésion des molécules et à la force motrice hydrophobe qui pousse les molécules à s'adsorber. On cherchera à obtenir une forte cohésion (et éventuellement une interaction attractive) sans tomber dans des problèmes d'insolubilité. On remarquera, qu'il y a toutefois une limite, car une cohésion trop forte peut être néfaste à la résistance de la couche adsorbée (qui devient cassante au lieu de rester élastique).

– En ce qui concerne les deuxième et troisième étapes de la vie de la mousse, on essaiera d'améliorer la stabilité, d'une part en contrôlant le mûrissement d'Ostwald, et, d'autre part, en inhibant ou en retardant les mécanismes de drainage des films liquides.

**4. Compactation extrême** de la couche adsorbée en surface pour produire une barrière physique à la diffusion gazeuse. Ceci peut impliquer divers blocages d'ordre mécanique comme le dépôt de solides finement divisés, de polymères naturels ou synthétiques, ou de cristaux liquides, ou la gélification partielle ou totale du liquide (diminution considérable du coefficient de diffusion du gaz)

**5. Blocage du mûrissement d'Ostwald** grâce à l'adsorption de substances qui produisent une forte valeur de l'élasticité  $\epsilon$ , qui permet de compenser le gradient de pression de Laplace, comme c'est le cas des protéines dénaturées.

**6. Augmentation de la viscosité du liquide**, dans le but de réduire la vitesse de drainage hydrodynamique des films relativement épais, c'est-à-dire assez tôt dans la vie de la mousse. Cette condition peut être satisfaite de façon simultanée à la condition [4] si on utilise des polymères à la fois hydrosolubles et tensioactifs, ce qui est tout à fait possible. On notera toutefois que plus le liquide est visqueux, plus il sera difficile de former la mousse par agitation mécanique.

**7. Augmentation des répulsions entre les surfaces** de part et d'autre d'un film mince. On peut faire appel à des effets électrostatiques, stériques, entropiques ou osmotiques, ou la combinaison de plusieurs d'entre eux. On tiendra particulièrement compte des effets qui se produisent à distance relativement grande.

**8. Retard du drainage des films minces** par un phénomène dynamique mettant en jeu la couche de liquide voisine de l'interface comme l'électroviscosité ou la viscosité superficielle.

**9. Stabilisation ou inhibition des causes** susceptibles de rompre prématurément un film épais ou mince. Celles-ci peuvent être de nature physique comme la présence d'une petite particule hydrophobe dans le film aqueux ou d'un fragment de substance (solide ou liquide) susceptible de s'étendre à la surface gaz-liquide, ou de nature physico-chimique, comme la présence de substance tensioactive dans la phase gazeuse (alcool, éther) qui réduit considérablement l'élasticité de Gibbs.

C'est l'ensemble de ces effets qu'il convient de gérer au mieux par la formulation.

## Mise en œuvre du génie de la formulation

On va d'abord considérer l'effet des tensioactifs (au sens strict du terme) et leur choix ; ensuite, on abordera le cas des additifs, c'est-à-dire des substances que l'on ajoute en petite quantité et qui modifient considérablement le comportement du système.

### Choix des tensioactifs

#### Tensioactifs ioniques ou non ioniques

On obtient un très bon moussage avec des tensioactifs anioniques tels que le dodécylsulfate de sodium ou les savons d'acides gras.

On peut dire que de façon générale les anioniques hydrophiles à chaîne alkyle linéaire, sont de meilleurs moussants que les tensioactifs non ioniques. Ceci est attribué au fait qu'ils sont bien solubles dans l'eau et migrent rapidement à la surface, pour former une couche relativement cohérente (de par la combinaison des interactions répulsives entre les têtes polaires et la cohésion lipophile entre les chaînes).

On pourrait penser que la présence de charge et la répulsion entre les groupes polaires qui s'ensuit, tend à éloigner les molécules adsorbées et donc à réduire l'adsorption, par rapport au cas d'un tensioactif non ionique non chargé. En fait ce n'est, en général, pas le cas car la longue chaîne polyéther des tensioactifs non ioniques forme souvent une pelote et occupe plus de place à l'interface qu'un groupe carboxylate ou sulfate.

D'autre part, les tensioactifs ioniques produisent une double couche électrique qui est susceptible de produire une répulsion électrostatique et des effets électrocinétiques. Les interactions entre les chaînes lipophiles linéaires du côté gaz semblent aussi être favorables à l'augmentation de la viscosité superficielle.

#### Taille et structure des groupes hydrophile et lipophile

En ce qui concerne l'effet de la structure des groupes hydrophile et lipophile, on constate que plus ces groupes sont gros, plus les interactions entre molécules adsorbées sur des sites voisins sont importantes, ce qui améliore la cohésion, et est donc un facteur favorable. Par contre, plus ces groupes sont gros, plus ils occupent de place à l'interface, et donc moindre est l'adsorption.

Il faut donc rechercher un **compromis entre une meilleure cohésion latérale et une meilleure adsorption**.

#### Compromis entre le groupe hydrophile et le groupe lipophile

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, par exemple pour les alcools éthoxylés, si le nombre de groupes oxyde d'éthylène (NOE) est trop faible, le tensioactif n'est pas assez soluble dans l'eau, alors que s'il est trop grand, le groupe hydrophile est trop volumineux, et il occupe trop de place à la surface et l'adsorption en est pénalisée.

Il y a donc un compromis à trouver dans chaque cas. Par exemple, la *figure 12* indique qu'avec le n-dodécanol éthoxylé (chaîne lipophile  $C_{12}$ ), on atteint la moussabilité maximale avec 7 groupes oxyde d'éthylène. Par contre, avec le n-octadécanol ( $C_{18}$ ) il faut 14 groupes oxyde d'éthylène pour produire le meilleur moussage.

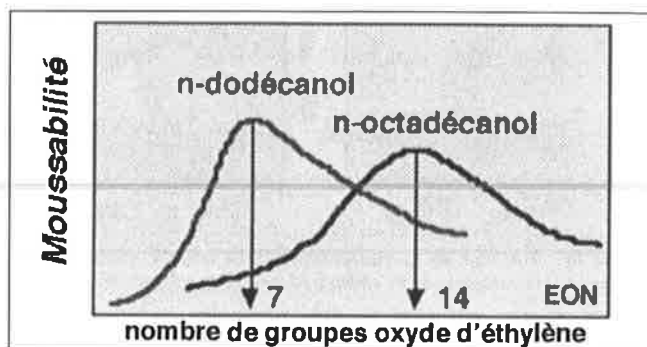


Figure 12 - Moussabilité comparée des alcools éthoxylés (à la CMC) en fonction de la longueur de chaîne lipophile et du degré d'éthoxylation NOE).

On remarquera que dans les deux cas, les tensioactifs les plus moussants sont nettement hydrophiles, bien qu'ils ne possèdent pas exactement la même hydrophilie si on mesure celle-ci par le nombre HLB.

#### Longueur de chaîne optimale des savons d'acides gras naturels

Si on prend par exemple le cas des savons alcalins (sels d'acides gras linéaires), qui possèdent tous le même groupe hydrophile, on constate que le stéarate (groupe lipophile  $C_{18}$  saturé) est trop insoluble dans l'eau et n'est donc pas disponible en quantité suffisante quand la surface air-eau se forme. Par contre, le groupe laurate ( $C_{12}$  linéaire) qui donne une excellente mousse, est trop détersif, trop agressif pour la peau.

On peut améliorer la solubilité en passant du groupe lipophile stéarate ( $C_{18}$  saturé) au groupe oléate ( $C_{18}$  insaturé). Toutefois, la double liaison introduit une augmentation de l'espace requis par la chaîne lipophile à l'interface, ce qui réduit l'adsorption.

Le meilleur compromis pratique (et économique) semble être une chaîne de type suif qui comprend typiquement 40 % de  $C_{16}$  saturé, 20 % de  $C_{18}$  saturé et 40 % de  $C_{18}$  mono-insaturé.

#### Ramification du groupe lipophile

On sait que dans les alkylbenzène sulfonates, la position du groupe hydrophile (benzène sulfonate) le long de la chaîne alkyle linéaire affecte considérablement les propriétés (*figure 13*).

Plus le groupe hydrophile est près du centre de la chaîne alkyle, plus le tensioactif est soluble dans l'eau et plus sa CMC est élevée. Mais, on constate aussi que plus le groupe hydrophile est près du centre de la chaîne alkyle, plus la tension superficielle est basse et plus le tensioactif est hydrophobe, ce qui semble paradoxal vis-à-vis de la propriété antérieure.

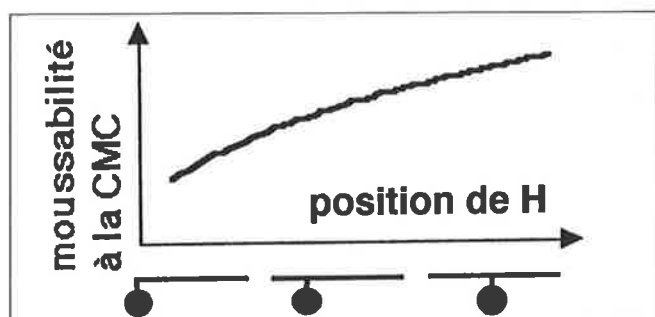


Figure 13 - Moussabilité (à la CMC) d'un alkylbenzène sulfonate en fonction de l'isométrie.

On est donc en présence de divers effets, manifestement opposés. La diminution de tension et l'augmentation de l'interaction entre chaînes lipophiles favorise la moussabilité, par contre l'augmentation de la CMC et la diminution de la cohésion produisent l'effet contraire. L'expérience montre que ce sont les forces cohésives qui dominent et que le meilleur agent moussant est l'alkylbenzène sulfonate le plus ramifié (qui possède deux chaînes identiques).

Une autre façon d'altérer le branchement est de placer les atomes de carbones du groupe alkyle en deux chaînes ayant des points d'attache différents sur le benzène. Si on compare le n-dodécylbenzène sulfonate et le n-décyl para-éthyl benzène sulfonate, on constate que cette fois et contrairement au cas précédent, c'est le tensioactif le moins ramifié (n-dodécylbenzène sulfonate) qui est le meilleur moussant.

Il semble que la raison en soit que le n-décyl *p*-éthyl benzène sulfonate occupe une aire superficielle nettement plus grande que son isomère monoalkylé, car le groupe benzène provoque une orientation différente par rapport à l'interface.

Ceci montre qu'il est souvent très difficile de prédire avec sûreté l'issue de telles compétitions.

### Type et dimension du contre-ion

Le type du contre-ion des tensioactifs ioniques a aussi son importance. Par exemple, on sait depuis très longtemps que les savons de potassium produisent plus de mousse que les savons de sodium et *a fortiori* d'ammonium. Il semble que ceci soit lié à la solubilité dans l'eau qui augmente avec l'alcalinité du cation.

On constate aussi que la moussabilité est liée à la dimension du contre ion. Par exemple, le dodécyl sulfate d'ammonium est un meilleur moussant que le dodécyl sulfate de tétrabutyl ammonium, car le cation associé à ce dernier occupe plus de place à l'interface et résulte donc en une moindre adsorption et une moindre cohésion.

### Additifs

Ces produits sont employés pour rechercher une synergie de propriétés. C'est le cas, en particulier, quand on veut à la fois obtenir beaucoup de mousse et une mousse stable.

### Supermoussants. Dodécanol avec dodécyl sulfate

Le cas le plus connu et utilisé est celui des **supermoussants** qui coexistent parfois naturellement avec le tensioactif principal, ou sont ajoutés volontairement.

Par exemple, le n-dodécyl alcool qui est une impureté du dodécyl sulfate de sodium. On constate qu'une solution à 0,1 % de dodécyl sulfate très pur produit une mousse qui disparaît au bout d'une heure, et que l'addition de 0,0001 % de dodécanol (soit un millième de la quantité de tensioactif principal) prolonge la persistance de la mousse au-delà de 10 h.

On peut expliquer ce phénomène par plusieurs effets. Premièrement, le dodécanol est une substance beaucoup moins hydrophile que le dodécyl sulfate et, de ce fait, plus tensioactive, c'est-à-dire qui s'adsorbe plus facilement. La proportion de dodécanol dans la couche superficielle est donc certainement bien supérieure à sa proportion au sein du liquide. Il y a donc une ségrégation superficielle qui fait qu'il y a beaucoup plus d'impureté à l'interface que dans le liquide.

Le dodécanol possède la même chaîne alkyl linéaire que le dodécyl sulfate, ce qui produit une excellente cohésion du côté du groupe lipophile. Par contre, le groupe hydrophile du dodécanol est un groupe hydroxyle (-OH) qui ne possède pas de charge et peut donc se placer « entre » les groupes sulfates sans être repoussé. L'alternance de groupes sulfates et hydroxyles permet donc d'augmenter l'adsorption et donc la cohésion. Ceci permet aussi de réduire la valeur de la tension superficielle. Certains auteurs mentionnent aussi que la meilleure cohésion résulte en une plus grande viscosité superficielle et rend plus difficile le transfert gazeux à travers les films. Tous ces effets convergent pour améliorer la moussabilité et la stabilité de façon très appréciable.

On remarquera que l'on peut prendre en compte ces phénomènes pour créer de meilleures molécules. Par exemple, le tensioactif le plus utilisé comme agent moussant performant dans les shampoings est aujourd'hui le lauryl éther [2] sulfate, qui n'est autre que du dodécyl sulfate auquel on a incorporé deux groupes oxyde d'éthylène pour réduire quelque peu son caractère ionique et augmenter l'adsorption.

### Supermoussants. Acide gras et savon

On est en présence d'une situation tout à fait semblable avec les savons, qui sont les sels alcalins d'acides gras typiquement en  $C_{16}$ - $C_{18}$ . Ces sels s'obtiennent en faisant réagir un acide gras et une base, et on a donc en fait un équilibre entre le sel dissocié en concentration  $[Ac^-]$  et l'acide non dissocié en concentration  $[AcH]$ . En général, la constante de dissociation dans l'eau est de l'ordre de  $10^{-6}$ .

$$K_a = 10^{-6} = \frac{[Ac^-] [H^+]}{[AcH]}$$

On peut donc calculer qu'à pH 8, on a 100 fois plus de savon que d'acide, c'est-à-dire qu'essentiellement tout l'acide dans la phase aqueuse est neutralisé.

On doit, toutefois, noter que l'acide non dissocié est beaucoup plus hydrophobe que le savon, et qu'il va donc s'adsorber de façon préférentielle à l'interface comme le faisait le dodécanol dans l'exemple précédent. On peut donc s'attendre à ce qu'il y ait beaucoup plus qu'un centième d'acide non dissocié dans le mélange (savon + acide non dissocié) ad-

sorbé à l'interface. L'acide, n'ayant pas de charge, peut se placer entre les molécules de savon, et comme dans le cas précédent il peut améliorer l'adsorption et la cohésion.

L'équation de dissociation indique que la proportion d'acide libre dans la phase aqueuse diminue quand le pH augmente. Comme cet acide libre en phase aqueuse est en équilibre avec l'acide libre adsorbé, on s'attend à ce que la quantité d'acide non dissocié à l'interface diminue aussi quand le pH augmente. L'expérience montre, en effet, que quand le pH augmente, la moussabilité passe par un maximum. A pH inférieur à ce pH optimal en matière de moussabilité, le mélange savon + acide non dissocié n'est pas assez hydrophile (il n'y a pas assez de savon), et à pH supérieur il n'y a pas assez d'acide non dissocié à l'interface pour améliorer l'adsorption.

On notera que la constante de dissociation est essentiellement la même pour tous les acides gras de longue chaîne et on doit donc s'attendre à ce que le pH optimal soit indépendant de l'acide, ce qui est le cas pour les acides purs, bien que la valeur optimale de la moussabilité dépende de la chaîne de l'acide.

Dans certaines formulations, on ajoute une petite quantité d'huile aux savons, ce qui peut sembler paradoxal puisque on constate souvent que l'huile a un effet antimoussant. Dans ce cas, la présence d'huile peut introduire un équilibre de partage liquide-liquide de l'acide non dissocié qui rentre en compétition avec l'équilibre de dissociation en phase aqueuse. Comme conséquence, la constante de dissociation apparente peut être considérablement modifiée, ce qui altère le mélange acide-savon à l'interface et donc le pH optimal. Dans la pratique, un peu d'huile peut diminuer le pH auquel on obtient la moussabilité maximale, ce qui peut être avantageux pour obtenir un produit moins irritant.

### Supermoussants. Alkanolamines

Les alkanolamides de type lauryl-myristyl mono-éthanol amide, lauryl-myristyl isopropanol amide ou mieux encore la lauryl-myristyl di-éthanol amide (plus soluble dans l'eau) illustrées sur la *figure 14* sont des additifs supermoussants que l'on incorpore à des systèmes tensioactifs anioniques possédant une chaîne alkyle similaire ( $C_{12}$ - $C_{14}$ ).



Figure 14 - Supermoussant de type alkyl (en général  $R = C_{12}$ - $C_{14}$ ) mono- et di-éthanol amide.

Comme dans les cas précédents, ces molécules non ioniques se placent entre les molécules chargées de tensioactif anionique, et on obtient une augmentation de l'adsorption, ainsi qu'une bonne cohésion du fait de la similitude des groupes lipophiles. Ceci se traduit aussi par une augmentation de la viscosité superficielle.

Ces additifs sont moins hydrosolubles que le tensioactif principal et ils réduisent donc la CMC. D'autre part, leur caractère non ionique permet de travailler avec une eau dure contenant même des ions divalents. Ils possèdent toutefois un inconvénient majeur, qui est leur instabilité chimique à pH acide.

### Supermoussants. Oxydes d'alkylamines

Les oxydes d'alkylamines grasses en  $C_{12}$ - $C_{14}$ , qui sont aussi utilisés comme supermoussants sont eux stables en milieu acide jusqu'à pH 3. Bien qu'étant des substances non ioniques d'après leur formule, il semble que ces substances agissent en fait sous forme protonnée comme un tensioactif cationique de type alkyl diméthyl hydroxy ammonium (*figure 15*). Il existe en effet un équilibre entre la forme non ionique et la forme cationique, mais la forme cationique disparaît pour se combiner avec les tensioactifs anioniques, et l'équilibre est déplacé, même à pH élevé.

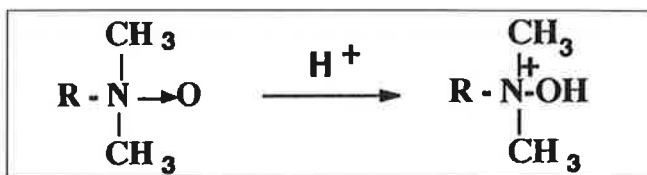


Figure 15 - Supermoussant de type oxyde d'alkyl (en général  $R = C_{12}$ - $C_{14}$ ) amine qui se protonne pour produire un surfactif cationique.

Chaque molécule de cationique se combine à une molécule d'anionique pour former un complexe « catanionique » essentiellement non ionique et possédant deux chaînes alkyles, et donc beaucoup moins hydrophile que les substances originales. Comme conséquence, il se produit une très forte cohésion qui favorise la moussabilité par divers effets.

### Mélanges anioniques-cationiques supermoussants

Certains produits moussants commerciaux contiennent une faible proportion (5-10 % du surfactif total) de tensioactif cationique quaternaire de type alkyl triméthyl ammonium, combiné avec un alkyl sulfate de même chaîne, en général  $C_{12}$ - $C_{14}$  pour maintenir une bonne solubilité dans l'eau.

La couche de tensioactif adsorbé présente donc une alternance de charges positives et négatives qui lui confère une exceptionnelle cohésion, puisque les charges produisent cette fois une attraction au lieu de la répulsion habituelle (*figure 16*). D'autre part, le caractère partiellement non ionique abaisse la solubilité et la CMC, et augmente la tensioactivité.

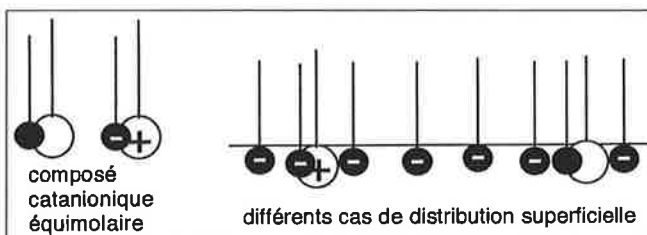


Figure 16 - Composé cationique supposé et distribution de l'adsorption à la surface gaz-eau.

Il faut, toutefois, savoir qu'au-delà des proportions indiquées on rencontre des problèmes de précipitation sous forme de cristaux liquides.

### Tensioactifs amphotères comme additifs ou moussants principaux

Le comportement des mélanges anioniques-cationiques, mentionné au paragraphe précédent, peut s'obtenir au moyen de composés amphotères.

Les tensioactifs amphotères sont souvent utilisés comme additifs supermoussants dans des mélanges. C'est le cas des alkyl bétaïnes qui possèdent un groupe ammonium quaternaire, et un groupe acide carboxylique qui est partiellement dissocié sous forme anionique à pH neutre ou alcalin, et n'est pas dissocié à pH acide. En conséquence, ces substances se comportent suivant le pH comme des cationiques ou des mélanges anioniques-cationiques. Elles produisent donc un effet similaire aux cationiques, mais elles ont l'avantage d'être très peu irritantes.

Certains amphotères s'utilisent comme agents moussants principaux comme le dérivé amphotère-non ionique indiqué sur la figure 17 dont le groupe hydrophile est à la fois non ionique et amphotère. Ces produits sont très doux et s'utilisent dans les shampooings pour bébés.

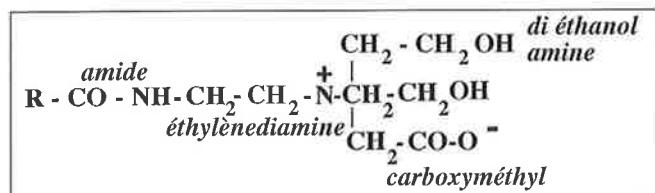


Figure 17 - Tensioactif amphotère doux utilisé dans les shampooings pour bébés.

### Électrolytes

L'effet des électrolytes est complexe (figure 18). En présence d'agents moussants anioniques conventionnels, les groupes hydrophiles de ces molécules adsorbées se repoussent et leur cohésion n'est donc pas ce que l'on pourrait souhaiter. Si on ajoute des électrolytes, on produit un effet d'écran qui tend à réduire ses répulsions et l'adsorption tend à augmenter.

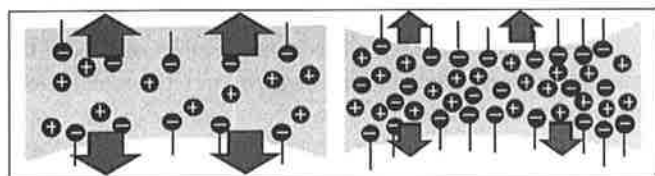


Figure 18 - Effets de l'augmentation de la concentration d'électrolyte.

D'autre part, on sait que la CMC tend à diminuer avec l'addition d'électrolyte du fait de la moindre dissociation du tensioactif anionique (en particulier s'il s'agit d'électrolytes polyvalents).

Du point de vue expérimental, on constate, en effet, qu'une faible concentration d'électrolyte tend à améliorer la moussabilité. Par exemple, on sait que les alkyl sulfates de courte chaîne ( $C_{10}$ ) moussent mieux dans l'eau dure que dans l'eau douce.

Toutefois, un excès d'électrolytes, *a fortiori* polyvalents, peut engendrer des effets contraires. D'un côté, la cohésion peut augmenter au point que la viscosité superficielle devient excessive avec pour conséquence le fait que le film

de tensioactif adsorbé devient cassant au lieu de rester élastique, ce qui réduit la moussabilité. D'autre part, l'excès d'ions provoque une compression de la double couche électrique qui réduit ou élimine la répulsion électrostatique susceptible de stabiliser les films minces dans la troisième étape (mousse sèche).

### Polymères - effet viscosifiant

Les polymères solubles dans un liquide augmentent sa viscosité, et éventuellement lui confèrent des propriétés non newtoniennes, ce qui ralentit tous les phénomènes hydrodynamiques de drainage des films épais ou minces. Comme il est très facile d'augmenter la viscosité avec quelques parties par million de polymère hydrosoluble de type polysaccharide ou autre, cette méthode est très utilisée.

D'ailleurs, beaucoup de mousses alimentaires utilisent des polymères stabilisateurs de ce style : protéines diverses comme l'albumine ou la gélatine, substances synthétiques comme la carboxy-méthyl-cellulose, etc. Ces polymères ne produisent pas seulement un effet viscosifiant du liquide du film ; ils participent souvent à un des mécanismes interfaciaux.

### Polymères - effet tensioactif

Certains polymères possèdent une structure macromoléculaire qui comporte des groupes hydrophiles et des groupes lipophiles ; à ce titre, ils peuvent être considérés comme des macrotensioactifs à condition qu'il existe un certain séquençage des groupes. C'est le cas de polymères de type « bloc » polyoxyde d'éthylène - polyoxyde de propylène (figure 19). Ces polymères possèdent un segment lipophile (polyoxyde de propylène - 50 à 100 groupes) et un segment hydrophile (polyoxyde d'éthylène - 50 à 100 groupes) à chaque extrémité ou *vice versa*.

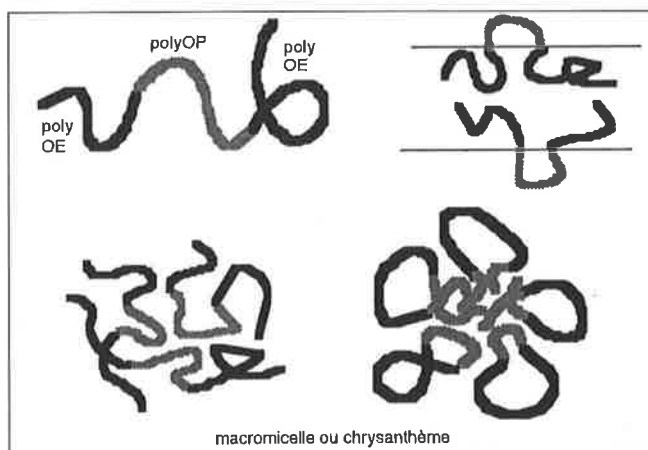


Figure 19 - Polymères de type « bloc » et les structures qu'ils produisent.

Ces macromolécules peuvent s'adsorber à la surface gaz-liquide et peuvent provoquer des effets de répulsion stérique considérables à distance suffisante (par exemple 500 Å) pour stabiliser les films. D'autre part, ces polymères s'associent en solution et produisent des structures micellaires qui sont susceptibles de gélifier le liquide, parfois en association avec un tensioactif, ce qui contribue considérablement à augmenter la moussabilité et surtout la stabilité de

la mousse. C'est le cas de certaines protéines comme la gélatine qui s'associe à un tensioactif pour stabiliser la mousse de la guimauve.

D'autres protéines ne sont pas nécessairement tensioactives, mais elles peuvent « précipiter » à la surface et prendre une forme presque solide après dénaturation. La stabilisation est alors due à une barrière solide située à la surface des bulles.

Il existe un autre type de polymères, les polymères greffés qui comportent une chaîne de nature lipophile sur laquelle sont greffés des groupes hydrophiles. Ces polymères sont susceptibles de s'adsorber à la surface et ils sont souvent de bons agents dispersants de solides, comme par exemple la lignine, qui est l'un des constituants du bois.

Ces polymères tendent à augmenter considérablement la viscosité superficielle et à recouvrir la surface d'une couche extrêmement rigide. Leur effet protecteur est donc souvent de type mécanique et il se rapproche de la stabilisation des mousses par de fines particules solides.

### Polymère d'association - cristaux liquides et microémulsions

La plupart des tensioactifs engendrent des structures associatives de type cristal liquide lorsque la concentration est suffisante. Certains forment des systèmes lamellaires ou hexagonaux à relativement faible concentration.

Plus les molécules sont linéaires et similaires (moins il y a de doubles liaisons et de ramifications), plus il est facile de produire des cristaux liquides.

On peut souvent produire des mousses très stables en fouettant des solutions concentrées de savons palmitique ou stéarique. Il suffit d'ailleurs de ne pas prendre de précaution particulière après avoir généré une mousse abondante avec une solution à 10 ou 15 % de savon, pour constater que l'on conserve la structure de mousse même après l'évaporation (presque) complète de l'eau libre. Les films sont alors composés de cristaux liquides de type multicouche (figure 20). C'est ainsi que l'on utilise ce type de mousse pour décorer les arbres de Noël avec une « neige » légère du meilleur aspect.

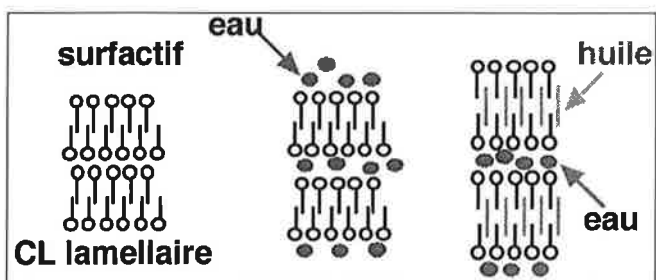


Figure 20 - Cristaux liquides.

Dans certaines conditions (tensioactifs à deux chaînes, ou associations), on peut obtenir des bicouches qui peuvent s'empiler pour former des cristaux lamellaires.

Des expériences très délicates ont montré que certains films pouvaient s'amincir sans se rompre jusqu'à se réduire à deux couches de tensioactif pratiquement sans eau entre elles (Exerowa et Kruglyakov). Ceci confirme que la rupture d'une mousse n'est pas un phénomène inéluctable.

### Effet de la température

La température agit sur pratiquement toutes les interactions moléculaires et on s'attend donc à ce qu'elle modifie tous les phénomènes et mécanismes énoncés auparavant. En général, une augmentation de température tend à réduire l'adsorption, ce qui est défavorable pour former et stabiliser une mousse. Pour contrecarrer l'effet d'une augmentation de température, il faudra donc compenser la diminution d'adsorption par un autre effet qui augmente la cohésion entre les molécules adsorbées.

Parmi les tensioactifs anioniques, les meilleurs moussants à 20 °C sont ceux qui possèdent une chaîne allyle en  $C_{12}$ - $C_{14}$  ; par contre à 40 et 90 °C, ce sont ceux qui ont un groupe lipophile respectivement en  $C_{16}$  et  $C_{18}$ . On remarque donc que la perte d'adsorption est compensée en augmentant la tendance à s'adsorber (produit plus hydrophobe) et en améliorant la cohésion grâce à un groupe lipophile plus long.

On ne peut toutefois continuer à allonger la longueur de la chaîne alkyle sans rencontrer des problèmes de solubilité. Il faut donc jouer sur les effets que l'on a discutés antérieurement, comme l'utilisation d'un groupe lipophile ramifié, qui tend à accroître la cohésion latérale sans trop pénaliser la solubilité. L'expérience montre qu'un anionique ramifié en  $C_{20}$  est un meilleur moussant à 40 °C que l'anionique linéaire de la même famille en  $C_{12}$  à 20 °C. Ceci indique que le gain de cohésion latérale, dû à l'augmentation du groupe lipophile de  $C_{12}$  à  $C_{20}$ , domine la réduction de l'adsorption provoquée par l'augmentation de température et la ramification de la chaîne alkyle, sans être trop pénalisé en ce qui concerne la solubilité.

Avec les non ioniques polyéthoxylés, l'augmentation de température réduit rapidement l'hydrophilie du tensioactif par désolvatation du groupe polyéther. Cet effet peut être favorable au début, car il tend à abaisser la CMC et à rendre le produit plus hydrophobe, ce qui accroît l'adsorption ; toutefois, la diminution de la solubilité du tensioactif peut provoquer le point de trouble et jouer alors un rôle antimoussant. D'autre part, l'augmentation de la température s'accompagne toujours d'une réduction de l'adsorption, qui, pour les tensioactifs non ioniques, n'est déjà pas très bonne à température ambiante.

### Changements globaux de formulation

On a vu tout au long des discussions antérieures que certains effets étaient très spécifiques des conditions particulières ou du tensioactif considéré, alors que d'autres sont plus généraux comme, par exemple, l'effet de la température qui engendre diverses modifications à la fois.

On peut donc penser qu'il est possible de changer la formulation non pas en modifiant la nature des substances sélectionnées, tensioactifs et additifs, mais en modifiant l'environnement physico-chimique dans lequel on les utilise.

On ne reviendra pas sur l'effet de la température, mais on rappellera que dans de nombreux cas, une variation de pH provoque des changements notables des propriétés des tensioactifs et des additifs utilisés. Dans le cas des acides gras et des désinfectants de type amine, c'est le pH qui détermine

l'hydrophilie du produit et par voie de conséquence les propriétés moussantes.

Finalement, on peut augmenter l'action des tensioactifs et additifs moussants en contrecarrant les différents phénomènes et mécanismes qui inhibent la formation de mousse ou qui facilitent leur rupture. Dans cet ordre d'idées, on peut réduire au maximum l'évaporation de l'eau qui accélère considérablement la rupture des films près de la surface libre, le cas échéant en ajoutant une couche superficielle de tensioactif insoluble, ou des solides finement divisés ne déclenchant pas d'effet antimoussant. D'autre part, on évitera la présence de substances tensioactives en phase gaz comme des alcools ou des éthers de faible poids moléculaire, car ils réduisent considérablement l'élasticité de Gibbs. Et bien entendu, on s'attachera à contrôler les effets antimoussants conventionnels liés à la présence de particules hydrophobes ou de substances susceptibles de s'étendre à la surface gaseuse.

## Conclusions

Il n'y a pas de doute que l'état de l'art concernant les mousses a notablement avancé depuis une dizaine d'années, mais il est aussi évident que l'on est encore loin d'une science exacte où tout peut s'interpréter et se prédire à souhait.

Après ce que l'on a vu, il semble tout à fait raisonnable de conclure qu'une bonne compréhension des phénomènes et des mécanismes, susceptibles de se produire dans la vie d'une mousse, est indispensable et déterminante pour mettre en œuvre ce que l'on appelle de plus en plus génie de la formulation des mousses.

Étant donné qu'il existe un très grand nombre de degrés de liberté, les connaissances établies ne sont pas toujours suffisantes, et le formulateur doit aussi faire preuve d'ingéniosité et d'astuce pour combiner les effets et trouver la solution optimale à chaque problème, et terminer par la corroborer expérimentalement.

Il est certain, en conclusion, que la recherche doit faire des progrès pour que la formulation des mousses passe de l'art de l'ingénieur à la science.

## Remerciements

Les auteurs remercient le CDCHT-ULA, de l'université des Andes, pour le soutien apporté aux travaux de recherches du Laboratoire FIRP sur les phénomènes interfaciaux, en particulier sur les mousses.

## Quelques références générales sur les mousses

- Bikerman J.J., *Foams*, Springer-Verlag, New York, États-Unis, 1973.
- Wilson A.J. (ed.), *Foams- Physics, chemistry and structure*, Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 1989.
- Garret P.R. (ed.), *Defoaming-Theory and industrial applications*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1993.
- Schramm L.L. (ed.), *Foams, Fundamentals and applications in the petroleum industry*, ACS Symp. Serie. 242, American Chemical Society, Washington, DC, États-Unis, 1994.
- Prud'homme R.K., Khan S.A., *Foams-Theory, measurements and applications*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1996.
- Exerowa D., Kruglyakov P.M., *Foams*, Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 1998.

## Textes choisis contenant des chapitres ou sections d'intérêt en ce qui concerne les mousses

- Levich V.G., *Physico-chemical hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, États-Unis, 1962.
- Schick M.J. (ed.), *Nonionic surfactants*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1966.
- Chilingarian G.V., Voratur P., *Drilling and drilling fluids*, Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 1981.
- Rieger M. (ed.), *Surfactants in cosmetics*, Dekker M., New York, États-Unis, 1985.
- Dickinson E.(ed.), *Food emulsions and foams*, Royal Society of Chemistry, London, Grande-Bretagne, 1987.
- Schick M.J. (ed.), *Nonionic surfactants - Physical chemistry*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1987.
- Rosen M., *Surfactants and interfacial phenomena*, J. Wiley and Sons, New York, États-Unis, 1988.
- Ivanov I.B. (ed.), *Thin liquid Films : Fundamentals and applications*, M. Dekker, New York, États-Unis, 1988.
- Edwards D.A., Brenner H., Wasan D.T., *Interfacial transport processes and rheology*, Butterworths, Stoneham, MA, États-Unis, 1991.
- Laughlin R.G., *The aqueous phase behavior of surfactants*, Academic Press, London, Grande-Bretagne, 1994.

## SANOFI CHIMIE

78-84, avenue Raspail - 94255 GENTILLY Cédex  
Tél. : 01 41 24 70 00 - Fax : 01 41 24 76 06

## DERNIERES INFORMATIONS CHIMIE 13

DIVERS DOCUMENTS SONT GRACIEUSEMENT DISPONIBLES AUPRES DES SERVICES INTERUNIVERSITAIRES CH 13 POUR L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE (à divers niveaux)

Date limite des demandes : 30 juin 1999

Dans la limite du nombre d'exemplaires actuellement disponibles, tous les documents thématiques (« écrits et visuels ») figurant sur la liste 4 ci-dessous sont accessibles à tout-e enseignant-e (université, école ing., classes prépa. ou second degré) sur simple demande (parvenant avant le 30-6-99) accompagnée d'une enveloppe demi-format timbrée à 4F50 à leur adresse. Dans tous les cas où la demande pourra être satisfaite, on ne vous demandera en retour que le seul remboursement forfaitaire de 30F pour frais d'envoi, pour chacun des documents que vous aurez demandés.

Tous ces documents ont fait l'objet d'une analyse de contenu, destinée à préciser avec soin les niveaux possibles d'utilisation (Ens. sup. avec cycle précisé, Cl. Prépa., Second degré, etc.) en rapport avec les programmes actuels de chimie enseignés à ces niveaux (étude réalisée à l'Université de Poitiers par B.GUYOT et P. RAFFARIN, mars 1999).

Le fascicule résultant de cette étude est disponible sur simple demande avec précision de son titre « Documents CH 13 pour l'enseignement de la chimie ».

*Avertissement : l'usage de ces documents supposera de la part de l'enseignant utilisateur, une adaptation mineure mais préalable, relative par exemple à la nomenclature ou à telle unité (modifiée ou normalisée depuis l'édition de ces documents).*

*La nature de cette adaptation est précisée dans le fascicule cité ci-dessus (Documents CH 13 pour l'enseignement de la Chimie), qui sera joint à tout envoi de document demandé.*

### 1. Les «contenus» d'un document thématique :

a) les informations indispensables ;  
b) des exercices «actifs» choisis en vue de l'acquisition par l'étudiant de «savoir-faire» limités mais bien définis (objectifs pédagogiques) ;  
c) des exercices tests, dont les corrigés sont systématiquement donnés pour permettre l'auto-évaluation.

### 2. Les «supports» de ces contenus :

Un ensemble thématique est constitué, en fonction de la nature des contenus et des objectifs, de documents écrits (fiches papier), visuels (diapositives, transparents) et parfois sonores (cassettes magnétiques).

### 3. A quelle «méthode pédagogique» correspondent ces documents?

Ils peuvent être utilisés au choix, en auto-enseignement, en enseignement dirigé actif, ou en enseignement traditionnel.

### 4. Liste des documents «écrits et visuels» disponibles

#### Série «Initiation aux concepts chimiques fondamentaux»

- **Isoméries** (47 fiches, 72 diapositives)
- **Analyse conformationnelle** (48 fiches, 48 diapositives, 22 transparents, 1 cassette)
- **Les structures cristallines** (61 fiches, 72 diapositives)

#### Série «initiation élémentaire aux méthodes et techniques chimiques»

- **Sécurité dans les laboratoires** (66 fiches, 80 diapositives, 1 cassette)
- **Mesure de la constante diélectrique et des moments dipolaires ; quelques applications** (11 fiches, 38 diapositives)
- **Radiocristallographie** (16 fiches, 24 diapositives)
- **La spectroscopie de masse** (80 fiches, 23 diapositives, 2 transparents)

#### Une «monographie chimique»

Information illustrée par des considérations intéressantes l'industrie, la biologie, la vie quotidienne, l'environnement, etc.

- **Le soufre** (25 fiches, 78 diapositives, 1 cassette)

Diffusé par les Services interuniversitaires CH 13, un instrument au service de «spectacles de chimie»

### « MAGIE ? CHIMIE ! »

#### Quelques fichiers et deux vidéofilms pour un Spectacle de chimie :

4 fichiers de 62 pages ; 2 vidéofilms de 3 et 46 mn sur une vidéocassette

Objectif : Proposer une image esthétique de la réaction chimique et donner toutes les indications permettant de réaliser 17 démonstrations spectaculaires, avec le souci de garantir la sécurité et préserver l'environnement. Une interprétation simplifiée des phénomènes observés est proposée.

Prix : 180 F en chèque (au nom de M. l'Agent Comptable) ou bon de commande au nom du CUDNME (Date limite des commandes : 30 juin 1999).

### PREMIERE ANNONCE

**Le Service Interuniversitaire de Ressources pour l'Enseignement de la Chimie (SIREC) entrera en service au 1-10-99** : il fera alors connaître la liste de nouveaux documents en préparation et poursuivra aussi la diffusion des documents suivants pour les niveaux post-baccalauréat.

#### Documents du Groupe THERMODIC

- Analyse exergétique de procédés industriels
- Oxydo-réduction et introduction à l'électrochimie
- Initiation pratique et théorique à la thermodynamique des systèmes hors équilibre
- La fugacité
- Thermodynamique de l'évolution des systèmes - Variations de degrés de liberté
- Emploi d'un diagramme chaleur-travail dans l'étude de la thermodynamique de base. Son application à la thermodynamique chimique.
- La modélisation quasi-chimique des défauts ponctuels dans les solides - Thermodynamique des interfaces; phénomènes superficiels
- Grandeurs thermodynamiques standard et tables thermodynamiques

#### Documents « Chimie Science Centrale»

Trois « étude de cas », sur l'histoire et l'épistémologie de la chimie

- La thermodynamique et l'effet Montesquieu : Les usages de l'entropie hors du champ de la thermodynamique
- Chimie, Histoire et Environnement. A propos d'une communication scientifique d'intérêt industriel présentée à l'Institut le 19 mars 1810.
- 1794- Condamnation de LAVOISIER : Une décapitation de la chimie par la révolution française ?

#### Documentation de base pour l'étudiant en chimie

- Sélection de données physico-chimiques (une base de données pour l'étudiant de 1<sup>er</sup> cycle)
- Règles élémentaires de nomenclature en chimie organique (avec initiation progressive aux exercices nom  $\approx$  formule).

**Pour toute information ultérieure concernant ces documents, contacter le SIREC par e-mail : patrice.raffarin@ac-poitiers.fr ou par fax : 05.49.45.36.22.**

CUDNME



Une adresse unique pour adresser vos demandes par courrier ou par fax :

**FACULTÉ DES SCIENCES - SERVICES INTERUNIVERSITAIRES CHIMIE 13**  
40, avenue du Recteur Pineau - 86022 Poitiers cedex  
Tél. 05.49.45.36.13 - Fax: 05.49.45.36.22



# L'espace épistémologique et didactique de la chimie

**Roger Barlet\*** professeur

**Summary :** *Epistemological and learning field of chemistry*

*Chemistry is very present in daily life but remains largely misunderstood by general public. This article intends to assert identity of this rich and creative discipline in relation to physics and biology.*

*Epistemology of chemistry is very specific : education to variety, significance of experimentation, complexity of chemical reactions... Chemistry history of these two last centuries is particularly rich in key epistemological levels, characteristic of its development.*

*This nature leads to a real autonomy in teaching and learning : dual microscopic-macroscopic approach, confrontation between experimentation and modelization, importance of language... Consequently the work in education chemistry is largely opened.*

**Mots clés :** *Chimie, épistémologie, didactique, apprentissage.*

**Key-words :** *Chemistry, epistemology, teaching, learning.*

Dans une période où l'interdisciplinarité est à l'honneur et où les interfaces et les confrontations entre les disciplines prouvent chaque jour leur fécondité, il est plus que jamais nécessaire pour les chimistes d'affirmer la richesse et la spécificité de leur discipline.

Il est pourtant vrai que les chimistes aujourd'hui, comme hier sans doute, éprouvent un réel malaise et en même temps un fort sentiment d'appartenance. Ils ont la perception d'une discipline qui reste largement méconnue et mal aimée du grand public et dont l'image oscille entre la technicité des usines et laboratoires modernes et l'archaïsme des flacons et cornues d'antan.

Pire même, la chimie est souvent mise en accusation : ne menace-t-elle pas en permanence l'environnement même si ce sont les progrès de ses moyens analytiques qui permettent de prendre la mesure de la pollution ? N'est-elle pas perçue comme le domaine de l'artificiel, forcément suspect, face au naturel, forcément bénéfique, même si la structure, la réactivité ou la toxicité des molécules ne sont pas liées à leur origine naturelle ou synthétique.

Les faibles connaissances en chimie du grand public ne font qu'aggraver le phénomène et montrent combien les chimistes ont du mal à communiquer et à faire connaître réellement leur discipline : passe encore que la seule molécule connue soit celle de l'eau mais que le dioxyde de carbone soit confondu avec la « dioxine de carbone qui produit l'effet de serre » [1] montre l'étendue du fossé. Les chimistes savent pourtant mieux que quiconque combien ce procès et cette méconnaissance sont contraires à l'évolution économique et culturelle : la chimie, omniprésente dans la

vie de tous les jours, est une grande dispensatrice de biens, de matériaux et de confort même si elle se doit d'étudier les problèmes d'environnement, aussi bien à court qu'à long terme.

La chimie sait quelquefois apparaître sous un jour plus avenant et montrer son importance. Il n'est pas anodin que les nouveaux programmes du secondaire parlent de « *chimie des champs et des jardins* » en seconde ou de « *molécules de l'hygiène, de la beauté et de la santé* » en terminale. Convenons cependant que les chimistes, convaincus du modernisme et de l'avenir de leur discipline, ont du mal à dépasser leur sentiment de frustration devant une image sociale assez négative et adoptent souvent un profil bas. La chimie serait-elle, selon la formule du professeur Mathey à la fois un géant économique et un nain culturel [2] ? Serait-elle la science du XIX<sup>e</sup> siècle qui a d'abord cédé le pas à la physique, science du XX<sup>e</sup> siècle, puis à la biologie, science du XXI<sup>e</sup> siècle ?

Nous souhaitons, dans cet article, contribuer à l'analyse des caractères distinctifs et spécifiques de la chimie et montrer sa forte identité. Cette identification sera faite à partir de la délimitation d'un espace épistémologique, lié à sa nature propre et à quelques phases clés de son développement, et d'un espace didactique, mettant en évidence les difficultés de son enseignement et les enjeux que l'on retrouve dans la formation de tout chimiste.

## Une identité affirmée

### Une science expérimentale

La chimie est avant tout une science expérimentale qui étudie les propriétés, la réactivité et la structure d'une mul-

\* Laboratoire interdisciplinaire de didactique des sciences expérimentales, bât. Chimie Recherche, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04.76.51.48.35. Fax : 04.76.51.42.51. E-mail : Roger.Barlet@ujf-grenoble.fr

titude d'espèces (plus de 15 millions actuellement). En même temps, elle cherche à organiser et structurer cette diversité.

La chimie, en tant qu'activité expérimentale, se perd dans la nuit des temps (métallurgie, fermentations, fabrication des teintures, colles, savons, parfums etc.). La bibliothèque d'Alexandrie, point de rencontre des traditions grecque et égyptienne, a accompagné les premières activités de laboratoire organisées. Les activités expérimentales se sont poursuivies au cours de la longue nuit alchimiste et ont abouti à un capital de savoir-faire, malgré le culte du mystère et de l'ésotérisme qui accompagnait cette période. Ce n'est pourtant qu'à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle (fin du phlogistique, avènement de la chimie quantitative de Lavoisier...) que les conditions ont été réunies pour l'élaboration et l'émergence des bases structurales de la chimie. Cette émergence a encore duré un bon siècle alors que les bases de la mécanique et de l'optique (Galilée, Descartes, Newton...) étaient déjà largement acquises.

L'histoire a ainsi montré que l'interprétation de la diversité des réactions, des phénomènes et des observables en chimie n'est pas chose simple. Expliquer, selon la formule de Jean Perrin, « le visible compliqué » par « l'invisible simple » a nécessité de longues controverses autour de la théorie atomique, particulièrement en France où « équivalentistes » et « atomistes » se sont durement affrontés jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> avec des figures de proue, tels Berthelot et Wurtz [3].

Le champ expérimental de la chimie est très vaste et il est difficile à circonscrire a priori. Les nouvelles réactions, comme les nouveaux produits quotidiens ou industriels (alimentation, hygiène, matériaux, médicaments, engrais...), sont chaque jour plus nombreux. Les progrès de la chimie permettent d'anticiper et de prévoir, mais en même temps la création continue de nouvelles espèces et de nouvelles transformations n'échappe pas à de multiples aléas. Tout ne peut pas être prévu et le qualitatif ou l'approximatif, lié à la diversité des conditions expérimentales, supplante souvent le calcul rigoureux et définitif.

## Les rapports avec la physique

Affirmer l'identité de la chimie, c'est également bien identifier ce qui la distingue des disciplines voisines, telles que la physique et la biologie, et analyser l'évolution de ses rapports de proximité avec ces deux disciplines.

En se limitant aux trois derniers siècles, on peut mesurer combien la physique a longtemps joué un rôle dominant dans ses rapports avec la chimie :

– au siècle des lumières, Venel précise dans l'encyclopédie que « *la chimie est peu cultivée parmi nous* », que c'est « *la physique des petits corps* », c'est-à-dire une sous-classe de la physique, mais, en même temps, il regrette vivement que les chimistes pensent n'avoir d'autre avenir que dans le mimétisme de la physique et il loue leur « *passion de fou* », leur capacité à avoir « *un thermomètre au bout des doigts* » et « *une horloge dans la tête* » ;

– Diderot, dans ses « *pensées sur l'interprétation de la nature* » met en avant l'importance de l'expérience en chi-

mie et dénonce le mépris de ceux qui réfléchissent pour ceux qui apprennent à partir de l'expérience [4] ;

– Kant ne considère pas la chimie pré-lavoisienne comme une science, à l'inverse de la physique, car, pour lui, la caractérisation d'une science réside dans la mathématisation jointe à l'abstraction ;

– la révolution scientifique apportée par Lavoisier rapproche la chimie de la physique et, par un véritable effet table rase, récuse la tradition artisanale du savoir-faire et consacre l'importance de chimie quantitative et de la mesure, nouveau critère de scientificité (thermomètre, calorimètre, balance...) ;

– au XIX<sup>e</sup> siècle, la situation devient plus contrastée car si Auguste Comte, dans sa classification positiviste, assigne une place modeste à la chimie et conteste son statut de science à part entière, en même temps la chimie ayant assis ses bases structurales se construit une identité conquérante et devient (avènement de la synthèse, découverte d'éléments, essor industriel...) « la science des professeurs » [4] ;

– au XX<sup>e</sup> siècle, ce territoire à peine construit tend à se démembrer devant les avancées de la physique qui ébranle l'identité de l'élément face aux familles radioactives, incorpore à son histoire l'atome de Bohr, pourtant nourri par la chimie, et affirme par son atome quantique le pouvoir des lois physiques devant les lois de la chimie, vouées à des approximations.

Cependant, la croissance exponentielle du nombre d'espèces chimiques oblige à des efforts de structuration et de rationalisation propres à la chimie (modèles de la liaison, transferts de doublets entre donneur et accepteur, mésométrie, mécanismes réactionnels, effets de solvant, etc.). Cette rationalisation a été rendue possible par de véritables changements successifs de paradigme au sens de T.S. Kuhn [5], particulièrement en chimie organique [6] :

– le paradigme Lewis permettant la représentation des entités en réaction ;

– le paradigme quantique, en rupture avec toute représentation figurée et associée au concept de fonction d'onde ;

– le paradigme milieu permettant de passer de l'entité isolée à la dimension sociomoléculaire du groupe d'entités.

La chimie physique, de son côté, crée son propre espace au XIX<sup>e</sup> et au XX<sup>e</sup> siècle : thermodynamique chimique, potentiel chimique, systèmes dissipatifs producteurs d'entropie, exigences cinétiques d'une réaction chimique, équilibres chimiques... Aujourd'hui, l'interface avec la physique, historiquement plus affirmée au niveau de la chimie physique, présente de nouveaux développements (nanostructures et nanoréacteurs, microscopie à effet tunnel et applications, chimie du solide etc.).

## Les rapports avec la biologie

**Du vitalisme à la biologie moléculaire contemporaine,** les rapports entre chimie et biologie se sont totalement modifiés. Que de chemin parcouru, en un siècle et demi, depuis 1828, date de la synthèse de l'urée par Wöhler à partir du cyanate d'ammonium. Cette synthèse a marqué le début de l'ébranlement du principe de la « force vitale » et de l'idée selon laquelle les processus vitaux n'obéiraient pas

aux lois et aux mécanismes physico-chimiques. La multiplication des synthèses en chimie organique (*figure 1*) et l'abandon de la théorie de la génération spontanée contribuèrent rapidement à montrer que chimie et biologie, malgré leurs champs distinctifs, ne manquaient pas de points de convergence. Il n'est d'ailleurs pas contestable que le langage très spécifique de la chimie, fait de formules et de multiples symboles pour expliciter la notation chimique, a été adopté tel quel par les disciplines voisines au premier rang desquelles la biochimie mais aussi la biologie ou la géologie.

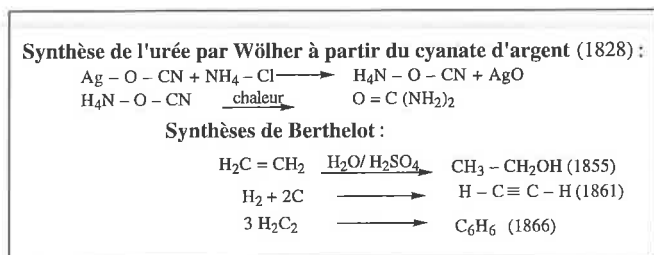


Figure 1 - Les premières synthèses.

Aujourd'hui, le développement des synthèses dans le domaine des substances naturelles, la connaissance des mécanismes de la biosynthèse des protéines, l'essor de l'enzymologie, le déchiffrement de la carte du génome, tendent à rapprocher chimie moléculaire et biologie moléculaire. La **reconnaissance moléculaire**, concept biologique, se trouve associé à la **chimie supramoléculaire**, concept chimique, popularisé par J.-M. Lehn [7]. La spécificité des processus biologiques et en particulier leur caractère asymétrique n'empêche pas une convergence avec la chimie.

Les chimistes essaient de mieux comprendre les mécanismes biologiques pour mieux les réutiliser en chimie (essor de la chimie biomimétique, élaboration de modèles d'enzymes, essor de la chimie de coordination...). Cette évolution s'est d'ailleurs traduite de façon remarquable par l'attribution du prix Nobel de chimie en 1993 à K.B. Mullis pour la PCR (polymérase chain reaction), technique d'amplification génique développée dans les années 80 et utilisée en routine aujourd'hui en biologie moléculaire.

On peut, cependant, se demander si, dans cette convergence entre chimie et biochimie, l'identité de la chimie ne risque pas d'être menacée par une sorte de biocentrisme continu. D'une part, il est certain que l'essor de la biologie moléculaire, les manipulations d'ADN, tendent à donner à la biologie un impact culturel et médiatique qui diffuse peu vers la chimie. D'autre part, les chimistes ne risquent-ils pas de devenir prestataires de services et de molécules pour les biologistes ? Les radiopharmaceutiques, les molécules actives au plan thérapeutique, l'activité enzymatique ne sont-elles pas devenues plus intéressantes par leur champ d'action biologique que par leur mode d'action et de connaissance chimique ? Pour reprendre le mot de Bachelard, la chimie ne serait-elle pas « plus utile à la vie » qu'à « l'esprit » ?

Bien entendu, on peut tout au contraire penser que l'interface chimie-biologie, en plein développement actuellement dans beaucoup de laboratoires de chimie organique, consti-

tue un lieu de travail interdisciplinaire particulièrement fécond pour la chimie. Le formidable laboratoire biochimique constitué par la nature, qu'on trouve déjà dans le plus simple des colibacilles, montre que les processus biochimiques n'ont pas d'équivalent en finesse, en complexité et en efficacité (sélectivité et pouvoir catalytique des enzymes par exemple). Ils dépassent de loin tout ce qu'on peut réaliser au laboratoire chimique. La connaissance des modes d'action, l'élucidation d'une partie de la complexité des mécanismes biochimiques, la mise en œuvre d'une certaine modélisation biomimétique peuvent cependant constituer un nouveau champ d'action pour les chimistes.

## Un espace épistémologique bien identifié

L'analyse des rapports de la chimie avec la physique et la biologie et l'évolution de ces rapports, au cours de l'histoire récente, nous montrent donc les risques de perte d'identité d'une discipline carrefour comme la chimie. Sa proximité avec ces deux disciplines la met néanmoins en situation de développer des interfaces d'autant plus fécondes qu'elle y préservera son identité. Entre relégation au rang de discipline-outil ou promotion au rang de science centrale, la chimie peut affirmer son identité disciplinaire à partir d'un espace épistémologique bien délimité.

## Un champ et un objet d'étude liés à la société et à l'industrie

Domaine de l'étude des **propriétés des espèces**, la chimie est en même temps un lieu d'étude **des structures et des réactions chimiques**, une science de la matière et de ses transformations :

- la notion d'*espèce chimique*, dont la création n'a pas de fin et dont l'acte de naissance conceptuel (Proust) ne remonte qu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle, est la pierre angulaire, le préalable de toute étude de la chimie ;

- la réaction chimique est l'étude de la transformation de ces espèces, « *le processus qui a pour résultat la conversion d'une ou plusieurs espèces chimiques en une ou plusieurs autres espèces chimiques* » (IUPAC).

La nature expérimentale de la chimie, enracinée dans l'histoire, est relayée par l'imagerie populaire aujourd'hui comme elle l'était hier :

- le succès de l'opération « Graine de Chimiste » menée dans les écoles et les collèges renvoie à l'évocation spontanée de la chimie, par des élèves de troisième, au moyen de mots liés au laboratoire et à l'expérimental [8] ;

- les cours publics et les démonstrations du XVIII<sup>e</sup> siècle au Jardin du Roy par des propagandistes célèbres de la chimie, tels Rouelle et Macquer, ont beaucoup fait pour la promotion de la chimie expérimentale.

Cette imagerie très expérimentale va de pair avec une image sociale assez duale : la chimie reste très associée à la pollution, à l'artificiel, à la toxicité des produits et, en même temps, elle s'affirme de plus en plus comme le lieu de mise au point de nouveaux matériaux, destinés à améliorer notre bien-être, ou de « nouvelles molécules », efficaces sur le

plan thérapeutique. L'analyse de la perception par le grand public de quatre mots caractéristiques montre bien ce contraste [9] :

- le terme *chimie* évoque une science positive, créatrice de produits, omniprésente, utile et réparatrice, qui possède un champ scientifique, une pratique et un langage ;

- le terme *chimistes* évoque une profession honorable et intéressante ;

- les termes *produits chimiques* et *industrie chimique* sont, au contraire, liés à danger, toxicité et pollution malgré les progrès récents et déterminés de la profession dans ce domaine.

Le poids économique de la chimie est d'ailleurs plus important que celui de n'importe quelle autre discipline scientifique :

- la chimie alimente une industrie chimique puissante (environ 15 % de la valeur ajoutée industrielle, près de 20 % des exportations industrielles françaises) ;

- les entreprises industrielles du secteur chimie sont parmi les plus puissantes entreprises mondiales (Rhône-Poulenc Rorer, Elf Aquitaine, Rhodia Chimie...) ;

- il existe une Union des Industries Chimiques qui n'a pas son équivalent dans d'autres disciplines ;

- le génie des procédés et la chimie industrielle sont des domaines d'étude qui ont leur répondant direct dans l'industrie et qui, tout en continuant à alimenter la formation des ingénieurs chimistes, se développent largement, à l'heure actuelle, dans les IUP universitaires.

## Une culture spécifique

**La culture de l'espèce chimique et la chimiodiversité**, la capacité à synthétiser de nouvelles molécules caractérisent aujourd'hui la chimie et le chimiste. Ces molécules peuvent conduire à un niveau de complexité qui fait du chimiste un véritable « architecte de la matière ». Il n'y a pas de commune mesure entre la synthèse de l'urée et celle de la vitamine B12 en 1976 par Woodward et Eschenmoser (structure tétrapyrrolique obtenue par une centaine d'étapes ayant mobilisé 120 chimistes). L'accès contemporain aux « supermolécules », capables de conduire à des assemblages moléculaires programmables, rend plus que jamais pertinente la définition de Marcelin Berthelot « *la chimie crée son propre objet d'étude* ».

En même temps, cette culture de l'espèce chimique est récente et ne s'est pas faite sans soubresauts au début du XIXe siècle : une des difficultés épistémologiques majeures, observée dans le développement de la chimie, a été la loi d'Avogadro-Ampère, c'est-à-dire l'observation que les gaz, quelle que soit leur nature, occupent le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression. Il y avait là une sorte de négation de l'espèce, de paradoxe, qui n'a pu être interprété, que plus tardivement, par le modèle du gaz parfait considérant les molécules de gaz comme indépendantes les unes des autres, à pression modérée.

**Le chimiste doit posséder la double culture du microscopique et du macroscopique.** Il évolue en permanence entre le niveau de *l'entité chimique isolée*, particulièrement lorsqu'il étudie les structures, et le niveau de la *collection gigantesque d'entités*, lorsqu'il étudie les phénomènes et les

réactions chimiques observables. Le passage de cette modélisation microscopique (on devrait plutôt dire nanoscopique) à la réalité macroscopique caractérise fortement l'épistémologie de la chimie. La confrontation de cette double culture apparaît typiquement dans les équilibres chimiques.

**La modélisation microscopique et structurale** est le moyen pour le chimiste de mettre en ordre et de rationaliser le comportement des multiples espèces chimiques. Elle permet de rendre intelligibles et interprétables les diverses observations expérimentales :

- modélisation atomique et moléculaire prenant appui sur de puissantes techniques de détermination des structures telles que la RMN et la spectrométrie de masse ;

- modélisation de Lewis permettant de prédire en partie structure et réactivité ;

- modélisation de Gillespie permettant de prévoir l'organisation dans l'espace autour d'un atome central ;

- modélisation espèces-milieu permettant d'expliquer le comportement d'espèces chimiques qui ne sont jamais isolées sauf en phase gazeuse suffisamment diluée.

Cette modélisation microscopique vaut surtout pour le chimiste moléculaire. Le chimiste du solide qui s'intéresse, lui, à des objets, des matériaux présentant un nombre infini d'atomes (cristaux, feuillettes, fibres, composés d'intercalation...) aura recours à une modélisation structurale appuyée sur de puissants outils analytiques (spectrographie de rayons X, EXAFS, etc.).

## Un rapport à l'expérimental fort et complexe

**Le champ expérimental est d'une diversité infinie en chimie.** Il n'a pas de limites : création continue de nouvelles espèces, structure spécifique de chaque réactif, variété des conditions de milieu, compétitivité des réactions, orientation dépendante des conditions réactionnelles... On comprend que l'expérimental soit ainsi le fondement épistémologique de la chimie mais que, dans ce véritable maquis expérimental, le contrôle précis de chacun des paramètres directeurs de la réaction chimique soit particulièrement difficile.

L'expérimentation et sa diversité sont donc fondamentales en chimie, comme dans les disciplines expérimentales voisines que sont la physique et la biologie, mais avec une dimension spécifique. Comme la biologie, la chimie est une science de la complexité mais avec le pouvoir de créer sans cesse, et quelquefois de façon inattendue, de nouvelles espèces qui deviennent de nouveaux objets d'étude. Pour reprendre un graphe connu de Jean-Marie Lehn [7], si l'axe de la complexité caractérise la biologie, l'axe de la diversité et de la créativité, combiné avec l'axe de la complexité, singularise la chimie (*figure 2*).

Dans ce contexte de complexité expérimentale, il est hautement souhaitable de pouvoir disposer d'une **modélisation prédictive**, mais la première fonction de la modélisation en chimie vise à interpréter la richesse expérimentale, à expliquer plutôt qu'à prédire. C'est en dernier recours l'expérimentation qui, dans tous les cas de figure, fonde le savoir. Le **va-et-vient entre modélisation et expérimentation** ajuste en permanence le contenu de ce savoir. Les modèles s'emboîtent et deviennent plus performants au fur et à mesure qu'ils sont capables de répondre à davantage de situa-

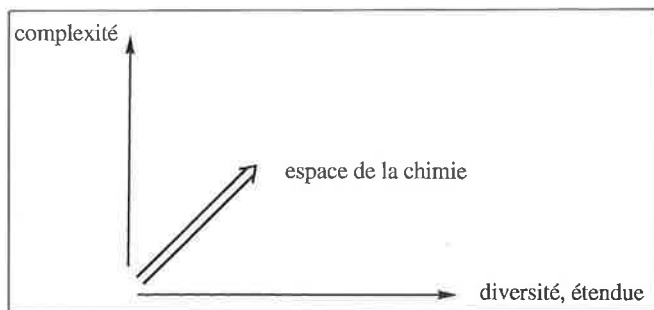


Figure 2 - La chimie entre diversité et complexité.

tions expérimentales mais ils se réfèrent inévitablement à un champ expérimental limité. Toute modélisation ne peut être qu'approchée et révisable. Elle permet difficilement l'accès à la prédiction. La richesse et la complexité expérimentale ne s'accroissent pas, comme en physique, d'une modélisation très mathématisée et à fonction aussi prédictive. La modélisation et l'expérimentation entretiennent en chimie, plus qu'ailleurs, un rapport dialectique, un va-et-vient continu. Si en physique on utilise les développements limités nécessaires, au second ordre par exemple, en chimie, dans les domaines mathématisés comme la thermodynamique, on utilise plutôt la notion de variable d'écart ou de coefficient d'activité. Cette présentation permet de « coller » à l'expérience tout en renvoyant à une notion cohérente et unifiée comme celle des potentiels chimiques ou de l'énergie potentielle, associée à la fonction enthalpie libre  $G$  (cf. l'introduction d'un ouvrage d'enseignement très récent) [10].

Dans ce rapport à l'expérimental, la **part d'imprévu** demeure importante. Comme le souligne P. Laszlo, la chimie n'est pas seulement faite de procédures méthodiques et réfléchies aboutissant à coup sûr au résultat attendu ; elle est aussi le lieu de l'inattendu « *c'est une science expérimentale... qui fait une large part à la découverte fortuite* » [11]. J. Jacques ne dit pas autre chose lorsqu'il évoque la découverte intuitive, subite et inattendue, s'imposant par des voies autres que celles d'un raisonnement construit. Cette découverte heureuse appelée « *sérendipité* » coexiste évidemment avec la découverte plus classique, produit d'un raisonnement et d'une longue patience. Il cite comme exemples de sérendipité la découverte des propriétés analgésiques de l'aspirine ou encore la synthèse du Teflon ou du polychloroprène. Il ajoute « *cette science [la chimie], consciente de ses limites actuelles comme de ses capacités reconnues, se laisse quotidiennement surprendre* » [12].

### Une approche multifactorielle et systémique

L'approche de la chimie, science de la diversité illimitée autant que science de la complexité, ne peut être que multifactorielle. Les paramètres qui contrôlent les espèces en réaction ou plutôt leur sociologie moléculaire sont très nombreux :

- structure spatiale et électronique de la molécule solvée ;
- interaction espèces-solvant ;
- structure et interactions des réactifs et des substrats ;
- interactions intra- et intermoléculaires ;
- énergie d'activation, enthalpie libre, entropie, etc.

Dans une réaction caractéristique de la chimie organique, la substitution nucléophile  $S_N$ , un auteur américain a identifié 17 paramètres directeurs [13]. Cela ressemble assez au rôle des 12 facteurs de la coagulation sanguine ou au contrôle des équilibres physiologiques homéostatiques tels que la glycémie et la calcémie.

Sans accéder au niveau de complexité des mécanismes biologiques, la chimie nécessite, comme la biologie, la prise en compte globale de ces multiples paramètres et une approche holistique et systémique fondée sur la diversité des interactions. Comme la biologie, mais à un degré un peu moindre, la chimie paraît relever du « *macroscopie* », instrument utilisant la méthode systémique et adapté à l'infiniment complexe comme le microscope l'est à l'infiniment petit et le télescope à l'infiniment grand [14].

### Le poids du langage en chimie

Comme dans les autres disciplines scientifiques, la langue est en chimie le véhicule de la conceptualisation, de la rigueur et de la précision mais s'y ajoute, en propre, des rôles assez spécifiques.

Le langage de la chimie s'apparente à une **véritable linguistique** [11] :

- le langage moléculaire ressemble au langage des mots « *de même que les mots sont des arrangements de phonèmes, les molécules sont des arrangements d'atomes... à la productivité du langage répond la créativité du chimiste de synthèse* » ;

- le récit chimique est métaphorique avec des acteurs invisibles, des pauses très fugaces et un codage incessant du visible par l'invisible, du tangible par le conceptuel.

Le langage joue un **rôle fonctionnel** en chimie :

- la chimie est une science qui doit disposer d'une nomenclature pour décrire des espèces ;

- cette nomenclature a beaucoup évolué depuis les alchimistes en passant par la révolution du langage de 1787 [15]. Le patrimoine expérimental de la chimie a fait coexister une nomenclature d'usage et une nomenclature officielle plus rigoureuse (IUPAC) à la fois pour l'identification des composés et l'identification de leur stéréochimie.

Le langage joue un **rôle symbolique** en chimie avec les aspects suivants :

- un langage sémantique propre (les éléments, les atomes, les molécules, les ions...) ;

- la constante d'Avogadro  $N_A$ , opérateur assurant le passage du microscopique au macroscopique ;

- l'équation de réaction permettant de faire le bilan en masse et en volume des réactions chimiques ;

- la représentation des équilibres chimiques ;

- le langage graphique ou pictographique tant au niveau structural et spatial qu'au niveau réactionnel ou intervient le langage des flèches ;

- le langage idéographique et le poids de l'implicite [16].

### Quelques paliers épistémologiques clés

L'histoire de ces trois derniers siècles révèle quelques phases clés du développement de la chimie qui peuvent être

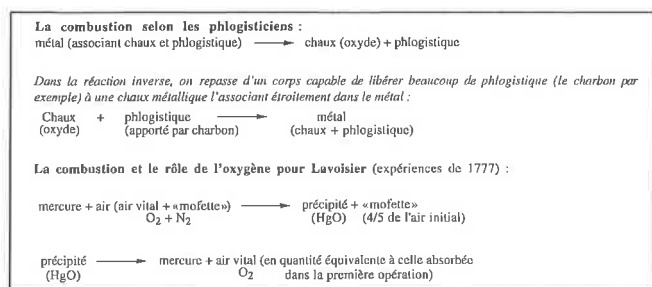


Figure 3 - Combustion et phlogistique.

vues comme des paliers épistémologiques, ou encore des changements de paradigme au sens de Kuhn [5]. Ces jalons sur les chemins de la connaissance en chimie, produits de processus non linéaires et souvent erratiques, illustrent bien son épistémologie.

### De la théorie du phlogistique à une théorie scientifique de la combustion

Au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, malgré le développement de la chimie des gaz et des premières machines à vapeur, le feu reste, pour beaucoup de chimistes, l'un des éléments d'Aristote et il manque une théorie scientifique de la combustion.

C'est Stahl qui va énoncer, en 1723, la première théorie cohérente, la **théorie du phlogistique**. Cette théorie devient très populaire et reçoit une très large audience (la « sublime théorie » selon Macquer). Elle donne une nouvelle identité à l'élément feu puisque le principe de l'inflammabilité, le phlogistique (du grec phlogiston : combustible), est répandu intimement dans la matière et s'en échappe à la combustion. Le métal calciné perd alors son phlogistique et devient chaux tandis que l'air est le solvant du phlogistique (figure 3).

Entre 1772 et 1777, Lavoisier va proposer une théorie de la combustion fondée sur des expériences rigoureuses :

- conduite en tube scellé, la combustion ne donne aucune variation de poids ;
- le métal transformé en chaux augmente de poids mais, en même temps, celui de l'air du récipient diminue.

Il donne alors son plein sens à la découverte récente de l'oxygène « l'air du feu » et considère que l'air atmosphérique n'est pas un élément mais contient de l'oxygène, responsable de la réaction de combustion et de la calcination des métaux, et un gaz inerte la « mofette » (qui ne prendra le nom d'azote que dans la nomenclature de 1787) (figure 3).

### Émergence des structures et développement des synthèses

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, le nouveau contexte de la chimie (lois de conservation de la matière, notion d'élément débarrassé du carcan aristotélicien, théorie scientifique de l'oxydation) lui donnait les bases nécessaires pour la naissance de la chimie quantitative et la recherche nouvelle d'une interprétation microscopique.

La **théorie atomique de Dalton**, émise dès 1803, allait pourtant mettre plus d'un demi-siècle pour s'imposer en Europe (congrès de Karlsruhe en 1860) et près d'un siècle

pour s'imposer définitivement en France. Elle s'appuyait pourtant sur la loi des proportions définies de Proust qui, établissant clairement en 1806 la distinction entre mélange et combinaison chimique ainsi que la constance de composition des combinaisons, signait le véritable **acte de naissance de l'espèce chimique**.

Il est vrai que la querelle entre **atomistes et équivalentistes**, qui va durer pratiquement tout le siècle, est typique d'une double approche microscopique et macroscopique qui caractérise la chimie. Les atomistes (Laurent, Wurtz...) s'intéressent avant tout à la structure et à la lisibilité microscopique qui ne dérive pas de l'expérience mais de racines théoriques et abstraites. Au contraire, les équivalentistes sont des expérimentalistes (Berthelot, Sainte-Claire Deville) qui ne s'intéressent pas à cette approche microscopique mais seulement aux rapports pondéraux relatifs, aux *équivalents*.

Il est également vrai que la difficulté de concevoir des molécules gazeuses diatomiques et d'interpréter la loi d'Avogadro-Ampère a constitué une pierre d'achoppement qui n'a été levée qu'au congrès de Karlsruhe par Cannizzaro.

Si le retard apporté à la théorie atomique et à l'**étude des structures** (tétravalence du carbone, structure cyclique du benzène, théorie du carbone tétraédrique) a été tel, c'est aussi parce que le choix avait été fait par certains, tels Berthelot, d'accéder à de nouveaux composés, de privilégier le développement des synthèses. Pour ceux là, la théorie des équivalents était suffisante pour faire de la chimie expérimentale même si les structures demeuraient inconnues... Il est bien vrai que la synthèse, dès 1856, par Perkin de la mauvéine, premier colorant artificiel, qui allait bientôt être suivie de celle de l'alizarine en 1869 (figure 4), anticipait largement sur les structures.

Cette **dualité espèces-structures** est bien d'ailleurs une caractéristique de la chimie dont une nouvelle manifestation se retrouvera à propos de la chimie organique près d'un siècle plus tard (priorité donnée soit aux mécanismes et à la structure spatiale et électronique soit aux nouvelles réactions et à la synthèse).

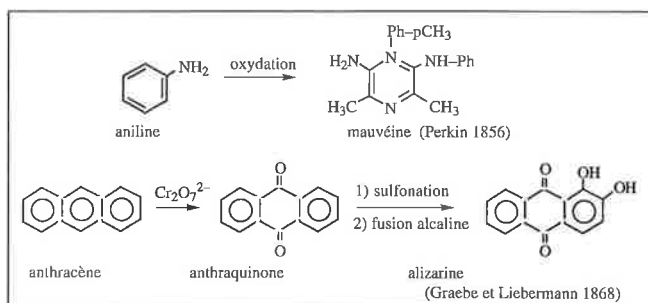


Figure 4 - Les premières synthèses de colorants.

### Des représentations planes à la stéréochimie

La multiplication des synthèses organiques et la recherche de structures amènent les chimistes vers le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle à rendre compte de la complexité des nouvelles molécules par diverses théories :

- la **théorie des substitutions** de Dumas selon laquelle l'hydrogène peut être remplacé par divers halogènes, ce que

conteste Berzelius qui, au nom du « dualisme électrochimique » ne peut admettre « *que le chlore, élément électronégatif, puisse se substituer à l'hydrogène électropositif* » ;

– la **théorie des radicaux** de Liebig (nous dirions aujourd'hui des groupes) qui met en œuvre des constituants invariants dans une série de composés ;

– la **théorie des types** de Gerhard qui ramène tous les composés organiques à la substitution de 4 types de composés, H–H, Cl–H, H–OH et H–NH<sub>2</sub>.

Les avancées décisives sur ce plan concernent la **valence**. Le terme est introduit par Frankland, en 1852, « *the combining-power of the attractive element... is always satisfied by the same numbers of atoms* ». La tétravalence du carbone est énoncée, en 1858, par Berzelius qui introduit également le terme d'isomérisation pour les substances de même composition et de propriétés différentes.

La représentation des molécules demeure pourtant **plane** alors que les résultats sur l'isomérisation se multiplient :

– Biot observe la rotation de la lumière polarisée en 1813, son application aux solutions organiques en 1815 et l'inversion du sucre (saccharose) en milieu acide en 1832 ;

– après la mise en évidence par Gay-Lussac en 1828 de l'acide racémique, (acide de raisin) appelé plus tard acide paratartrique par Berzelius, Mistscherlich montre en 1844 que les tartrates et paratartrates de sodium et d'ammonium sont isomorphes (même forme cristalline) mais qu'en solution, seul le premier est actif ;

– Pasteur fait, en 1848, l'expérimentation décisive sur ces sels doubles. Il montre que le paratartrate, à l'inverse du tartrate, ne possède pas de faces hémédriques orientées dans le même sens. Il sépare sous binoculaire, à la pince, les cristaux droit et gauche du paratartrate et constate que les solutions correspondantes sont actives mais que, réassociées en quantité équivalente, ces cristaux redonnent une solution inactive.

Le phénomène de chiralité, le terme ne sera introduit que 35 ans plus tard par Lord Kelvin, est ainsi mis en évidence à l'échelle macroscopique sur des cristaux mais l'interprétation de l'hémédrie par les propriétés des molécules elles-mêmes nécessitait le recours à une géométrie moléculaire tridimensionnelle. Cette géométrie est suggérée, en 1863, par Wislicénus lors d'études sur l'acide lactique. C'est l'hypothèse du **carbone tétraédrique**, émise en 1874, successivement par van't Hoff et Le Bel, qui signera l'acte de naissance de la stéréoisomérisation, marquera la rupture avec les formules planes et permettra l'interprétation féconde, sur une base microscopique, des études stéréochimiques contemporaines et à venir.

## Les paradigmes de la liaison chimique

Dans la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle, l'emboîtement des différents modèles de la liaison chimique, affirmant la spécificité de ces liaisons par rapport au rêve newtonien d'affinités attractives entre particules [4], marquera une nouvelle révolution paradigmatique associée au développement de la chimie.

Le modèle de Lewis de la covalence postule, en 1916, la mise en commun d'électrons de liaison avec minimisation

de l'énergie de liaison et distinction entre doublets liants et non liants. Ce **paradigme Lewis**, appuyé sur la connaissance de la structure électronique des atomes et la lisibilité du tableau périodique de Mendeleïev, s'avérera, dans les années suivantes, d'une grande efficacité. Bouleversant la modélisation moléculaire, il permettra par une visualisation simple et cohérente, d'accéder à la distribution électronique sur les différents atomes et de développer les études de mécanismes réactionnels en chimie organique (Ingold, Robinson...) [6].

A partir de 1925, le **paradigme quantique** associé au modèle ondulatoire [6], complètera le modèle précédent et introduira de nouveaux concepts (orbitales atomiques et moléculaires, méthodes LCAO, hybridations des orbitales...). Mathématiquement plus compliqué, il permettra, moyennant un certain nombre d'approximations, d'interpréter, de façon plus complète, la mésomérisation, la différence entre liaisons  $\pi$  et  $\sigma$ , l'équivalence des liaisons dans les systèmes symétriques... Il sera complété ultérieurement par les règles de symétrie de Woodward-Hoffman et la théorie des orbitales frontières [17] qui seront d'une grande utilité en chimie organique où elles sont à l'heure actuelle très largement utilisées.

Popularisé en 1957 et enseigné dans les universités dès la fin des années 70, le **modèle de Gillespie** apportera un complément géométrique efficace et prédictif dans une vision microscopique à trois dimensions.

## Le paradigme milieu

Plus récent, il prend en compte une nouvelle dimension fondamentale, longtemps sous-estimée et pourtant seule en mesure d'expliquer les résultats expérimentaux, qu'on peut appeler la **sociologie moléculaire**. Elle explique que les entités réagissantes, sauf en phase gazeuse très diluée, ne sont jamais isolées.

Particulièrement précieuse pour les réactions en solution, cette vision macroscopique est indispensable pour expliquer le comportement de ces entités, associées en nombre gigantesque entre elles et au solvant. Ce paradigme milieu permet d'interpréter des résultats surprenants sur les forces relatives des acides si l'on s'en tient au seul niveau moléculaire (*figure 5*) [6] [18].

Les forces des couples acide-base dépendent du milieu

1) Certains résultats ne peuvent s'expliquer sur une base strictement moléculaire :  
 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>COOH est plus fort que CH<sub>3</sub>COOH en dessous de 16 °C  
 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-COOH est plus fort que CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH en dessous de 46 °C

2) L'étude thermodynamique en fonction de T montre que le terme TΔS° est déterminant et la variation de ΔH° inverse de celle attendue sur la base de l'effet inducteur.

3) A partir de 1965, les mesures en phase gazeuse se multiplient et donnent des résultats paradoxaux :  
 – le méthanol est plus acide que l'eau ;  
 – l'évolution des pK<sub>a</sub> de l'acide éthanolique, diversement substitué est l'inverse de celui observé en phase aqueuse :

acide	pK <sub>a</sub> (aq)	pK <sub>a</sub> (gaz)	(ΔH° - ΔH° <sub>ref</sub> ) <sub>(gaz)</sub> en kJ mol <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> COOH (ref)	4,75	130	0
BrCH <sub>2</sub> COOH	2,90	119,4	- 60,6
ClCH <sub>2</sub> COOH	2,87	120,4	- 54,8
FCH <sub>2</sub> COOH	2,59	122	- 45,6

Figure 5 - La force des acides organiques et les effets de milieu.

Les interactions de milieu jouent actuellement un rôle tout aussi important dans le passage de la sociologie moléculaire du couple en phase homogène, par exemple le couple acide-base, à la sociologie moléculaire du groupe en phase

hétérogène (milieux liquides organisés comme dans les produits tensioactifs [19], micelles et agrégats, catalyse par transfert de phase, nanoréacteurs [20]).

On peut rattacher à ce domaine ce qui relève de la notion d'**ingénierie moléculaire**, c'est-à-dire du contrôle de l'architecture et de la fonction de supermolécules, polymères ou matériaux :

- assemblages auto-organisés de J.-M. Lehn comme les complexes métalliques en doubles et triples hélices ou les réseaux inorganiques ;
- greffage de sites fonctionnels sur les protéines ;
- réalisations d'objets spécifiques dans le domaine des matériaux comme des électrodes, des sources laser ou encore des aimants moléculaires [21].

## Des enjeux didactiques significatifs

### Une véritable autonomie didactique

L'autonomie didactique de la chimie apparaît très nettement par rapport aux disciplines voisines car elle se fonde sur des caractéristiques propres déjà mentionnées :

- une *dialectique modélisation-expérimentation* sans doute plus forte qu'en physique, à cause, d'une part, de la grande diversité expérimentale des réactions chimiques et, d'autre part, d'un rapport aux mathématiques moins accentué et moins abstrait ;

- une *diversité descriptive* des différentes espèces, moins forte qu'en biologie car les interactions dans le champ de la chimie moléculaire ou supramoléculaire sont moins complexes et moins rétroactives que les interactions dans le champ des mécanismes ou des régulations physiologiques ;

- un *statut du modèle* plus explicatif que prédictif car, très assujéti à la diversité expérimentale, le modèle montre plus souvent ses limites ou son caractère provisoire.

Les stratégies d'apprentissage doivent évidemment tenir compte de cette autonomie didactique et de cette nécessité de gestion de la diversité. Elles doivent s'appuyer sur l'expérimental, comme le prouvent les nouveaux programmes du secondaire, mais également mobiliser des raisonnements qualitatifs ou analogiques dans lesquels l'intuition et le bon sens permettent une mise en ordre de l'empirique.

La mise en œuvre d'une approche globale et systémique, assez voisine de celle de la biologie, nécessite le recours à des raisonnements multifactoriels et la mise à l'écart du raisonnement linéaire causal isolant arbitrairement une seule variable.

### La dualité microscopique-macroscopique

Cette dualité constitue l'une des difficultés didactiques majeures de la chimie. La modélisation microscopique est toujours associée à la dualité-espèces-structures, mais la chimie, science expérimentale par excellence, met au premier plan les phénomènes observables, le niveau macroscopique. La **dialectique microscopique-macroscopique** ou

**modélisation-expérimentation** est ainsi une caractéristique épistémologique autant qu'une nécessité didactique : la compréhension profonde des observables macroscopiques et des données quantitatives passe nécessairement par des représentations pertinentes de leurs aspects microscopiques.

Les enseignants se déplacent facilement et continûment entre ces niveaux microscopique et macroscopique et doivent exercer une attention vigilante face à cette difficulté didactique en indiquant tout changement de niveau et en mettant en relation ces deux niveaux, de façon explicite, le plus souvent possible [22].

La mobilisation psycho-cognitive, la capacité d'abstraction, le niveau de pensée formelle nécessaires sont souvent sous-estimés au lycée comme à l'université. Nous avons pu vérifier en premier, mais également en second cycle universitaire, à l'aide de questionnaires et de tests, les difficultés importantes liées à cette dualité [23].

**L'étude des mécanismes réactionnels en chimie organique se fait par une entrée essentiellement microscopique.** L'enseignant fait traditionnellement une présentation et une lecture des entités isolées en cherchant à localiser, sur le substrat séparé de son environnement, les charges partielles et les sites de réactivité, nucléophiles ou électrophiles. La symbolique des flèches modélise ensuite les transferts d'électrons et conduit l'étudiant à penser, si l'enseignant n'y prend garde, que l'espèce « réactif » choisit un seul substrat-cible, en un lieu bien localisé et prévisible à l'avance. Nous avons expérimenté cette conception anthropomorphique, ce « syndrome du réactif intelligent » qui sait à l'avance où il doit frapper, au mépris des aspects cinétiques ou thermodynamiques [23] (figure 6).

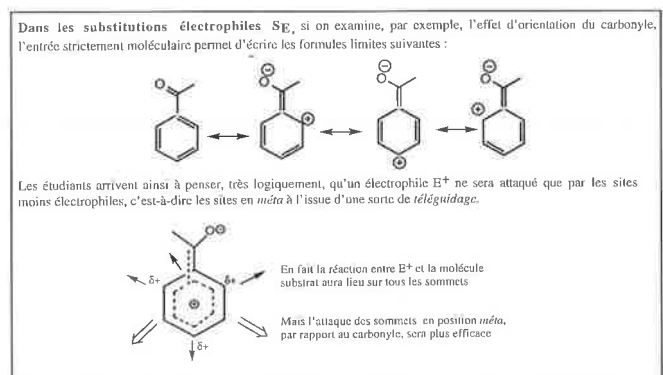


Figure 6 - Le syndrome du réactif intelligent.

**Dans l'étude de la stéréochimie, l'entrée est à la fois microscopique et macroscopique.** L'analyse tridimensionnelle des molécules se fait au niveau microscopique tandis que les propriétés de la chiralité, le pouvoir rotatoire en particulier, ne peuvent être examinées qu'au niveau macroscopique. Les deux niveaux sont rarement mis en confrontation et les étudiants ont ainsi beaucoup de mal à percevoir, par exemple, que le (2R, 3S)-dibromobutane est un composé *méso* dont seulement une conformation décalée et une conformation éclipsée, au demeurant la plus improbable, sont achirales (figure 7). Si ces composés sont globalement dépourvus de pouvoir rotatoire, c'est parce que les conformations chirales, de même énergie, sont chaque fois en compensation racémique parfaite [24].



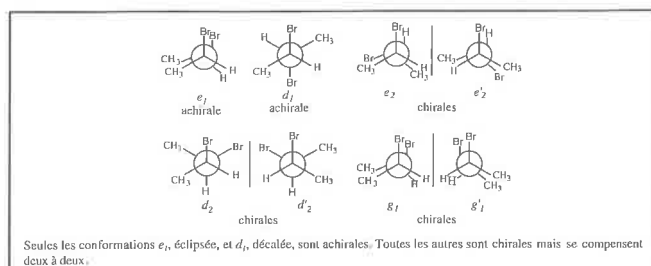


Figure 7 - Le 2,3-dibromobutane méso.

L'étude des mélanges gazeux se fait au contraire, le plus souvent, par une entrée macroscopique (pression et volume reliés par l'équation d'état des gaz parfaits) sans considération microscopique suffisante (grande distance des molécules entre-elles). Des tests passés auprès d'étudiants de première année de Deug, au premier comme au second semestre, montrent que près de la moitié d'entre eux considèrent que la pression et le volume dans un mélange gazeux sont régis par des lois similaires d'additivité. Ils en concluent que chaque gaz occupe une partie seulement du mélange, celui correspondant à sa proportion dans le mélange [23].

Ces résultats sont beaucoup moins surprenants si on les réfère à la difficulté qu'ont eu les premiers atomistes à intégrer la loi d'Avogadro-Ampère sur les volumes gazeux et à conceptualiser la notion d'espèce et de molécule gazeuse. Ces résultats témoignent aussi de la difficulté qu'ont les étudiants à évoquer des images mentales relatives aux gaz et à leur modèle particulière (représentation des molécules isolées et de leur distance, équilibre d'évaporation liquide-gaz à toute température).

Les équilibres chimiques sont également souvent étudiés expérimentalement, à partir d'une entrée macroscopique correspondant à la situation d'équilibre. Cette stationnarité macroscopique occulte fréquemment, dans l'esprit des élèves et des étudiants, la dynamique moléculaire des réactions directes et inverses qui se poursuivent à des vitesses devenues égales. Dans le cadre d'un travail de DEA relatif à des étudiants de 2<sup>e</sup> année de Deug, nous avons pu vérifier l'impact de cette entrée macroscopique [25] :

- un tiers seulement des étudiants donnent une description dynamique et microscopique de l'équilibre chimique ;
- un quart sont sous la pesanteur de la stœchiométrie (privilège fort à l'écriture de l'équation de réaction dans le sens direct, relation obligatoirement simple, selon nombres entiers ou égalité, entre quantités de réactif et de produits à l'équilibre).

### L'affinité chimique

L'affinité chimique peut être définie comme la tendance ou l'aptitude de deux corps à s'unir. C'est un concept qui a beaucoup évolué dans l'histoire après un long détour par la théorie de l'affinité newtonienne (forces d'attraction entre les masses analogues aux forces de gravitation) et qui s'est clarifié grâce à la définition de De Donder toujours d'actualité ( $A = \sum_i \nu_i \mu_i$ ) [26]. Ce concept, lié à l'aspect évolutif irréversible de la réaction chimique, pose de nombreux problèmes didactiques :

- les étudiants, qui s'interrogent sur ce qui gouverne la réaction chimique, ont tendance à penser qu'elle a deux

moteurs (à pression constante, l'enthalpie et l'entropie, liées par l'expression  $\Delta_r G = -A = \Delta_r H - T\Delta_r S$ ), alors que l'entropie est le moteur unique de la réaction et ne peut que croître au cours d'une transformation spontanée [27] ;

- il est alors difficile d'admettre qu'une réaction chimique spontanée puisse être associée à une diminution d'entropie ;

- cette diminution intervient lorsque la réaction fait passer d'une phase gazeuse à une phase condensée (synthèse de l'eau) ou dans certaines réactions biochimiques et cette diminution est alors surcompensée par échange de chaleur avec l'environnement ;

- la confusion entre l'enthalpie  $H$  et l'enthalpie libre  $G$  est toujours menaçante et, par là même, la difficulté à ne pas considérer les réactions exothermiques comme des réactions spontanées (il est vrai qu'il y a d'illustres exemples historiques, cf. controverse Berthelot-Duhem).

### La modélisation dogmatique

Dans une discipline où le nombre d'espèces s'accroît chaque jour, les limites expérimentales de toute modélisation apparaissent rapidement. Le souci didactique de simplification et de structuration d'une réalité complexe peut alors conduire, à partir de situations types, à la généralisation hâtive d'une modélisation établie dans un champ expérimental limité. Un tel modèle réductionniste prend alors trop de distance avec le savoir-savant et peut conduire à des prévisions erronées et dogmatiques.

Un exemple typique est celui du modèle du carbocation, utilisé dans les additions électrophiles ( $A_E$ ) des halogénures d'hydrogène ( $H_X$ ) sur les alcènes, et conduisant aux fameuses règles de Markownikov. Ce modèle largement utilisé dans le savoir à enseigner, traduit par les manuels de chimie, ne peut expliquer de nombreux faits expérimentaux (addition anti-Markownikov, stéréosélectivité, cinétique d'ordre variable, différences entre solvants polaires et apolaires...) [28]. Les conséquences d'une telle transposition didactique sont que l'étudiant ne retient pas la précarité du modèle mais se constitue un dogme qu'il applique en toute circonstance. De nombreux autres exemples d'une telle modélisation dogmatique ont été recensés au laboratoire [6]. Précisons qu'il s'agit d'une situation expérimentée en France.

### Le structuralisme désincarné

Après une longue période descriptive, l'enseignement de la chimie est entré, au début des années 60 et avec du retard sur de nombreux pays, dans une phase nécessaire de rationalisation. Par un inévitable effet de balancier, l'accent a alors été mis sur l'étude des structures et des mécanismes réactionnels, sur les enchaînements logiques, au détriment de la connaissance des espèces chimiques et de leur diversité.

Un véritable obstacle didactique, directement issu de la dualité structure-espèces est ainsi apparu.

Il est évidemment hors de question de nier la fécondité des relations structure-réactivité et leur intérêt dans l'enseignement : la connaissance de la structure moléculaire ou ionique, de la structure spatiale, de la structure électronique des réactifs permet de modéliser et de prévoir les différents

types de réactivité. Mais, dans le même temps, les enseignants ont pu vérifier la connaissance souvent insuffisante, par leurs étudiants, de l'identité des espèces et de la diversité de leurs propriétés. Ce déficit entraîne une étude des structures qui tourne à vide de façon désincarnée et débouche sur une sorte de **syntaxe sans vocabulaire** dont le risque immédiat est le dogmatisme. Citons à titre d'exemples les champs d'étude suivants :

- mécanismes réactionnels en chimie organique avec méconnaissance des molécules de base ;
- force relative des couples redox avec méconnaissance des activateurs ou inhibiteurs cinétiques ;
- validité de la règle de l'octet sans considération de la réactivité des gaz rares.

### La confusion langagière

Le poids du vocabulaire est particulièrement lourd en chimie. D'une part, l'identification des espèces chimiques et de leurs structures nécessite une double nomenclature très précise : la nomenclature conventionnelle et la nomenclature d'usage. D'autre part, les progrès de la conceptualisation vont également de pair avec une exigence de précision du langage. Dans les deux cas, l'enseignement de la chimie doit donc disposer d'un langage non ambigu, permettant d'éviter les sens multiples.

Les confusions langagières, source de lourdes difficultés didactiques, sont pourtant nombreuses en chimie :

- polysémie de l'expression « équilibrer une réaction » qui ne permet pas de distinguer l'équilibre chimique et l'équation de réaction « égalisée » (disposant des bons coefficients stœchiométriques) [22] ;
- polysémie de l'expression « réaction réversible » qui ne permet pas de distinguer la transformation thermodynamique réversible et la réaction renversable (l'équilibre chimique) [22] ;
- expression des grandeurs thermodynamiques par rapport à une réaction référence ambiguë plutôt que par rapport à l'avancement d'une mole de réaction ;
- signe variable des enthalpies de liaison qui ne distingue pas clairement liaison et dissociation ;
- transfert d'électrons à partir des charges et non des doublets dans la modélisation par flèches en chimie organique.

Pour limiter le poids de l'implicite, déjà souligné plus haut, et pour faire disparaître de telles confusions, une clarification langagière est urgente et constitue un enjeu didactique de tout premier plan. Cette clarification, d'ores et déjà engagée en thermodynamique [29], doit être poursuivie.

### Conclusion

Nous espérons avoir pu convaincre que l'espace épistémologique bien circonscrit de la chimie ne peut que donner un fort sentiment d'appartenance disciplinaire aux chimistes. Notre actuel ministre de l'Éducation nationale et de la Recherche n'est pas le dernier à montrer que la chimie est une discipline riche, créatrice et novatrice [30]. Il est incontestable que **son image sociale auprès du public comme son image didactique auprès des étudiants se redressent.**

Dans la filière de formation des enseignants de sciences physiques (licence et maîtrise de sciences physiques où coexistent physique et chimie en volume égal), nous avons pu observer, à Grenoble, que la préférence disciplinaire évolue actuellement, de façon continue, en faveur de la chimie. De même, des enquêtes d'opinion sur l'intérêt pour les disciplines scientifiques, à l'arrivée à l'université, nous ont montré que la chimie est mise à un haut niveau en sciences de la matière et, plus encore, en sciences de la vie. Le succès des Olympiades de la chimie, qui ne se dément pas, est là pour prouver qu'il s'agit d'une évolution profonde. Pour autant, la chimie ne pourra jamais s'affranchir d'une caractéristique majeure, celle de devoir **modéliser une grande diversité** : la richesse expérimentale de la chimie est infinie, son pouvoir de création de nouvelles espèces est sans limite et la dialectique modélisation-expérimentation ne peut que rendre précaire tout modèle.

La nécessité pour le chimiste de posséder une double culture du microscopique et du macroscopique doit aussi permettre de mieux intégrer le poids des conditions de milieu et l'aspect sociomoléculaire lié aux interactions faibles de van der Waals. L'étudiant ainsi confronté à l'exigence de **globalisation et d'approche systémique** a du mal à distinguer les paramètres directeurs correspondant aux conditions expérimentales. Du coup, la réponse de circonstance lui paraît souvent supplanter la rigueur. Au plan didactique, cette difficulté est amplifiée par le cloisonnement des enseignements (structure de la matière, thermochimie, cinétique, chimie organique...) qui entraîne chez l'étudiant le cloisonnement des savoirs, rangés dans des tiroirs étanches. Le décloisonnement des savoirs prôné par Edgard Morin, président du comité scientifique sur la consultation lycéenne de l'année scolaire 1997-1998, est particulièrement à l'ordre du jour en chimie.

De fait, la chimie, jugée difficile, désarçonne beaucoup d'étudiants qui ont apprécié l'ouverture sur la vie des nouveaux programmes du secondaire mais qui ont du mal à passer d'une culture « attrape-tout » à la mise en œuvre de la démarche scientifique adaptée.

**La didactique de la chimie a ainsi devant elle un vaste chantier.** Nous espérons que cet article aura pu montrer que ce chantier mérite d'être investi par beaucoup de chimistes enseignants-chercheurs et que les défis à relever sont à la hauteur de la richesse de cette discipline.

### Références

- [1] Caro P., Ferreux, ferrique, réflexions sur la vulgarisation de la chimie, *Actes 10<sup>e</sup> Jirec*, Grenoble, **1993**, p. 21-27.
- [2] Mathey F., Plaidoyer pour l'enseignement de la chimie, *Culture et Technique*, **1991**, p. 165-171.
- [3] Jacques J., *Berthelot, autopsie d'un mythe*, Le Seuil, Paris, **1987**.
- [4] Bensaude-Vincent B., Sengers I., *Histoire de la Chimie*, La Découverte, Paris, **1993**.
- [5] Kuhn S., *La structure des révolutions scientifiques*, nouvelle édition, Flammarion, Paris, **1983**.
- [6] Loumouamou A., *Contribution à la transposition didactique en chimie organique*, thèse, Grenoble, **1998**.
- [7] Lehn J.-M., *La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives*, De Boeck Université, Paris, **1997**.
- [8] Soudani O., *Statut et perception de l'enseignement expérimental en sciences physiques au collège*, mémoire de DEA, UJF, **1995**.

- [9] Armand D., *La chimie dans la société*, Biarritz, 23 mars 1994.
- [10] Gaboriaud R., *Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique*, Ellipses, Paris, 1998.
- [11] Laszlo P., *La parole des choses*, Hermann, Paris, 1993.
- [12] Jacques J., *L'imprévu ou la science des objets trouvés*, Odile Jacob, Paris, 1990.
- [13] Bunnet J.-F., cité dans « Introduction to nucleophilicity » in *Nucleophilicity*, Advances in chemistry series, Washington DC, 1987.
- [14] De Rosnay Y J., *Le microscope*, Le Seuil, Paris, 1974.
- [15] Lavoisier A., Berthollet C.L., Guyton De Morveau L.B., De Foucroy A.F., *Méthode de nomenclature chimique*, Le Seuil, Paris, 1994.
- [16] Ourisson G., Le langage universel de la chimie : les idéogrammes, ambiguïté et laxismes, *L'Actualité Chimique*, 1986, 1-2, p. 41-45.
- [17] Nguyen Trong Anh, *Orbitales frontières, manuel pratique*, InterÉditions, CNRS Éditions, 1995.
- [18] David S., Mesnil C., A propos de l'ionisation aqueuse des acides carboxyliques : une révision nécessaire dans les manuels de chimie organique, *L'Actualité Chimique*, 1985, 3, p. 65-69.
- [19] Lattès A., Rico I., La sociologie moléculaire et les produits tensioactifs, *Pour la Science*, 1992, 173, p.44-50.
- [20] Pileni M.P., Des microréacteurs intelligents : des nanoréacteurs, *Revue du palais de la découverte*, vol. 26, 1998, p. 37-49.
- [21] Les matériaux inorganiques, *L'Actualité Chimique*, 1998, 3, p. 5-35 ; Architecture et matériaux, *L'Actualité Chimique*, 1996, 7, p. 62-101.
- [22] Barlet R., Plouin D., L'équation-bilan en chimie, un concept intégrateur source de difficultés persistantes, *Aster*, 1994, 18, p. 27-56.
- [23] Barlet R., Plouin D., La dualité microscopique-macroscopique, un obstacle sous-jacent aux difficultés en chimie dans l'enseignement universitaire, *Aster*, 1998, 25, p.143-174.
- [24] Barlet R., Les composés méso un vrai problème d'enseignement, *L'Actualité Chimique*, 1998, 6, p.34-37.
- [25] Chaubet J.M., *Les équilibres chimiques : difficultés didactiques et dualité microscopique-macroscopique*, mémoire de DEA, UJF, 1992.
- [26] Goupil M., *Du flou au clair, histoire de l'affinité chimique*, Éditions du Comité des Travaux Historiques et Scientifiques, Paris, 1991.
- [27] Rouquérol F., Laffitte M., Le moteur des réactions chimiques, *BUP*, n° 704, 1988, p. 559-565.
- [28] Le Goaller R., Loumouamou A., Les statuts du savoir et la transposition didactique en chimie organique, *L'Actualité Chimique*, 1997, 3, p. 12-18 et 4, p. 18-24.
- [29] Marchand A., Pacault A., *La thermodynamique mot à mot*, De Boeck Université, Paris, 1995.
- [30] Allègre C., *La défaite de Platon*, Le Seuil, Paris, 1997.

## IMN - Institut des Matériaux Jean Rouxel



2, rue de la Houssinière - B.P. 32229 - 44322 Nantes Cedex 3 - Tél. : 02 40 37 39 39 - <http://www.cnrs-imn.fr>

UMR 6502 - CNRS - Université de Nantes

Chimie des Solides

Physique Cristalline

Plasmas et Couches Minces

Sciences et Génieries Moléculaires aux Interfaces

DEA de Chimie avancée de l'état solide

de Chimie Fine - option Matériaux

de Physique des Matériaux

Directeur : Patrick Batail - Tél. : 02 40 37 39 07 - Fax : 02 40 37 39 95 - Mél : [imndir@cnrs-imn.fr](mailto:imndir@cnrs-imn.fr)

# La microchimie

## Une voie d'accès à la chimie des métaux précieux dans l'enseignement supérieur

Nicolas Cheymol, Richard-Emmanuel Eastes\*, Michael Hoff\*, professeurs agrégés

**Summary :** *Microscale chemistry : a way to organometallic chemistry in post graduate studies*

*In this article, we propose several examples of microscale rhodium chemistry. The rhodium Vaska complex analogue is synthesised safely in the first step. It is then transformed in two other compounds through an oxidative addition of chlorine and a non oxidative addition of sulfur dioxide, respectively. All the reactants employed in those syntheses are fairly dangerous and/or expensive, but thanks to microscale chemistry, none of these problems remains. Consequently, microscale chemistry is an enticing pedagogical tool, as it makes it possible to introduce modern chemistry experiments in teaching, that were so far unavailable.*

**Mots clés :** *Microchimie organométallique, transformations du rhodium, grande sécurité, faibles coûts.*

**Key-words :** *Organometallic microscale chemistry, rhodium transformations, high safety, low costs.*

De par son importance en catalyse homogène et dans l'élaboration d'alliages spéciaux, le rhodium est un métal dit « stratégique ». Le procédé le plus connu employant un complexe rhodié est le procédé Monsanto ( $\text{RhI}_2(\text{CO})_2^-$ ), utilisé à grande échelle dans l'industrie du monde entier pour la synthèse de l'acide acétique. Le catalyseur de Wilkinson est un autre complexe de coordination du rhodium ( $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ), qui a valu le prix Nobel à son inventeur en 1973. Ce catalyseur est notamment très utile pour diverses autres réactions comme l'hydrogénation catalytique des hydrocarbures insaturés, et les réactions d'abstraction de groupements CO des aldéhydes, des chlorures d'acyle, ou de l'acide formique.

Cette propriété intéressante se retrouve dans des complexes analogues. Nous allons l'utiliser pour fabriquer un composé carbonylé du rhodium sans employer de monoxyde de carbone gazeux, à partir de la molécule de DMF (diméthylformamide) qui servira de donneur de CO. Ce composé

est l'analogue rhodié du complexe de Vaska ( $\text{trans-}[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ ), utilisé cette fois dans l'industrie pour la synthèse du méthanol. Une fois ce composé synthétisé, nous le transformerons en deux autres complexes ; l'un par addition oxydante de dichlore, et l'autre par formation d'un adduit avec le dioxyde de soufre, que nous fabriquerons *in situ* par une méthode originale.

Tous les réactifs utilisés lors de ces transformations sont réputés dangereux et/ou onéreux ; à ce titre, leur emploi se prête généralement peu à des manipulations en laboratoire d'enseignement malgré leur intérêt. Cependant, les techniques de microchimie permettent de contourner ces deux inconvénients, grâce à l'emploi de quantités extrêmement faibles.

Pédagogiquement, la microchimie est par conséquent un outil intéressant, dans la mesure où elle permet d'introduire dans l'enseignement des manipulations de chimie moderne inaccessibles jusqu'alors.

2 bechers de 10 mL  
Plusieurs pipettes Pasteur  
1 très petit büchner + joint  
1 fiole à vide  
3 pipettes graduées de 2 mL  
1 pipette graduée de 5 mL  
1 petite pince  
1 poire  
1 propipette  
1 condenseur à air  
2 micro-barreaux magnétiques\*\*  
1 petite spatule  
1 verre de montre  
1 agitateur magnétique chauffant  
1 bain de sable  
1 générateur de  $\text{SO}_2$  (voir plus loin)  
1 bain de glace  
Diméthylformamide (DMF)  
Trichlorure de rhodium trihydraté ( $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ )  
Triphénylphosphine ( $\text{PPh}_3$ )  
Éthanol absolu  
Éther  
Chloroforme  
Solution saturée de dichlore dans le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ )

### Matériel et produits

1 ballon rodé de 10 mL  
1 fiole de 5 mL

\*\* Un micro-barreau magnétique se confectionne très simplement en scellant à la flamme l'extrémité effilée d'une pipette Pasteur, en y introduisant un segment de trombone d'un centimètre de longueur, puis en scellant l'autre extrémité, tout en détachant le barreau ainsi formé.

\* Département de chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75005 Paris.  
Tél. : 01.44.32.33.40.  
Email : eastes@junie.ens.fr

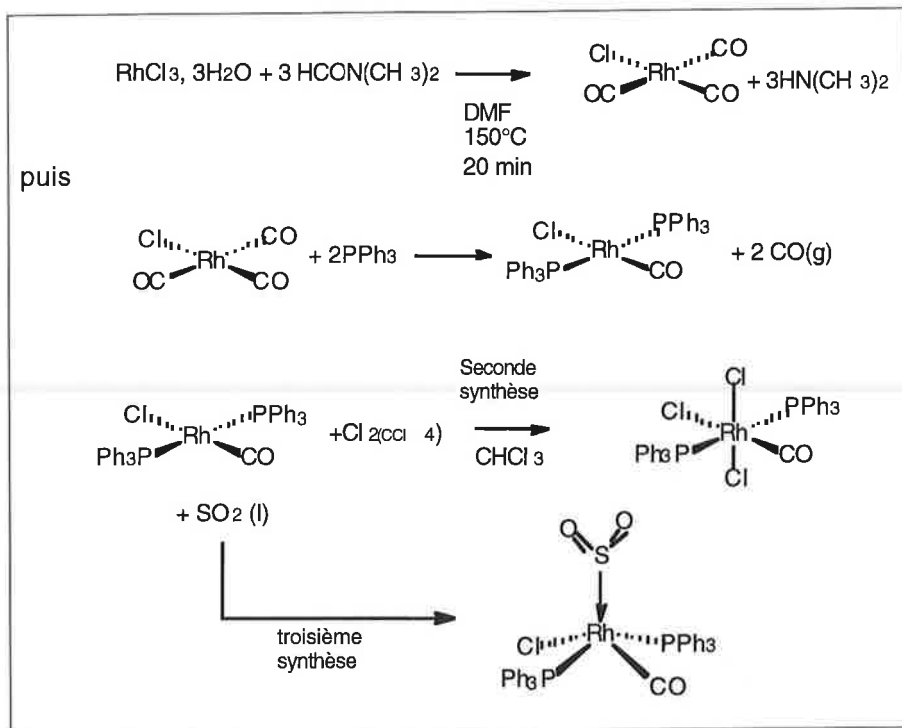


Figure 1.

Hydrogénosulfite de sodium (NaHSO<sub>3</sub>)  
Solution de HCl à 6 mol.L<sup>-1</sup>  
Carboglace  
Acétone technique

## Manipulations

### Synthèse du *trans*-chlorocarbonylbis-(triphénylphosphine)rhodium(I)

Avant toute chose, préchauffer le bain de sable vers 200 °C en le plaçant sur l'agitateur magnétique chauffant, dont le thermostat est réglé entre 250 et 300 °C.

Dans un ballon de 10 mL équipé d'un micro-barreau magnétique, placer 3 mL de diméthylformamide (DMF) à l'aide d'une pipette graduée, et 30 mg (environ 115 μmol) de chlorure de rhodium (III) trihydraté.

Adapter un condenseur à air, agiter quelques instants pour homogénéiser la suspension marron foncé obtenue, puis

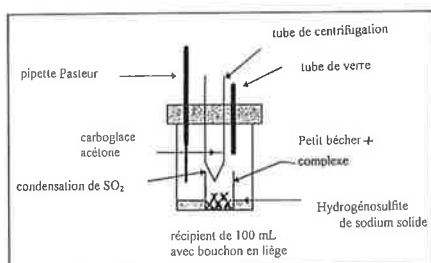


Figure 2.

placer le ballon dans le bain de sable chaud.

Chauffer à reflux (T<sub>eb</sub> = 153 °C) sous agitation constante et maximale jusqu'à ce que la couleur ait viré au jaune orange (environ 20 minutes). A ce stade de la réaction, une odeur persistante de diméthylamine commence à se développer ; il est, par conséquent, conseillé de manipuler sous une hotte aspirante.

Refroidir la solution jusqu'à température ambiante, puis la transférer dans un becher de 10 mL, en l'aspirant avec

une pipette Pasteur à travers un très petit morceau de coton placé directement dans la solution, afin d'éliminer tous les solides qui n'auraient pas réagi.

**Sous la hotte**, ajouter avec précaution et sous agitation de petites portions de triphénylphosphine jusqu'à ce que le dégagement gazeux ne soit plus perceptible (environ 90 mg, 345 μmol).

**Attention : le gaz qui s'échappe est du monoxyde de carbone, ce qui rend obligatoire l'usage de la hotte aspirante, bien que la quantité émise soit très faible.**

Arrêter l'agitation ; de très beaux cristaux jaunes brillants peuvent alors commencer à précipiter.

Afin d'accélérer la précipitation, ajouter quelques gouttes d'éthanol absolu dans le becher, et refroidir la solution dans un bain de glace pendant quelques minutes.

Récupérer les cristaux par filtration sur büchner, les laver avec une portion de 0,5 mL d'éthanol absolu, et une du même volume d'éther.

Éventuellement, reconcentrer le filtrat pour récupérer une deuxième fraction de pureté inférieure.

Sécher les cristaux sur un verre de montre, peser et déterminer le rendement de la réaction (usuellement, m ≥ 40 mg, r ≥ 50 %).

Enregistrer le spectre infrarouge du produit obtenu, et déterminer la bande relative à l'excitation de la vibration d'élongation du groupe carbonyle (CO).

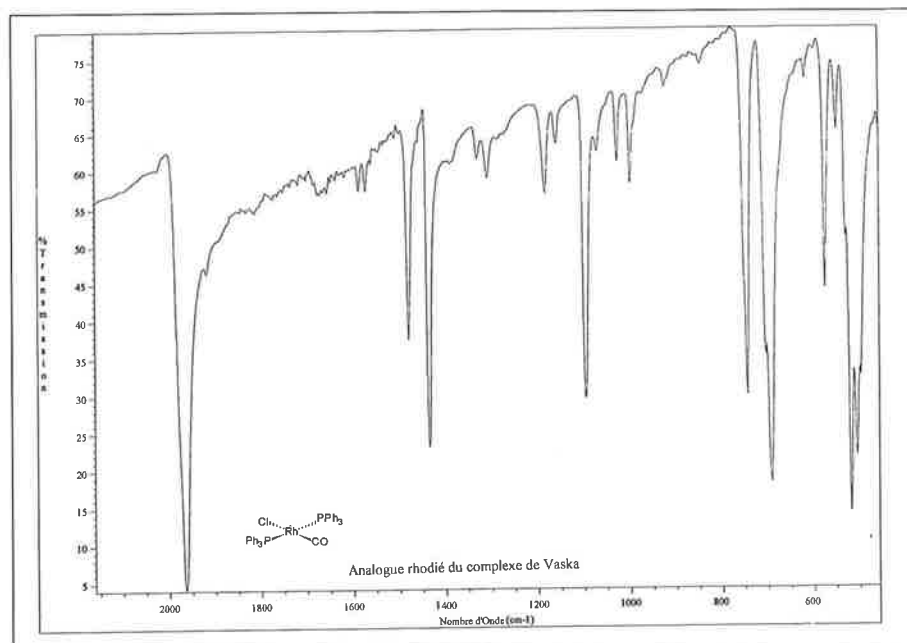


Figure 3.

### Synthèse du *mer*-carbonyltrichlorobis(triphénylphosphine)rhodium(III)

**Attention :** la totalité de cette réaction doit être effectuée sous la hotte aspirante.

Dans une fiole de 5 mL munie d'un micro-barreau magnétique, placer 25 mg du composé synthétisé ci-dessus, et 1,5 mL de chloroforme. Après dissolution complète du solide et obtention d'une solution jaune, ajouter 1 mL d'une solution saturée de dichlore dans le tétrachlorométhane. La solution prend immédiatement une teinte rouge-marron.

Après quelques minutes, la précipitation de cristaux oranges s'amorce. Évaporer alors le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif (ou en faisant circuler un léger courant d'azote ou d'air comprimé à la surface de la solution).

Disperser le solide obtenu dans 1 mL d'éthanol, séparer les cristaux par filtration sur büchner, et les rincer avec une portion de 0,5 mL d'éthanol, et une du même volume d'éther.

Sécher les cristaux sur un verre de montre, peser et déterminer le rendement de la réaction.

Enregistrer le spectre infrarouge du produit obtenu, et déterminer la bande relative à l'excitation de l'élongation du groupe CO. La comparer à celle du composé précédent.

*Note :* La solution de dichlore dans le tétrachlorométhane s'obtient facilement en faisant barboter le gaz dans le solvant pendant une trentaine de secondes. Ce gaz s'obtient en ajoutant goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique sur des cristaux de permanganate de potassium (ou sur une solution concentrée d'eau de Javel) contenus dans un récipient à deux voies, dont l'une est connectée à une sortie qui plonge dans le solvant.

### Synthèse de l'adduit du *trans*-chlorocarbonylbis(triphénylphosphine)rhodium(I) avec SO<sub>2</sub>

**Attention :** la totalité de cette réaction doit être effectuée sous la hotte aspirante.

Dans un becher de 10 mL, placer 10 à 20 mg du composé synthétisé dans la première partie. Placer le becher au centre du générateur de dioxyde de soufre représenté figure 2.

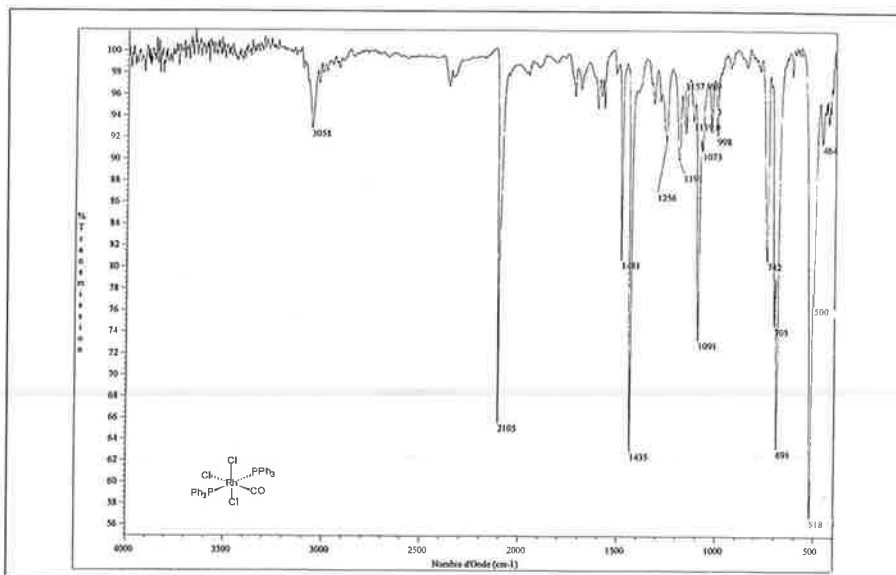


Figure 4.

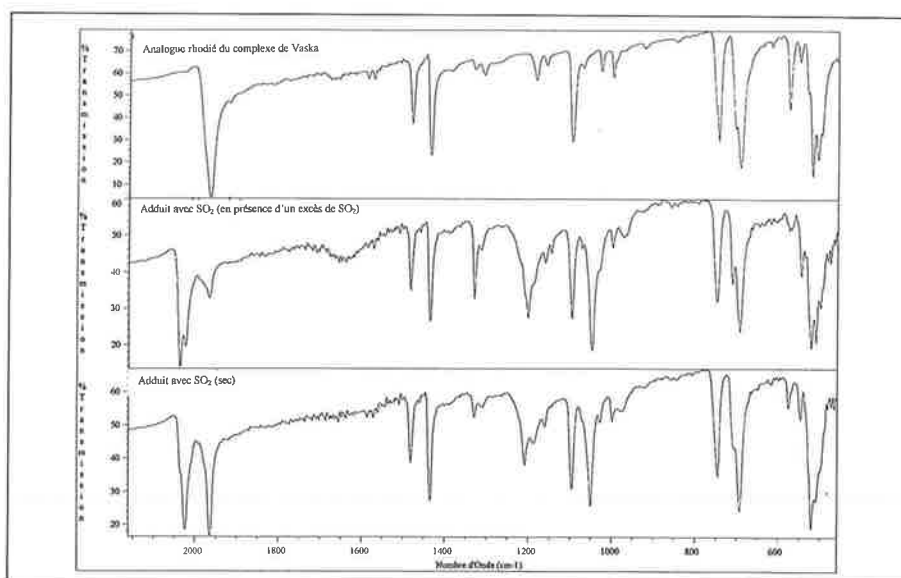


Figure 5.

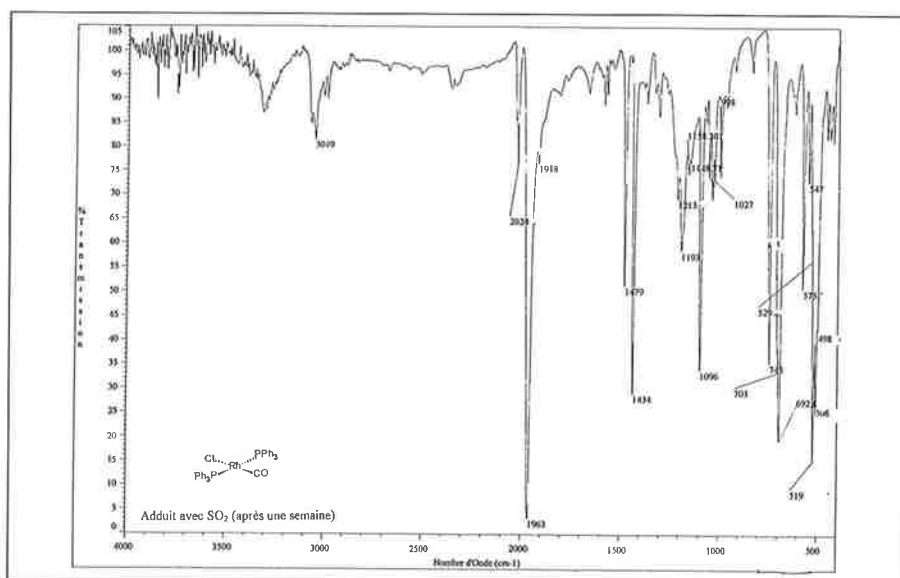


Figure 6.

Celui-ci est constitué d'un récipient de 100 mL, fermé par un bouchon de liège ou de caoutchouc percé de 3 ouvertures. Ces ouvertures accueillent un tube de centrifugation, une pipette Pasteur et un tube quelconque servant de soupape de sécurité. Le fond du récipient est recouvert d'hydrogénosulfite de sodium solide, et le tube de centrifugation est rempli par de la carboglace (CO<sub>2</sub> solide) dans l'acétone (température : - 78 °C).

**Attention : la carboglace peut causer des brûlures si elle entre en contact avec la peau. Utiliser des gants ou une pince en bois.**

Introduire goutte à goutte une solution d'acide chlorhydrique 6 mol.L<sup>-1</sup> dans la pipette Pasteur. La rencontre de NaHSO<sub>3</sub> avec l'acide génère lentement du dioxyde de soufre gazeux qui se condense sur les parois du tube de centrifugation. SO<sub>2</sub> liquide retombe alors dans le becher et réagit avec le complexe du rhodium, qui prend une teinte vert pomme. Laisser revenir à température ambiante et disperser le solide à l'aide d'une spatule, afin de faciliter l'élimination de l'excès de dioxyde de soufre.

Enregistrer ensuite le spectre infrarouge du produit obtenu, et déterminer la bande relative à l'excitation de l'élongation du groupe CO. La comparer à celle des composés précédents.

Afin de vérifier la réversibilité de sa réaction de formation, placer le composé vert pomme dans un verre de montre, lui-même maintenu au dessus d'un bain d'eau portée à ébullition. On observe alors la régénération de la couleur jaune initiale (la spectroscopie infrarouge permet de vérifier que cette couleur est bien due au composé *trans* de départ). Le même effet est obtenu en laissant à l'air libre durant quelques jours le complexe synthétisé.

## Discussion

Nous l'avons vu, le rhodium est une substance d'importance stratégique, et il est par conséquent vendu à un prix très élevé (le trichlorure de rhodium trihydraté utilisé comme premier réactif dans cette série de synthèses est par exemple vendu 600 à 700 F le gramme). Les techniques de microchimie permettent cependant de l'introduire

dans un laboratoire d'enseignement, dès lors que les quantités utilisées à chaque poste sont de l'ordre de la dizaine de milligrammes. En effet, les synthèses décrites plus haut mettant en jeu seulement 30 mg de trichlorure de rhodium en tout et pour tout, le prix de revient en rhodium par poste n'est que de 20 F ! En outre, vous trouverez à la fin de cet article une méthode de recyclage du rhodium, qui peut être effectuée régulièrement dans chaque laboratoire, afin de réduire de manière encore plus substantielle les coûts relatifs à l'achat de ce composé. Ces remarques s'appliquent évidemment aux autres métaux précieux (Pd, Pt, Re, Ir, etc.)

### Synthèse du *trans*-chlorocarbonylbis (triphenylphosphine)rhodium(I)

Les métaux carbonyles sont souvent préparés par la réaction directe d'un métal avec le monoxyde de carbone, ce qui n'est pas envisageable dans un laboratoire d'enseignement. En effet, le monoxyde de carbone doit sa toxicité à sa grande affinité pour l'atome de fer de l'hémoglobine (et pour les métaux de transition en général, ce qui explique l'intérêt que lui portent les chimistes de coordination !), auquel il se lie fortement, empêchant par là le transport subséquent de l'oxygène. Lorsqu'une majorité de molécules d'hémoglobine sont ainsi inhibées, la mort survient par asphyxie. Nous proposons cependant ici une synthèse extrêmement sûre d'un complexe carbonylé du rhodium.

L'intérêt principal de cette synthèse provient de la méthode originale de formation *in situ* de la molécule CO, extraite du DMF par le métal lui-même. Dans un premier temps, on forme le chlorotricarbonylrhodium(I), complexe plan carré, qui perd deux molécules de monoxyde de carbone en présence de triphenylphosphine, pour former le composé *trans* souhaité, grâce à « l'effet *trans* » de la première phosphine fixée au métal. L'encombrement stérique des deux premières molécules de triphenylphosphine empêche en outre la fixation d'une troisième molécule.

L'intérêt de la microchimie est ici de limiter la quantité de CO gazeux dégagée (5 mL au maximum), ce qui rend la manipulation totalement inoffensive si elle est effectuée sous la hotte.

### Synthèse du *mer*-carbonyltrichlorobis (triphenylphosphine)rhodium(III)

Encore une fois ici, les réactifs utilisés ont une toxicité notable, mais la microchimie permet d'écartier tout risque, pour peu que la réaction soit effectuée sous la hotte.

La fréquence de vibration d'élongation du groupe carbonyle est un indicateur particulièrement performant de la force de la liaison métal-carbone. En effet, la molécule de CO possède des orbitales moléculaires  $\pi^*$  vacantes, qui peuvent recevoir des électrons de la part du métal par « rétrodonation », car elles ont la symétrie adéquate pour interagir avec les orbitales T<sub>2g</sub> du métal. Ce phénomène a pour conséquence le renforcement de la liaison métal-carbone et l'affaiblissement de la liaison C-O, ce qui se traduit par un abaissement de la fréquence de vibration des radiations absorbées en spectroscopie infrarouge. En d'autres termes, plus la liaison métal-carbone est forte, plus la fréquence en question est basse.

Or, dans la mesure où le deuxième composé est au degré d'oxydation +III, il est probable qu'il puisse engager moins d'électrons que le premier dans le phénomène de rétrodonation. La fréquence d'élongation du CO correspondant est donc plus élevée, ce que l'on vérifie aisément expérimentalement (2 110 cm<sup>-1</sup> comparée à 1 960 cm<sup>-1</sup>).

Il peut être intéressant, ici, de montrer aux étudiants le phénomène d'addition oxydante (insertion du rhodium dans la liaison Cl-Cl et modification simultanée de son état d'oxydation), ainsi que la modification de la couleur du complexe, directement liée au passage de l'état d'oxydation +I à l'état d'oxydation +III. Si l'expérience est réalisée au lycée, ces remarques remplaceront avantageusement l'analyse de spectres infrarouges.

### Synthèse de l'adduit du *trans*-chlorocarbonylbis (triphenylphosphine)rhodium(I) avec SO<sub>2</sub>

L'intérêt de la microchimie ici est de rendre possible la synthèse *in situ* de SO<sub>2</sub>, composé peu maniable et dangereux en grandes quantités. Cette technique permet d'en libérer la quantité

juste suffisante par contrôle de la quantité d'acide introduite, et d'éviter la manipulation d'un gaz, grâce à sa liquéfaction immédiate.

Contrairement au ligand  $\text{Cl}^-$  de la réaction précédente, qualifié de « ligand X » parce qu'il n'apporte qu'un électron, le dioxyde de soufre est un ligand L, qui apporte deux électrons au métal.

La présente réaction permet de montrer la différence entre ces deux types de ligands, notamment en insistant sur la plus forte labilité du ligand L.  $\text{SO}_2$  peut également être comparé qualitativement à la triphénylphosphine, très peu labile.

Des considérations analogues aux précédentes s'appliquent à la description du spectre infrarouge de ce nouveau composé (fréquence d'élongation de  $\text{CO}$  :  $2\,010\text{ cm}^{-1}$ ). En effet, le centre métallique est à nouveau appauvri en électrons par la rétrodonation d'électrons supplémentaires du rhodium vers les orbitales  $\pi^*$  du soufre (bien entendu, il est également « enrichi » en électrons par le doublet libre du dioxyde de soufre, mais ces électrons se retrouvent dans une orbitale liante basse en énergie, qui ne peut interagir avec les orbitales  $\pi^*$  du carbone ou du soufre).

Il peut être intéressant ici de montrer aux étudiants le phénomène d'addition non oxydante (fixation du dioxyde de soufre sans modification de l'état d'oxydation du rhodium), ainsi que la modification de la couleur du complexe, liée cette fois essentiellement à la modification de la géométrie qui en résulte. Si l'expérience est réalisée au

lycée, ces remarques remplaceront ici aussi avantageusement l'analyse des spectres infrarouges.

## Conclusion

Ces expériences illustrent l'aptitude de la microchimie à faciliter l'emploi de réactifs inutilisés dans les laboratoires d'enseignement, malgré l'intérêt qu'ils offrent, à cause de leur coût ou des dangers potentiels qu'ils représentent. A condition de disposer d'une hotte aspirante et de respecter les règles élémentaires de sécurité, les différentes étapes sont en effet sans danger, et le coût par poste extrêmement réduit.

Ces synthèses permettront aux étudiants de se familiariser avec la manipulation des métaux de transition, très employés en chimie organique, et dont l'étude était jusqu'alors cantonnée aux cours magistraux.

Enfin, elles peuvent être traitées à plusieurs niveaux théoriques, et donc être présentées à divers niveaux de l'enseignement.

## Annexe : procédure de récupération du rhodium

1. Collecter régulièrement toutes les solutions et les solides contenant des sels de rhodium ;
2. Évaporer tous les solvants. On obtient une pâte marron très foncée ;

3. La mélanger à du peroxyde de baryum ( $\text{BaO}_2$  : base, fondant et oxydant à la fois) ;

4. Faire fondre le tout dans un creuset adéquat. Le rhodium est alors sous la forme  $\text{RH}(\text{OH})_3$  ;

5. Dissoudre la pâte obtenue après refroidissement dans l'acide chlorhydrique  $6\text{ mol.L}^{-1}$  ;

6. Filtrer et récupérer le filtrat ;

7. Évaporer la solution. On obtient un mélange contenant du rhodium sous la forme  $\text{RhCl}_3$  ;

8. Redissoudre le tout dans l'acide chlorhydrique  $6\text{ mol.L}^{-1}$  ;

9. Ajouter de la soude concentrée. Un précipité jaune de  $\text{Rh}(\text{OH})_3$  apparaît ;

10. Filtrer le solide et répéter les étapes 5 à 7. On obtient  $\text{RhCl}_3$  hydraté pratiquement pur.

Il est possible de répéter les étapes 8 à 10 une nouvelle fois pour améliorer encore la pureté du produit, mais c'est en général inutile.

## Bibliographie

- Cheymol N., Eastes R.-E., Hoff M., La « microchimie » : une nouvelle façon de penser dans l'enseignement de la chimie expérimentale, *L'Act. Chim.*, 1998, 2, p. 10-17.
- Cheymol N., Eastes R.-E., Hoff M., Expérience en version « microchimie » : addition d'un organocuprate sur une énone, *L'Act. Chim.*, 1998, 2, p. 18-21.
- Singh M.M., Pike R.M., Szafran Z., *Microscale Inorganic Chemistry : A comprehensive laboratory experience*, Wiley, New York, 1991.

## La Société de Secours aux ingénieurs Chimistes

Créée en 1937, la Société de Secours aux ingénieurs Chimistes a pour but de venir en aide à des ingénieurs chimistes ou à leur famille dans le besoin. Elle peut attribuer un secours non remboursable ou un prêt sans intérêt jusqu'à 20 000 francs sur une période de deux à trois ans.

La présentation de la demande est faite de préférence par l'intermédiaire de l'association des anciens élèves de l'école de chimie de l'intéressé.

Conditions d'obtention d'un secours ou d'un prêt sans intérêt :

- être de nationalité française,
- avoir exercé pendant plusieurs années la profession d'ingénieur chimiste ou de chimiste,
- être privé d'emploi ou traverser une période difficile, souhaiter développer ou créer une activité nouvelle même en dehors de la chimie,
- ou être dans le besoin pour d'autres raisons.

Vous pouvez aider la Société de Secours :

- en la faisant connaître à des camarades en difficulté (les demandes sont étudiées avec la plus grande discrétion) ;
- en y adhérant. La cotisation annuelle minimale est de 150 francs (un reçu fiscal est envoyé).

Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes, Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.



# Un Savoyard colle l'Europe entière

Jean-Charles Gérard\* journaliste

Depuis neuf ans, Maurice Ancy est directeur technique de la division Adhésifs Europe chez National Starch & Chemical\*\*, une société américaine spécialisée dans l'amidon, les colles, les polymères synthétiques et les matériaux électroniques. Il recherche de nouvelles colles qui sont ensuite commercialisées dans l'Europe entière.

Maurice Ancy a du mal à trouver son français. Il jongle mieux avec l'anglais. C'est pourtant un Savoyard, mains noueuses, teint hâlé et accent prononcé, mais voilà neuf ans qu'il travaille dans une entreprise américaine basée à Slough, à une cinquantaine de kilomètres de Londres. Neuf ans qu'il parcourt l'Europe comme directeur technique chez National Starch & Chemical. Neuf ans qu'il dirige des Européens.

National Starch est une filiale du groupe ICI (Imperial Chemical Industries), depuis 1997. Elle réalise un chiffre d'affaires de 2,5 milliards de dollars (1997) et emploie dix mille personnes. 54 % de son activité s'effectue sur le continent américain, 29 % en Europe et en Afrique, le reste en Asie et Australie. Cette société américaine possède quatre pôles d'activités principaux :

- **Le pôle de production d'amidon pour l'industrie alimentaire et du papier.** Pour l'alimentaire, la société développe des produits qui modifient la texture, le comportement en bouche : des yaourts, sauces, potages et crèmes... pour répondre aux attentes des consommateurs. C'est l'activité originelle de la société. En 1895, National Starch a en effet été créée pour alimenter le bétail en amidon. L'entreprise possède encore au-



Colles pour couches bébés et autres applications de non tissés. Nouvelle technique de colle thermofusible appliquée à basse température.

jourd'hui des hectares de champs de maïs, dont l'amidon extrait génère 30 % de son chiffre d'affaires.

- **Le pôle « adhésifs ».** Il existe deux types de colles : les colles grand public et les colles industrielles. National Starch est centré sur le deuxième marché. Elles réalisent des colles pour l'industrie automobile, alimentaire et du papier... Les adhésifs constituent la première activité de l'entreprise (46 % du CA).

- **Le pôle « polymères synthétiques spéciaux »** regroupe les polymères utilisés dans les produits cosmétiques comme les shampoings, les mousses, les lotions ou les crèmes... ;

les polymères qui entrent dans la fabrication des peintures, des adhésifs, et des colles... ; les polymères industriels entrant dans la composition de détergents, d'anticalcaires pour le traitement de l'eau, ou de dispersants dans l'industrie pétrolière ; et les polymères « émulsion » efficaces comme additifs dans les ciments, les céramiques et les tuiles... Ce pôle constitue 24 % du CA de l'entreprise.

- **Le pôle « matériaux électroniques »** est la toute dernière activité de National Starch. Si cette activité est encore mineure (quelques % du CA), elle génère de gros profits. Ce sont les matériaux pour l'emballage des semi-conducteurs et l'assemblage micro- et opto-électronique. Ce sont les adhésifs pour les technologies avancées, les matériaux acryliques, silicone et époxy pour l'industrie aérospatiale et médicale...

## National Starch fabriquait 7 000 colles différentes !

En tant que directeur technique, Maurice Ancy s'occupe du pôle « adhésifs » en Europe. Il recherche, développe, de nouvelles colles qui sont vendues sur le marché européen.

Au début des années 1990, sa première mission fut de rationaliser la gamme des colles vendues en Europe. A cette époque, National Starch produisait environ 7 000 colles différentes. Chaque pays produisait ses propres adhésifs. Les centres de R & D nationaux travaillaient sur les mêmes

\* Tél./Fax : 01.45.20.13.98.  
E.mail : gerardjc@minitel.net

\*\* National Starch & Chemical, Galvin Road, Slough, SL1 4DF, Grande-Bretagne.  
Tél. : + 44 1753 533 494.  
Fax : + 44 17 535 77 704.

sujets, sans communiquer entre eux. Pour la fermeture des caisses en carton, on fabriquait ainsi 150 colles différentes, alors qu'une vingtaine suffisait largement. Le Savoyard a ainsi réduit à 3 000 le nombre de colles commercialisées en Europe.

Pour cela, Maurice Ancey a créé un grand centre R & D, EDL (European Development Laboratory), en Grande-Bretagne. C'est-à-dire qu'il a réuni les compétences et expertises des différents centres nationaux en un seul, à Slough. « *National Starch a choisi cette ville pour des raisons historiques* ». Ce centre constitue, en effet, sa première acquisition européenne en 1927. « *Et les Américains ont toujours préféré s'installer dans les pays de langue anglaise* » constate le Savoyard. « *Tous les directeurs de National Starch Europe (deux Américains, un Italien, un Allemand et un Français) sont d'ailleurs en Grande-Bretagne* », sauf un qui est basé à Milan. « *C'est d'ailleurs un Anglais* » s'amuse le Savoyard.

La réalisation d'un grand centre regroupant des ingénieurs de l'Europe entière eut néanmoins des limites. Les Européens sont en effet peu mobiles, « *comparativement aux Américains* ». Les contraintes d'expatriation coûtent de plus une fortune. Le transfert des Européens en Angleterre est ainsi rendu difficile. Sur les vingt-huit ingénieurs travaillant en Angleterre, il y a seulement cinq Français, un Norvégien, et un Danois. Les autres sont Anglais. De surcroît, le savoir-faire de certains centres nationaux était bien réel. Il était trop coûteux et trop long de reproduire la même expertise en Angleterre. Il était donc naturel de laisser vivre certains laboratoires.

En plus du site anglais, National Starch possède donc quatre autres implantations en Europe. Un site français (à Villefranche-sur-Saône) spécialisé dans les colles semi-structurelles pour les produits durables comme le bois, le plastique et le métal ; un autre hollandais pour les produits sensibles à la pression en solution solvant ; un allemand et un italien pour les colles thermofusibles et les colles en solution aqueuse utilisées dans l'industrie du bois (les colles « hot-melts » ou thermofusibles sont des polymères ther-

moplastiques, sous forme solide à température ambiante et qui se liquéfient, comme la cire, quand la température s'élève).

Néanmoins, ces centres n'en forment qu'un ; ils font tous partis de l'EDL. « *On ne parle pas de CA par pays ou par centre, mais par division (du pôle adhésifs)* », tient à préciser Maurice Ancey :

- **La division « Nonwoven » (non-tissé)** regroupe les colles pour les serviettes hygiéniques, les couches-culottes (enfants et adultes)...

- **La division « Industrial Pressure Sensitive »**. Ce sont les rubans adhésifs haute performance, principalement pour l'industrie automobile. Ils permettent, par exemple, de réaliser les baguettes de protection sur les portières des voitures.

- **La division « Packaging et Converting »**. La première concerne la fermeture des emballages (caisses et cartons), l'étiquetage des bouteilles en verre (boissons), métal ou plastique (détergents).

Le « *converting* » est la transformation du papier en objet. Ce sont les colles des cigarettes, des enveloppes, des cartons ondulés, et des livres... Un paquet de cigarettes peut nécessiter jusqu'à sept colles différentes !

- **La division « Bondmaster »** concerne les colles non sensibles à la pression destinées à la fabrication des biens durables : automobiles, maisons, bâtiments, appareils ménagers, et caravanes... Une colle National Starch a ainsi servi à coller les panneaux extérieurs de la tour Montparnasse, et de l'aéroport d'Orly.

### Les colles sont de plus en plus transportées en vrac

Grâce à la centralisation des gammes de colles, au développement de nouveaux adhésifs, National Starch a ainsi doublé sa production dans les dix dernières années. En Europe, il existe aujourd'hui environ six cents fabricants de colles, la société est dans le peloton de tête avec Henkel, Fuller, Elf Atochem, Total et Swift. Les autres fabricants sont spécialisés sur de petits créneaux. « *Ils nous font du reste du tort car ils sont très proches de leurs clients et fournissent souvent*

*un service irréprochable* » constate Maurice Ancey.

Ces dix dernières années, les adhésifs ont dû répondre à des exigences de coût et de productivité. « *Pour éliminer le problème grandissant des emballages (traitement des déchets), on livre de plus en plus les colles dans des containers réutilisables* » explique Maurice Ancey. Les colles « hot-melts » voyagent également à l'état fondu dans des camions chauffés, évitant les étapes de refroidissement, d'emballage, et de réchauffement superflues. Elles sont véhiculées à 160 °C sur des distances parfois supérieures à mille kilomètres. Aujourd'hui, « *vingt à trente pour cent des colles se vendent en vrac* » souligne le Savoyard.

Une autre tendance a été d'adapter les colles à l'augmentation des cadences des machines. En quelques années, la vitesse de fabrication des cigarettes est passée de 7 000 à 15 000 par minute. On étiquette aujourd'hui 65 000 bouteilles de bière en verre par heure, au lieu de 20 000 il y a peu de temps. « *Il a fallu pour cela formuler de nouvelles colles qui s'adaptent aux nouveaux engins* » explique Maurice Ancey.

Dans ce sens, la « *radiation curing* » est une technique qui permet d'appliquer des adhésifs lorsqu'ils sont encore non polymérisés, donc plus fluides. Au moyen de rayons ultraviolets ou de faisceaux d'électrons, on polymérise la colle après son application pour améliorer ses performances.

Par souci de rentabilité, les colles deviennent aussi multifonctionnelles. Depuis quatre ans, des colles servent de joints pour les phares de voitures, les lampes industrielles et les lampadaires. Bientôt, on verra apparaître les colles intelligentes, « *qui, par exemple absorberont les déformations mécaniques des circuits électroniques* » explique Maurice Ancey.

D'autres adhésifs ont été suspendus pour répondre à de nouvelles normes environnementales. Ce sont les colles utilisant des produits volatils comme les solvants. En Suède, ces produits dangereux sont interdits. Ils ont été remplacés par des polymères en dispersion aqueuse. En France, les réglementations sont moins sévères. Les

industriels continuent parfois à utiliser les colles réactives, pour éviter des investissements trop importants. Il y a cependant des cas où les colles en milieu solvant, comme les colles acryliques haute performance, sont irremplaçables.

Dans le même esprit, des colles biodégradables, donc non polluantes pour l'environnement, sont à l'étude. Ce processus de biodégradation a déjà été développé par National Starch pour remplacer le polystyrène des emballages par de l'amidon.

### National Starch ne travaille pas avec les universités françaises !

Pour rechercher ses nouvelles colles, « l'EDL se tourne en premier lieu vers ses cinq centres de recherche situés aux États-Unis (3), Japon (1) et Grande-Bretagne (1), qui regroupent plus de 300 chercheurs ». Les laboratoires américains travaillent sur les polymères naturels et synthétiques, le centre japonais sur les synthétiques (uniquement), et le centre anglais sur les polymères aqueux.

L'EDL contacte aussi ses fournisseurs de matières premières, « pour réaliser des recherches appliquées à nos produits ». La plupart des colles ont en effet une vie beaucoup plus courte (trois à six ans). Les colles sont remplacées par d'autres qui sont souvent de même nature. Seuls certains ingrédients changent, « d'où l'utilité de travailler en complicité avec les fournisseurs de matières premières » explique Maurice Ancey.

Si les laboratoires et fournisseurs ne répondent pas à ses besoins, l'EDL se tourne vers des laboratoires de recherche extérieurs. Il a ainsi travaillé avec des universités anglaises (Nottingham, Bristol), allemandes (Munich) et hollandaises (Twente).

« Mais aucun laboratoire français » insiste Maurice Ancey. « Depuis vingt-six ans que je fais de la recherche, mes problèmes n'intéressent pas les universités françaises ». Il y a dix ans, Maurice Ancey avait ainsi démarché un laboratoire français pour améliorer l'adhésion des colles sur les polyoléfinés, considérées comme incollables. Le sujet fut jugé trop pratique. « Les universités fran-

çaises ne s'intéressent qu'aux problèmes théoriques ».

Or, l'EDL ne fait pas de recherche, il développe des produits. Son travail, c'est la formulation, non le corps pur. « On travaille avec une centaine de familles chimiques » explique Maurice Ancey. Il faut utiliser des polymères qui sont la base de la formulation, mais également des résines, des cires, des paraffines, des plastifiants et des additifs, qui sont absolument nécessaires pour fabriquer une colle (cf. l'article « A propos des colles... », de J. Fournier). « Il faut entre cinq et vingt molécules chimiques pour former une colle ».

Maurice Ancey a donc travaillé avec une université hollandaise « qui a d'ailleurs trouvé des résultats intéressants ». Ces recherches aboutirent à la fabrication d'un nouveau ruban adhésif haute performance dans le secteur automobile.

« Les universités anglaises sont également beaucoup plus près des industriels ». Les étudiants passent ainsi un an en entreprise, au milieu de leur cursus. « Deux ou trois mois cela ne sert à rien » constate Maurice Ancey. « Il faut au moins six mois pour résoudre un problème ».

Le Savoyard fait cependant des efforts. C'est son côté patriote. Ainsi, depuis un an, il collabore avec ATLAS (Association Technique des Laboratoires d'Analyse), une filiale de valorisation des écoles d'ingénieurs de Lyon, sur un projet qu'il souhaite garder secret. Cette organisme sert d'interface entre les industriels et les laboratoires de recherche lyonnais. En neuf ans, il a également embauché dix PhD, mais « il ne m'en reste plus que deux » se navre-t-il. Il accueille aussi tous les ans un étudiant français dans son centre de Villefranche-sur-Saône.

Le profil idéal pour être embauché à l'EDL, « c'est ingénieur chimiste, ou master engineering, spécialisé dans la chimie des polymères » embraye-t-il. « Une école en France bien adaptée à nos besoins est l'ITECH (Institut Textile et Chimique de Lyon) » constate Maurice Ancey qui est également sorti de cet institut en 1964. L'ITECH est une petite école qui forme des techniciens et



Production de hot-melts sous une forme facile à manipuler et respectueuse de l'environnement.

ingénieurs aux matières plastiques, cuirs, peintures, encres et adhésifs. Les futurs ingénieurs entrent pour la plupart avec un IUT, DEUG, ou BTS. « On n'a pas besoin d'ingénieurs de grandes écoles de prestige » explique-t-il. « On veut des gens pratiques, non des théoriciens ». « Ils ne seront pas responsables d'une équipe avant quelques années ». « Qu'on cesse de faire miroiter aux ingénieurs français des positions élevées dès leur arrivée, ils doivent d'abord acquérir une expérience avant d'espérer accéder à des postes de responsabilité ».

Les jeunes doivent également accepter la mobilité. L'expatriation est indispensable. « Il faudrait d'ailleurs glisser dans les formations des cours d'anglais bien sûr, mais aussi une ou deux autres langues. Mes collègues hollandais parlent trois ou quatre langues, c'est impressionnant » constate le Savoyard.

Maurice Ancey donne tous ces conseils, car il sait aujourd'hui qu'il faut être entreprenant. D'ici la fin du semestre, il va d'ailleurs créer un laboratoire pour développer de nouvelles technologies. Il laissera une partie de ses activités anglaises pour se consacrer à ce nouveau défi. Et cela il le fera en France, sur le site de Villefranche-sur-Saône. « Neuf ans en Angleterre, c'est long ! » finit-il par admettre.

# A propos des colles...

**Josette Fournier\*** professeur

## Historiquement...

Quasiment jusqu'au XXe siècle, on a utilisé pour assembler des matériaux : le bitume dans le bâtiment, la gomme arabique, le blanc d'œuf et des colles animales pour les meubles et les colles de farine pour la fabrication des livres. Des préparations à base de caséine puis d'albumine du sang ont accompagné le développement du contreplaqué dans les constructions aéronautiques après la Première Guerre mondiale, bientôt supplantées par des résines de synthèse, phénoplastes et aminoplastes. Les colles de peaux à base de collagène et les colles d'os à base d'osséine, qui s'étaient imposées dans l'industrie du papier et des tissus gommés, ont été remplacées, après la Seconde Guerre mondiale, par des esters et éthers dérivés de la cellulose et par les colles à base de résines de synthèse, polyvinyliques, époxydes et polychloroprènes. On utilisait aussi, en quantité : les clous, agrafes, vis et rivets, ainsi que les soudures. Les colles thermofusibles sont apparues vers 1960.

## Sur les structures

Toutes les colles contiennent des polymères qui peuvent ne se former qu'au moment du collage. Les additifs incluent des **stabilisants** contre la dégradation par l'oxygène et la lumière, des **plastifiants** qui confèrent une certaine flexibilité au joint, abaissent la température de transition vitreuse et diminuent la viscosité des adhésifs thermofusibles à la fusion,

des **charges minérales** (silice, noir de carbone, carbonate de calcium et sulfate de baryum, oxydes de titane et d'antimoine) qui réduisent la contraction lors du durcissement, abaissent le prix, modifient le fluage à l'application et les propriétés mécaniques du joint, pigmentent ( $\text{TiO}_2$ ) ou ignifugent la colle ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). On peut encore y trouver des **liants**, des **résines** (colophane) qui augmentent la pégosité responsable du pouvoir collant instantané, et **agents de couplage**. La préparation des surfaces à coller a une importance majeure : abrasion, dégraissage par solvants, passage dans une flamme pour créer des groupes polaires en surface de polyoléfines, traitements chimiques acides pour les métaux, anodisation pour l'aluminium, immersion dans une solution réductrice de sodium et naphthalène dans le tétrahydrofurane anhydre pour le PTFE. On a reconnu récemment le rôle de microbulles d'air, agissant comme ventouses, emprisonnées entre l'adhésif et les surfaces, dans la « force » du joint. L'application préalable de préparations liquides anticorrosion et d'agents de couplage peut être recommandée : des dérivés de l'acide phosphonique tels que l'acide nitrilotrisphosphonique (NTMP) sont utiles pour protéger les alliages d'aluminium joints par des colles époxydes et maintenus en conditions humides. Les agents de couplage, comme le 3-aminopropyltriéthoxysilane (PES), utilisés d'abord pour traiter les fibres de verres avant leur incorporation à la matrice de résines liquides (polyesters ou époxydes), augmentent la résistance du joint à l'humidité. Ils réagissent avec la surface à coller et avec

l'adhésif. Ce sont principalement des silicones, titanates et zirconates.

## Mode de fonctionnement

On classe les adhésifs d'après leur mode d'action. Pour certains, le durcissement met en œuvre une réaction chimique. C'est le cas des époxydes, comme l'éther diglycidique de bisphénol-A, utilisés avec des durcisseurs aminés comme la triéthylentétramine, des produits de condensation phénol-méthanal, cassants, additionnés d'autres polymères pour accroître leur résistance, du méthacrylate de méthyl additionné d'autres monomères acryliques et d'initiateurs de polymérisation radicalaire, des cyanoacrylates d'alkyle stabilisés par le dioxyde de soufre et sous emballage de polyéthylène parce qu'ils réagissent avec la surface alcaline du verre. Les adhésifs à base de silicones, polyuréthanes et polysulfures sont dans cette catégorie. Pour d'autres, le durcissement se fait par élimination d'un solvant, c'est le cas des colles au néoprène. Les colles à papier et à textiles, à base d'amidon, perdent de l'eau, ainsi que les polyvinylalcools et polyvinylacétates pour les colles à bois et papier. Les colles thermofusibles durcissent au refroidissement. Les plus nombreuses sont à base de polyéthylène vinylacétate (EVA). L'adhésif est additionné de résines de synthèse ou naturelles (polyterpènes, colophane), de cires et paraffines pour réduire la **viscosité** et agir sur le temps de prise et le temps ouvert, de plastifiants, de stabilisants, et de charges.

\* 21, place Germainain, Pruniers, 49080 Bouchemaine. Fax : 02.41.48.34.17.

# Les chambres de commerce exposent leurs trésors

...ou quelques règles d'or pour l'innovation

Gilbert Schorsch

## Les entreprises visitées

- De moyennes entreprises chimiques de la région milanaise
- Des transformateurs de polymères du Val-de-Loire

A quelques mois d'intervalle, deux initiatives, indépendantes mais parallèles, méritent d'être évoquées et poursuivies.

Tout d'abord, à l'initiative de la Chambre de Commerce et d'Industrie de la Lombardie, en liaison avec la Federchimica, c'est-à-dire l'Union des Industries Chimiques italiennes, *L'Actualité Chimique* fut conviée à visiter quelques entreprises chimiques

moyennes dans la région de Milan. Une étude préalable, confiée au cabinet A.T. Kearney, avait identifié les sociétés les plus performantes, toutes activités confondues, et avait tenté de percer les raisons de leur succès. Profitant de la présentation de ses résultats annuels, Federchimica avait remarquablement organisé une tournée de deux jours des entreprises chimiques consacrées.

Ce fut ensuite au tour de la Chambre de Commerce et d'Industrie de Touraine, du Conseil général d'Indre-et-Loire et de la ville de Tours de poursuivre leur initiative commune. Après les entreprises pharmaceutiques, la micro-électronique et la sous-traitance automobile, bien implantées dans la région, c'est à la visite d'entreprises transformatrices de matières plastiques

et de caoutchoucs, que *L'Actualité Chimique* fut associée.

De frappantes similitudes ont jalonné ces deux voyages d'études. Ils se sont révélés plus riches et plus illustratifs sur le rôle de l'innovation dans les entreprises performantes, que tous les colloques qui y sont consacrés depuis quelques années.

## Le critère d'évaluation de l'innovation

- Un chiffre d'affaires à l'exportation supérieur à 70 % (dans la majorité des entreprises visitées)

Durant les deux voyages, toutes les entreprises reconnues pour leurs performances, leaders européens, sinon mondiaux dans leur spécialité, affichent des chiffres d'affaires à l'exportation supérieurs à 70 %. La compétition et la reconnaissance internationale constituent respectivement le moteur et la marque du succès technique et économique. C'est le cas de **Bracco**, leader européen des réactifs de diagnostic pour l'imagerie médicale (RX, RMN, échographie...) et d'**Indena**, leader mondial de l'extraction de produits végétaux, qui fournit à Squibb Bristol Myers la matière active de son anti-cancéreux, le Taxol.

C'est vrai également pour **Tupperware** qui injecte, entre autres,

des articles de cuisson des aliments, à base de cristaux liquides, qui passent allégrement, sans se déformer du congélateur au four à microondes : les polymères traditionnels ne supportent pas une telle torture...

Ces succès, basés sur un véritable savoir-faire, alimentent ensuite le développement (installation à l'étranger), et permet de renforcer encore la compétence. **Tupperware** met en place un partenariat privilégié avec un fabricant de presse autrichien, implanté mondialement. **Bracco** confie à l'une de ses filiales, **Esoate Biomedica**, le développement et la vente de matériel d'imagerie RMN qui lui permet de mieux adapter encore ses réactifs...

## Les conditions de l'innovation

### • De la continuité

C'est en Italie que les conditions favorables à l'innovation se sont révélées de manière lumineuse. Toutes les sociétés visitées étaient des sociétés familiales, de troisième, sinon de deuxième génération. C'est, par exemple, le cas de **Mapei**, entreprise spécialisée dans les matériaux pour bâtiment et en particulier dans les colles pour carrelage, De **Dompé**, entreprise spécialisée dans les biotechnologies qui vient d'ouvrir un nouveau centre de recherche à l'Aquila. Mais les dirigeants de chacune de ces sociétés assuraient, en même temps, la responsabilité technique de leur entreprise. C'est dire que la longévité familiale s'appuie sur une véritable vision technique à long terme. L'enthousiasme avec lequel ces dirigeants ont présenté leur entreprise et leur stratégie était particulièrement sympathique.

### • De la technicité

En France, la visite de l'une des 13 usines de **Plastivaloire**, un des plus importants transformateurs français de matières plastiques, par M. Findeling et la présentation par M. Lassalle de **Servi**, leader mondial du moule fromager et des plaques d'égouttage, nous ont laissé exactement la même impression stimulante.

Une telle continuité, étayée par une vision stratégique, permet alors de mettre en place de véritables compétences techniques. Pour continuer la

présentation des sociétés italiennes visitées, signalons :

– **ACS Dobfar**, un des principaux producteurs mondiaux d'antibiotiques, pousse la perfection jusqu'à construire lui-même ses propres fermenteurs en acier inox poli... et à les vendre à ses propres concurrents. Comment afficher plus clairement sa domination ?

– **Reagens-Comiel**, après avoir réuni deux entreprises familiales spécialisées dans les additifs pour polymères, pour en faire une entreprise reconnue, poursuit son développement avec une gamme d'antimousses et de biocides pour peintures. Pour la fabrication de ces derniers, il vient d'achever la construction d'une unité autonome qui épure les eaux de lavage de l'installatio. au-delà des normes exigées. Quel souci des responsabilités !

Cette compétence technique n'empêche pas des actions de bénévolat. **Mapei** participe à des actions de rénovation dans le domaine du patrimoine (la Bibliothèque Vaticane récemment) et finance une équipe professionnelle de cyclistes (les professionnels du bâtiment, habitués à l'effort physique, plébicitent le cyclisme... au détriment du football). Et le président de **Mapei**, trouve encore le temps d'assurer la présidence tournante de la Federchimica. Quelle énergie, M. Squinzi !

Société	Activité MF	CA 97 (personnes)	Effectif (budget ou personnes)	R & D	Originalité repérée
<b>BRACCO</b>	Réactifs de diagnostics	4 450	2 300	595 MF	Vente matériel IMN (Esoate Biomedica)
<b>MAPEI</b>	Produits chimiques pour matériaux de construction	2 540	1 400	190 MF	Mécénat (patrimoine culturel, équipe cycliste...)
<b>DOMPE</b>	Anti-inflammatoires pour infections respiratoires	800	350	60 personnes	Création Dompé/Amgen dans biotechnologies
<b>INDENA</b>	Extraction de plantes médicinales	400	n.c.	95 personnes	Fournisseur exclusif du Taxol pour Squibb Bristol Myers
<b>REAGENS-COMIEL</b>	Additifs pour matières plastiques et peintures	620	300	n.c.	Une nouvelle installation de biocides (à base d'isothiazoline)
<b>ACS DOBFAR</b>	Antibiotiques (pénicillines, céphalosporines...)	1 700	600	n.c.	Vente de fermenteurs en acier poli

Tableau I - Les « trésors » des moyennes entreprises chimiques familiales de la région milanaise (étude A.T. Kearney)).

• Un bassin  
de main d'œuvre  
qualifiée

Nos visites dans le Val-de-Loire ont montré, de leur côté, le poids et l'intérêt du réseau dans la transformation plastique. La concentration des entreprises à Joué-les-Tours ou à Langeais était pour nous, à première vue, assez surprenante mais elle se révèle intéressante. Les transformateurs de la région se rapprochent progressivement de ceux d'Oyonnax et d'Alençon si l'on peut en juger par la densité des implantations et la notoriété des sociétés installées.

– **Michelin** (...une autre entreprise familiale) a construit à Joué-les-Tours, dans les années 1960, son troisième site mondial actuel de pneumatiques tandis qu'**Hutchinson**, filiale actuelle de **Total**, se spécialise dans la même ville dans les tuyaux et les systèmes de transmission. De la simple confection de la courroie de transmission pour

l'automobile, la société est passée à la conception et à la confection du système complet de transmission incluant poulies et tendeurs. Une belle illustration de l'évolution de la demande du marché, c'est-à-dire du passage du produit (la courroie) à celle du service (le système de transmission complet), dont il est actuellement le leader européen...

– Dans la transformation plastique, la technicité de **Tupperware**, encore à Joué-les-Tours, s'appuie sur son système original de vente à domicile qui leur permet de détecter, très tôt, les besoins des consommatrices. De son côté, la compétence technique et logistique de **Plastivaloire** à Langeais, lui a permis d'établir, par exemple, un partenariat avec **Philips** pour l'injection de cabines pour la télévision qui doit déboucher prochainement sur l'exploitation

Société	Activité	CA 97 (M F)	Effectif	Parc matériel	Originalité repérée
<b>DART FRANCE</b> (Joué-les-Tours)	Articles ménagers en plastiques	840	500	956 presses à injecter dont 7 bimatières	1 <sup>re</sup> usine européenne du groupe Dart (Tupperware)
<b>PLASTIVALOIRE France</b> (Langeais)	Plasturgie : - TV-HiFi - Automobile - Téléphonie	850	1 300 (dont 400 à Langeais)	400 presses (dont 70 à Langeais)	3 <sup>e</sup> transformateur français de plastiques Fabrique, répare et modifie ses moules
<b>PLASTIQUE 2005</b> (Langeais)	Injection plastique -automobile	45	70	21 machines (35 à 700 t)	Matériel médical et puériculture
<b>SERVI</b> (Langeais)	Moules plastiques et inox pour fromageries	70	61	Thermo- et rotomoulage	Leader mondial du moule fromager
<b>POLYFLEX</b>	Flaconnage plastique - pharmacie - produits alimentaires	230	250	non visité	non visité
<b>HEXADOME</b> (Luynes)	Formage grosses pièces en petites séries	70	73	Presses de thermo formage	Leader européen des lanterneaux d'éclairage et de sécurité
<b>MICHELIN</b> (Joué-les-Tours)	Pneumatiques	n.c.	2 100	non visité	3 <sup>e</sup> site mondial
<b>HUTCHINSON</b> (Joué-les-Tours)	Tuyaux et transmission	500	400	non visité -	Leader européen des courroies automobiles
<b>PULLFEX</b> (St Martin--Beau)	Pièces techniques en plastiques et caoutchouc cellulaires	n.c.	216	non visité	Pièces pour filtration, anti-vibration, calage

Tableau II - Quelques «fleurs» de la transformation des matières plastiques et du caoutchouc dans le Val-de-Loire.

conjointe d'un site en Pologne. Ces entreprises ont contribué à faire éclore dans la région des entreprises de transformation, parfois fondées par d'anciens collaborateurs, qu'ils ont commencé par former (**Plastiques 2005**). Elles contri-

buent ainsi utilement à l'activité économique de la région. Comme exemple de niche, citons **Hexadome** qui est un des leaders européens des dômes plastiques thermoformés pour l'éclairage des toitures.

## L'innovation au quotidien

- Une intégration

judicieuse et permanente

de compétences

complémentaires

parfaitement maîtrisées

A aucun moment, les responsables des entreprises visitées n'ont parlé d'un produit spécifique, ou d'un projet de développement particulier. Il apparaît, qu'à côté de l'innovation de rupture, c'est l'innovation au jour le jour qui assure le développement des entreprises performantes dans les régions. Celle-ci se base sur la mise en œuvre de compétences variées. Dans les domaines d'activités dans lesquelles elles opèrent, ces entreprises maîtrisent une palette de compétences scientifiques bien précises (de la physique, de l'anatomo-pathologie et de la biologie par exemple dans le cas de Bracco). Mais leur force s'appuie aussi sur des innovations dans la logistique (le responsable de cette

activité chez Plastivaloire nous en a parlé avec passion) ou le marketing (pour Tupperware, par exemple, dont le système de vente à domicile, jugé archaïque au départ, se révèle performant actuellement, car il met directement en contact l'utilisateur et le producteur). L'innovation n'est pas précisément scientifique ou réservée au seul domaine des technologies de pointe. L'égouttage d'un fromage pose d'intéressants problèmes d'écoulement de fluides !

Puisse ce constat être médité et pris en compte au moment où le ministère installe des incubateurs au sein des universités et des organismes de recherche publique.

## Conclusion

- Un contact direct

avec le tissu industriel :

une expérience à poursuivre

Continuité, technicité, niches et écoute du client, tels apparaissent les recettes majeures pour l'innovation et la longévité.

En complément des voyages d'études et autres conférences de presse, organisés de plus en plus par les grands groupes à l'attention exclusive de la presse financière pour présenter leurs activités et leurs stratégies, le voyage d'études, au niveau régional, organisé par les représentants des forces vives inaugure une approche originale du tissu industriel. Il permet vraiment de prendre le pouls de l'activité et du dynamisme d'une région, avec l'espoir, pour les organisateurs, d'y attirer de nouveaux partenaires. Ceux-ci peuvent profiter rapidement des infrastructures et d'une main d'œuvre qualifiée en place.

L'émulation et l'entraide qui se sont établies progressivement entre Tupperware et Plastivaloire, repérées au cours de nos visites, sont fort intéressantes pour les deux entreprises.

Le dynamisme et la compétence des entrepreneurs familiaux en Lombardie et la richesse du réseau des transformateurs plastiques en Touraine, qui occupe déjà 13 % de l'emploi industriel en Indre-et-Loire, voilà les trésors que les chambres professionnelles ou commerciales mettent en avant pour attirer et susciter de l'emploi.

Entreprise tentée, et réussie dans un premier temps pour la presse, dont le devoir est de relayer ce type d'information.

Expériences convaincantes à poursuivre ... mais aussi à concrétiser.



# Terminologie de la chimie physique des couches et films minces liquides ou solides et des interfaces

Les termes de la liste ci-après sont relatifs aux systèmes particuliers à surface spécifique élevée caractérisés par une très grande surface ou interface par gramme de matière. Citons, à titre d'exemple, les systèmes suivants : aérosols, poussières, fumées, émulsions, suspensions, vésicules lipidiques ou macromoléculaires, micelles, gels, films minces, mousses, membranes biologiques, couches, multicouches, corps poreux, etc.

Les applications industrielles et scientifiques de ces systèmes sont très nombreuses. L'extraction, la flottation de minerais et autres matières, la fabrication des matériaux composites, tous les traitements physico-chimiques superficiels des solides, les diverses techniques de chromatographie, la photographie en couleur, le craquage du pétrole, les traitements médicaux dépendant de la perméabilité de membranes artificielles ou biologiques, etc.

Depuis une quarantaine d'années, la terminologie associée aux interfaces et aux films et couches minces est répertoriée et normalisée par les commissions spécialisées de l'AFNOR et de l'IUPAC constituées d'« usagers » de cette terminologie. Révisée récemment par l'IUPAC, cette terminologie a été diffusée en langue anglaise [1, 2]. Les termes et les définitions de la liste ci-après en font partie. Les définitions de quelques termes ont été simplifiées afin de les rendre accessibles aux non spécialistes. L'objectif est de promouvoir l'utilisation de la langue française dans les domaines scientifiques et techniques.

Ce document a été préparé à l'initiative de Jean Rigaudy, Lisbeth Ter Minassian-Saraga et André Barraud, avec la collaboration de Michèle Adler, Daniel Maire, Edmond Samuel et Jean Toulec. Ce groupe de travail relève de la commission spécialisée de Terminologie et de Néologie de la chimie et des matériaux, rattachée au ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie et présidée par Jean Rigaudy.

- Toutes les remarques seront les bienvenues. Elles sont à adresser à Mme L. Ter Minassian-Saraga, 50, rue des Francs-Bourgeois, 75003 Paris. E-mail : 101737.1061@compuserve.com

## Références

- [1] Thin films including layers, *Pure & Appl. Chem.*, **1994**, 66, p. 1667-1738 (© 1994, IUPAC).  
[2] Thin films including layers, *Thin Solid Films*, **1996**, 277, p. 7-78.

## Liste des termes

### Angle de contact

*Définition* : angle dièdre idéal formé par deux interfaces contiguës à leur intersection apparente.

*Note* : l'expression « angle de raccordement » antérieurement utilisée n'est plus recommandée.

*Anglais* : contact angle.

### Autoassemblage bidimensionnel

*Définition* : réorganisation spontanée d'une monocouche composite en une monocouche recomposée.

*Voir aussi* : monocouche composite, monocouche recomposée.

*Anglais* : two-dimensional self-assembly.

### Bicouche ; n.f.

*Définition* : film mince constitué de deux monocouches distinctes adjacentes.

*Voir aussi* : film, monocouche.

*Anglais* : bilayer.

### Bord de Plateau

*Définition* : région de l'espace à la périphérie des films de mousse ou des films de mouillage, qui assure la continuité entre le film et la phase liquide génératrice.

*Note* : du nom du physicien belge

Plateau Joseph (1801-1883).

*Voir aussi* : film de mouillage, film de mousse.

*Anglais* : Plateau border.

### Coétalement ; n.m.

*Définition* : action de déposer ensemble et simultanément, à la surface d'un liquide, deux espèces chimiques, l'une amphiphile et l'autre non amphiphile.

*Voir aussi* : cuve de Langmuir, sous-phase.

*Anglais* : co-spreading.

### Collapse de monocouche

*Définition* : perte du caractère bidi-

mensionnel d'une monocouche flottante sous l'effet d'une pression latérale excessive.

*Voir aussi* : monocouche flottante, séquence de Langmuir.

*Anglais* : monolayer collapse.

#### Composé semi-amphiphile

*Définition* : composé formé par combinaison de deux espèces chimiques l'une étant amphiphile et l'autre non amphiphile.

*Note* : l'usage de ce terme est généralement restreint aux composés montrant une activité fonctionnelle spécifique liée à la présence de l'espèce non amphiphile.

*Voir aussi* : ingénierie supramoléculaire.

*Anglais* : co-amphiphilic compound.

#### Couche ; n.f.

*Définition* : faible épaisseur de matière à la surface ou au sein d'un film, d'un liquide ou d'un solide.

*Note* : contrairement au film la couche n'a pas, nécessairement, des limites physiques réelles.

*Voir aussi* : couche interfaciale, film.

*Anglais* : layer.

#### Couche adsorbée

*Définition* : ensemble d'entités moléculaires accumulées préférentiellement dans une région interfaciale et provenant des phases adjacentes.

*Note* : les couches adsorbées peuvent être soit des monocouches soit des multicouches.

*Voir aussi* : couche interfaciale, monocouche, multicouche.

*Anglais* : adsorbed layer.

#### Couche interfaciale

*Définition* : couche non homogène de transition entre deux phases homogènes.

*Voir aussi* : couche.

*Anglais* : interfacial layer.

#### Couche monomoléculaire

*Définition* : couche constituée d'une seule assise de molécules.

*Synonyme* : monocouche.

*Note* : le terme « film monomoléculaire » est ambigu pour désigner une couche monomoléculaire et ne doit pas être utilisé.

*Anglais* : monomolecular layer.

#### Cristallite bidimensionnel

*Définition* : domaine d'une mono-

couche, ordonné comme dans un cristal.

*Voir aussi* : monocouche.

*Anglais* : two-dimensional crystallite.

#### Cuve continue

*Définition* : récipient à plusieurs compartiments qui sert à préparer en continu une monocouche flottante et à la transférer sur un support solide pour former un film de Langmuir-Blodgett.

*Note* : les différentes étapes de la préparation s'effectuent simultanément et en continu dans des compartiments spécifiques.

*Voir aussi* : film de Langmuir-Blodgett, monocouche flottante.

*Anglais* : continuous trough.

#### Cuve de Langmuir

*Définition* : récipient à compartiment opératoire unique dans lequel est mise en œuvre la séquence de Langmuir.

*Voir aussi* : film de Langmuir-Blodgett, méthode de Langmuir-Blodgett, séquence de Langmuir.

*Anglais* : Langmuir trough.

#### Dépôt par étalement

*Définition* : méthode de formation d'un film par dépôt d'une solution de la substance du film sur un support et évaporation du solvant.

*Note* : ce terme convient aussi bien aux films solides qu'aux monocouches flottantes.

*Voir aussi* : dépôt à la tournette, monocouche flottante, séquence de Langmuir.

*Anglais* : spreading method.

#### Dépôt à la tournette

*Définition* : méthode de formation d'un film mince par dépôt d'une solution de la substance du film sur un plateau qui tourne à vitesse élevée.

*Voir aussi* : dépôt par étalement.

*Anglais* : spin-coating.

#### Dépôt par trempage

*Définition* : méthode de formation d'un film solide par immersion d'un support solide dans une solution ou une suspension de la substance du film, puis émergence et évaporation du solvant.

*Voir aussi* : autoassemblage bidimensionnel.

*Anglais* : dip-coating.

#### Désaccord de réseau

*Définition* : différence relative entre le

pas du réseau du film cristallin formé par épitaxie et celui de la matrice cristalline sous-jacente.

*Voir aussi* : épitaxie.

*Anglais* : lattice mismatch.

#### Double couche

*Définition* : couche représentable par deux sous-couches adjacentes dissemblables interdépendantes. Exemple : double couche électrique.

*Voir aussi* : couche, couche interfaciale.

*Anglais* : double-layer.

#### Durée de vie de film

*Définition* : laps de temps allant de la formation d'un film liquide à sa rupture et sa disparition complète.

*Anglais* : film lifetime.

#### Édifice supramoléculaire

*Définition* : tout ensemble organisé d'entités moléculaires.

*Note* : expression généralement utilisée pour désigner le résultat de l'ingénierie moléculaire.

*Voir aussi* : ingénierie supramoléculaire, machinerie supramoléculaire.

*Anglais* : organize, supermolecular edifice.

#### Effet Marangoni

*Définition* : phénomène dynamique dans lequel un gradient de tension interfaciale induit un mouvement des fluides adjacents et vice-versa.

*Voir aussi* : tension interfaciale.

*Anglais* : Marangoni effect.

#### Empreinte moléculaire

*Définition* : site de reconnaissance moléculaire d'une monocouche de Langmuir-Blodgett induit par la présence antérieure d'une entité moléculaire structurante.

*Voir aussi* : reconnaissance moléculaire.

*Anglais* : molecular replica, molecular print.

#### Épaisseur critique de film

*Définition* : épaisseur moyenne d'un film pour laquelle la probabilité de rupture du film est maximale.

*Voir aussi* : film, rupture spontanée de film.

*Anglais* : critical film thickness.

#### Épaisseur efficace de la couche interfaciale

*Définition* : distance entre deux sur-

faces fictives qui représentent les limites de la couche interfaciale.

*Voir aussi* : couche interfaciale.

*Anglais* : interfacial layer effective thickness.

### Épaisseur équivalente

*Définition* : épaisseur de la couche homogène fictive d'une substance donnée solide ou liquide dont une propriété serait identique à celle mesurée pour un film ou une couche interfaciale de la substance.

*Voir aussi* : film.

*Anglais* : film equivalent thickness.

### Épitaxie ; n.f.

*Définition* : processus de croissance cristalline, couche par couche, l'organisation des entités moléculaires ou atomiques des couches étant induite par le réseau d'une matrice cristalline sous-jacente.

*Note* : ce terme a été défini par ailleurs dans le domaine des « composants électroniques », mais il est pris ici dans un sens plus général (Arrêté des composants électroniques du 29 avril 1992 ; *J.O.* du 7 juin 1992).

*Voir aussi* : hétéroépitaxie, homoépitaxie.

*Anglais* : epitaxy.

### Film ; n.m.

*Définition* : nom générique désignant toute pellicule de matière solide ou liquide.

*Note* : l'expression « film » est ambiguë pour désigner une couche d'adsorption et ne doit pas être utilisée en ce sens.

*Anglais* : film.

### Film asymétrique

*Définition* : tout film séparant deux phases différentes.

*Voir aussi* : film, film de mouillage.

*Anglais* : asymmetric film.

### Film noir

*Définition* : tout film liquide qui apparaît noir par suite d'une très faible réflexion de la lumière visible.

*Voir aussi* : film, film noir de Newton, film noir ordinaire.

*Anglais* : black film.

### Film noir de Newton

*Définition* : film noir ultramine qui se distingue des films noirs ordinaires par l'absence de cœur liquide présentant un certain désordre moléculaire.

*Voir aussi* : film, film noir, film noir ordinaire.

*Anglais* : Newton black film.

### Film noir ordinaire

*Définition* : film noir d'épaisseur suffisante pour qu'il existe un cœur de liquide présentant un certain désordre moléculaire.

*Voir aussi* : film, film noir, film noir de Newton.

*Anglais* : common black film.

### Film plan

*Définition* : film limité par deux faces planes et parallèles.

*Voir aussi* : film.

*Anglais* : planar film.

### Film symétrique

*Définition* : film séparant deux phases identiques.

*Voir aussi* : film d'émulsion, film de suspension.

*Anglais* : symmetric film.

### Film d'émulsion

*Définition* : film liquide séparant deux gouttelettes d'une émulsion.

*Voir aussi* : film.

*Anglais* : emulsion film.

### Film de Langmuir-Blodgett

*Définition* : tout film obtenu par la méthode de Langmuir-Blodgett ou par des méthodes dérivées.

*Voir aussi* : cuve continue, cuve de Langmuir, méthode de Langmuir-Blodgett, multicouche, multicouche alternée.

*Anglais* : Langmuir-Blodgett (LB) film.

### Film de mouillage

*Définition* : film liquide asymétrique séparant un solide ou un liquide d'une phase gazeuse.

*Voir aussi* : film, film asymétrique.

*Anglais* : wetting film.

### Film de mousse

*Définition* : film liquide séparant deux phases gazeuses ou deux bulles d'une mousse.

*Voir aussi* : film.

*Anglais* : foam film.

### Film de suspension

*Définition* : film liquide séparant deux solides ou deux grains d'une suspension.

*Voir aussi* : film.

*Anglais* : suspension film.

### Fossette ; n.f.

*Définition* : dépression d'origine hydrodynamique à la périphérie d'un film liquide en cours d'amincissement.

*Voir aussi* : film, mode de pincement.

*Anglais* : dimple.

### Hétéroépitaxie ; n.f.

*Définition* : épitaxie dans laquelle la croissance du film cristallin s'effectue sur une matrice de nature chimique différente.

*Voir aussi* : épitaxie, homoépitaxie.

*Anglais* : heteroepitaxy.

### Hétérofilm ; n.m.

*Définition* : film constitué d'un empilement périodique ou non périodique de monocouches chimiquement différentes.

*Note* : en vue d'éviter toute ambiguïté, le terme « hétérocouche », utilisé dans cette acception, est déconseillé.

*Voir aussi* : film, monocouche.

*Anglais* : heterolayer.

### Homoépitaxie ; n.f.

*Définition* : épitaxie dans laquelle le processus de croissance du film s'effectue sur une matrice de même nature chimique.

*Voir aussi* : épitaxie, hétéroépitaxie.

*Anglais* : homoepitaxy.

### Homofilm ; n.m.

*Définition* : film constitué de monocouches chimiquement identiques.

*Note* : en vue d'éviter toute ambiguïté, le terme « homocouche », utilisé dans cette acception, est déconseillé.

*Voir aussi* : film, monocouche.

*Anglais* : homolayer.

### Ingénierie supramoléculaire

*Définition* : conception et réalisation d'assemblages organisés d'entités moléculaires destinés à accomplir une fonction particulière.

*Voir aussi* : édifice supramoléculaire, machinerie supramoléculaire.

*Anglais* : supermolecular engineering.

### Ligne de contact

*Définition* : ligne fictive formée par deux interfaces contiguës à leur intersection apparente.

*Note 1* : dans le cas d'un film liquide, la ligne de contact le sépare de son bord de Plateau.

*Note 2* : l'expression « ligne de raccordement » antérieurement utilisée

n'est plus recommandée.

*Voir aussi* : angle de contact, bord de Plateau, tension de ligne.

*Anglais* : contact line.

#### Longueur caractéristique

*Définition* : distance à un point ou à une surface de référence, à laquelle une grandeur physique a varié d'une quantité donnée à l'intérieur d'un milieu homogène ou inhomogène.

*Note* : les expressions « longueur caractéristique » et « épaisseur efficace de la couche interfaciale » ne doivent pas être confondues.

*Voir aussi* : couche interfaciale, épaisseur efficace de la couche interfaciale, longueur de Debye.

*Anglais* : characteristic length, scale.

#### Longueur de cohérence

*Définition* : longueur caractéristique relative à la variation du degré d'ordre moléculaire.

*Voir aussi* : longueur caractéristique.

*Anglais* : coherence length.

#### Longueur de Debye

*Définition* : longueur caractéristique relative à la variation de la densité de charge d'espace à l'intérieur d'une double couche électrique.

*Note* : l'expression « distance de Debye » est déconseillée.

*Voir aussi* : double couche, longueur caractéristique.

*Anglais* : Debye length.

#### Longueur d'onde critique

*Définition* : longueur d'onde de la déformation périodique d'un film liquide en mode de pincement, pour laquelle la probabilité de rupture du film est maximale.

*Voir aussi* : mode de pincement de film.

*Anglais* : critical wavelength.

#### Lubrifiant moléculaire

*Définition* : espèce chimique incorporée temporairement dans une monocouche pour promouvoir son homogénéisation ou son organisation moléculaire.

*Voir aussi* : monocouche.

*Anglais* : molecular lubricant.

#### Machinerie supramoléculaire

*Définition* : édifice organisé d'entités moléculaires qui coopèrent à l'accomplissement d'une fonction particulière.

*Voir aussi* : édifice supramoléculaire, ingénierie supramoléculaire.

*Anglais* : supermolecular machinery, supermolecular device.

#### Matrice moléculaire bidimensionnelle

*Définition* : arrangement spécifique des entités moléculaires d'une monocouche flottante ou de Langmuir-Blodgett devant servir de patron au cours de l'adsorption ou du dépôt ultérieurs d'entités moléculaires.

*Voir aussi* : épitaxie, film de Langmuir-Blodgett, monocouche flottante.

*Anglais* : template, two-dimensional molecular pattern.

#### Méthode de Langmuir-Blodgett (LB)

*Définition* : méthode de préparation d'un film selon laquelle une monocouche flottante est transférée sur un support solide par trempages et émer-sions répétés de celui-ci dans la sous-phase.

*Voir aussi* : monocouche flottante, sous-phase.

*Anglais* : Langmuir-Blodgett (LB) method.

#### Mode de flexion de film

*Définition* : mode de couplage des ondulations simultanées des deux interfaces d'un film liquide, tel que son épaisseur reste constante.

*Anglais* : bending mode.

#### Mode de pincement de film

*Définition* : mode de couplage des ondulations simultanées des deux interfaces d'un film liquide, tel que son épaisseur subit des réductions locales ou « pincements ».

*Anglais* : squeezing mode.

#### Module de cisaillement de surface

*Définition* : ensemble de coefficients reliant une contrainte tangentielle appliquée à un film ou à une monocouche flottante et la déformation correspondante, à aire invariable. Exemple : déformation en un losange de la surface carrée d'une monocouche flottante.

*Note* : l'évaluation de ces coefficients relève généralement du calcul tensoriel.

*Voir aussi* : monocouche flottante.

*Anglais* : surface shear modulus.

#### Module d'élasticité d'extension de

#### surface

*Définition* : coefficient qui lie une variation de la tension interfaciale et le taux de variation correspondante de l'aire superficielle d'une solution de substance tensio-active ou d'une monocouche flottante, à forme géométrique invariable.

*Anglais* : dilational elasticity modulus.

#### Module d'élasticité de film

*Définition* : coefficient qui lie une contrainte exercée perpendiculairement à un film liquide ou solide et le taux de variation correspondante de l'épaisseur du film.

*Anglais* : film elasticity modulus.

#### Module d'élasticité de Gibbs

*Définition* : coefficient qui lie une variation de la tension d'un film liquide au taux de variation correspondante de son aire, à courbure et forme invariables.

*Anglais* : Gibbs elasticity modulus.

#### Monocouche ; n.f.

*Synonyme* : couche monomoléculaire.

*Anglais* : monolayer.

#### Monocouche composite

*Définition* : monocouche formée de deux ou plusieurs constituants.

*Note* : l'usage du terme « couche mixte » en ce sens est déconseillé.

*Voir aussi* : monocouche.

*Anglais* : mixed monolayer, multi-component monolayer.

#### Monocouche flottante

*Définition* : monocouche formée à la surface d'un liquide dans lequel elle est insoluble.

*Voir aussi* : couche adsorbée, cuve continue, cuve de Langmuir, séquence de Langmuir, sous-phase.

*Anglais* : floating monolayer.

#### Monocouche liquide compacte

*Définition* : monocouche flottante « liquide » de concentration moléculaire surfacique relativement élevée.

*Voir aussi* : monocouche, monocouche liquide lâche.

*Anglais* : liquid condensed monolayer.

#### Monocouche liquide lâche

*Définition* : monocouche « liquide » de concentration moléculaire surfacique moyenne relativement faible.

*Voir aussi* : monocouche, mono-

couche liquide compacte.

*Anglais* : liquid expanded monolayer.

**Monocouche organisée**

*Définition* : monocouche constituée d'entités conçues de manière à s'ordonner spontanément à l'échelle moléculaire.

*Voir aussi* : édifice supramoléculaire, film, ingénierie supramoléculaire, monocouche.

*Anglais* : organized monolayer.

**Monocouche recomposée**

*Définition* : monocouche composite dans laquelle l'association spécifique entre constituants différents conduit à la structure unique bidimensionnelle recherchée.

*Voir aussi* : architecture moléculaire, monocouche composite.

*Anglais* : compound monolayer.

**Multicouche ; n.f.**

*Définition* : film constitué de plusieurs monocouches distinctes superposées.

*Voir aussi* : couche, monocouche.

*Anglais* : multilayer.

**Multicouche alternée**

*Définition* : terme générique designant un empilement alternant de monocouches solides chimiquement différentes.

*Voir aussi* : film, multicouche alternée centrosymétrique, multicouche alternée deux par deux, multicouche alternée non centrosymétrique.

*Anglais* : alternate multilayer.

**Multicouche alternée centrosymétrique**

*Définition* : multicouche solide alternée dont l'assemblage des monocouches possède un centre de symétrie.

*Voir aussi* : film de Langmuir-Blodgett, multicouche alternée, multicouche non centrosymétrique.

*Anglais* : centrosymmetric multilayer.

**Multicouche alternée deux par deux**

*Définition* : multicouche solide alternée centrosymétrique dans laquelle deux monocouches successives de même nature chimique sont en contact par les parties hydrophobes de leurs entités moléculaires.

*Voir aussi* : film, multicouche alternée, multicouche alternée centrosymétrique, multicouche alternée non centrosymétrique.

*Anglais* : paired multilayer.

**Multicouche alternée non centrosymétrique**

*Définition* : multicouche solide alternée dont l'assemblage des monocouches ne présente pas de centre de symétrie.

*Voir aussi* : film de Langmuir-Blodgett, multicouche alternée, multicouche alternée centrosymétrique.

*Anglais* : non-centrosymmetric multilayer.

**Pression de disjonction**

*Définition* : effet de « poussée » interne du film mince sur ses interfaces, dû à l'interaction entre les interfaces du film.

*Note* : On appelle abusivement « pression de disjonction » la surpression exercée de l'extérieur sur le film, laquelle équilibre et mesure la pression de disjonction.

*Anglais* : disjoining pressure.

**Pression de Laplace**

*Définition* : différence entre les pressions internes de deux fluides séparés par une interface courbe.

*Note* : l'expression « pression capillaire » antérieurement utilisée n'est plus recommandée.

*Anglais* : Laplace pressure.

**Reconnaissance moléculaire**

*Définition* : processus d'association sélective par complémentarité entre une entité moléculaire donnée et une autre entité moléculaire, un arrangement moléculaire complexe ou une matrice moléculaire.

*Voir aussi* : matrice moléculaire bidimensionnelle.

*Anglais* : molecular recognition.

**Rupture spontanée de film**

*Définition* : rupture d'un film liquide provoquée par un amincissement local excessif dû à certaines ondulations d'origine exclusivement thermique.

*Voir aussi* : mode de pincement de film.

*Anglais* : film spontaneous rupturing.

**Séquence de Langmuir**

*Définition* : procédé discontinu qui sert à préparer successivement des monocouches flottantes et à les transférer sur un support solide pour former un film de Langmuir-Blodgett.

*Note* : la séquence de Langmuir

se compose de quatre étapes successives : étalement de la solution, évaporation du solvant, compression latérale de la monocouche et son transfert.

*Voir aussi* : dépôt par étalement, film de Langmuir-Blodgett, méthode de Langmuir-Blodgett, monocouche flottante.

*Anglais* : Langmuir sequence.

**Sous-phase ; n.f.**

*Définition* : liquide sur lequel flotte une monocouche ou un film.

*Note* : l'utilisation de l'expression anglaise « subphase » est déconseillée.

*Voir aussi* : film, monocouche flottante.

*Anglais* : subphase.

**Super-réseau ; n.m.**

*Définition* : terme générique désignant une multicouche périodique formée par la répétition d'un motif unitaire constitué de couches successives chimiquement différentes.

*Note* : les couches successives peuvent être constituées soit d'atomes soit de molécules.

*Anglais* : superlattice.

**Surface de tension**

*Définition* : membrane fictive dont les propriétés mécaniques sont équivalentes à celles d'une couche interfaciale ou d'un film liquide.

*Note* : la surface de tension est située à l'intérieur de la couche interfaciale ou du film liquide.

*Voir aussi* : couche interfaciale, film, tension de film, tension interfaciale, tension superficielle.

*Anglais* : surface of tension.

**Surfactif ; n.m.**

*Synonyme* : tensioactif.

*Note* : le terme « surfactif » dérive de « surface » et « actif ».

*Anglais* : surface active agent, surfactant.

**Taux de transfert**

*Définition* : rapport entre la diminution de l'aire de la monocouche flottante et l'aire réceptrice du support solide du film, ceci dans la méthode de Langmuir-Blodgett.

*Voir aussi* : méthode de Langmuir-Blodgett, monocouche flottante, transfert horizontal de monocouche, transfert vertical de monocouche.

*Anglais* : transfer ratio.

**Tensioactif ; n.m. et adj.**

*Définition* : se dit d'un agent chimique dont la présence à une interface fluide-fluide entraîne l'abaissement de la tension interfaciale.

Synonyme : surfactif.

*Note* : forme abrégée de « agent tensioactif ».

*Voir aussi* : tension interfaciale.

*Anglais* : surface active agent, surfactant.

**Tension de film**

*Définition* : rapport entre le travail réversible fourni pour augmenter l'aire d'un film liquide et l'augmentation d'aire correspondante, toutes choses étant égales par ailleurs.

*Note* : le qualificatif « dynamique » s'applique lorsque la mesure de la tension de film est effectuée sur un système qui n'est pas en état d'équilibre.

*Anglais* : film tension.

**Tension interfaciale**

*Définition* : rapport entre le travail réversible fourni pour étendre une interface de séparation fluide-fluide et l'extension correspondante de l'interface, toutes choses étant égales par ailleurs.

*Note* : le qualificatif « dynamique » s'applique lorsque la mesure de la tension interfaciale est effectuée sur un système hors équilibre.

*Voir aussi* : tension superficielle.

*Anglais* : interfacial tension, dynamic interfacial tension.

**Tension de ligne**

*Définition* : rapport entre le travail réversible nécessaire pour allonger

une ligne de contact et l'allongement correspondant, toutes choses étant égales par ailleurs.

*Note* : le qualificatif « dynamique » s'applique lorsque la mesure de la tension de ligne est effectuée sur un système qui n'est pas en état d'équilibre.

*Voir aussi* : ligne de contact.

*Anglais* : line tension.

**Tension superficielle**

*Définition* : rapport entre le travail réversible fourni pour étendre une interface de séparation liquide-gaz et l'extension correspondante de l'interface, toutes choses étant égales par ailleurs.

*Note* : le qualificatif « dynamique » s'applique lorsque la mesure de la tension superficielle est effectuée sur un système hors équilibre.

*Voir aussi* : tension interfaciale.

*Anglais* : surface tension.

**Transfert horizontal de monocouche**

*Définition* : technique de transfert d'une monocouche flottante sur un support solide horizontal par une variante de la méthode de Langmuir-Blodgett.

*Voir aussi* : méthode de Langmuir-Blodgett, monocouche flottante, transfert vertical de monocouche.

*Anglais* : Langmuir-Blodgett horizontal lifting (HLLB).

**Transfert vertical de monocouche**

*Définition* : technique de transfert d'une monocouche flottante sur un support solide vertical par la méthode de Langmuir-Blodgett.

*Voir aussi* : méthode de Langmuir-

Blodgett, monocouche flottante, transfert horizontal de monocouche.

*Anglais* : Langmuir-Blodgett vertical lifting (VLLB).

**Viscosité de cisaillement de surface**

*Définition* : ensemble de coefficients qui lient une contrainte visqueuse de surface à la vitesse relative correspondante des éléments de la surface d'une solution de substance tensioactive ou d'une monocouche flottante, à aire interfaciale invariable.

*Note* : l'évaluation de ces coefficients relève généralement du calcul tensoriel.

*Anglais* : surface shear viscosity.

**Viscosité d'extension de surface**

*Définition* : ensemble de coefficients qui lient une contrainte visqueuse de surface à la vitesse relative correspondante des éléments de la surface d'une solution de substance tensioactive ou d'une monocouche flottante, à forme géométrique invariable.

*Note* : l'évaluation de ces coefficients relève généralement du calcul tensoriel.

*Voir aussi* : module d'élasticité d'extension de surface.

*Anglais* : surface dilational viscosity.

**Zone de transition**

*Définition* : région du bord de Plateau où peuvent exister des variations spatiales de certaines propriétés de surface.

*Voir aussi* : bord de Plateau.

*Anglais* : transition zone.

## Recherche

### De nouveaux nanomatériaux pour la préparation de capteurs chimiques

La synthèse, par une approche organométallique, de particules de quelques nanomètres de diamètre de métaux et d'oxydes a été mise au point par Bruno Chaudret (médaille d'Argent 1997 du CNRS) et ses collègues, au Laboratoire de chimie de coordination du CNRS à Toulouse ; les propriétés de ces particules ont été étudiées en collaboration avec d'autres équipes de recherche :

- Laboratoire de chimie de coordination -LCC-, CNRS (Toulouse) ;
- Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales -CEMES-, CNRS (Toulouse) ;
- Laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC) CNRS, INSA Toulouse, université Toulouse III ;
- Société Motorola Semiconducteurs SA.

En jouant sur les conditions expérimentales (température, pression, concentration) et sur la nature des stabilisants, ces chercheurs sont arrivés à contrôler à la fois la taille des particules, leur homogénéité en taille (monodispersité) et leur état d'agrégation. De nombreux exemples de nanoparticules monodisperses ont ainsi pu être obtenus par décomposition de précurseurs organométalliques et dans des conditions très douces, en particulier dans le cas de métaux nobles (platine, argent...), de métaux magnétiques (fer, cobalt, nickel), ainsi que d'alliages et d'oxydes. Étendue à la préparation de matériaux oxydes semi-conducteurs nanostructurés, cette technique a conduit à un matériau formé de particules monodisperses d'oxyde d'étain de 20 nm. Les variations de conductivité électrique de ce matériau, en présence d'un gaz réducteur, sont d'autant plus importantes que sa surface spécifique est grande. Ce matériau a été breveté par Motorola Semiconducteurs SA et son utilisation comme capteur chimique est à l'étude. Les applications potentielles de ces nanocapteurs concernent aussi bien un marché grand public (détection de fuites de gaz, de mauvaise combustion, contrôle de la qualité de l'air, par exemple) qu'industriel (automatisation de procédés, détection d'incendies, etc.).

• Bruno Chaudret. Tél. : 05.61.33.31.81. E-mail : [chaudret@lcc-toulouse.fr](mailto:chaudret@lcc-toulouse.fr) (signalé par *CNRS Info*, n° 365).

### Après les nanotubes, les nanotubules

Les nanotubules de l'université de l'État du Colorado constituent peut-être un nouveau pas en avant pour les nanotubes de carbone. Ces nanotubules peuvent en effet absorber des atomes de lithium, les rendant idéaux comme électrodes pour piles au lithium rechargeables.

Ces tubules de carbone sont obtenus à partir d'un template d'alumine nanoporeux dont les pores cylindriques ont un diamètre constant (de 200 à 20 nm). Cette membrane est recouverte d'un dépôt de carbone de 20 nm d'épaisseur sur les deux faces par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le template est ensuite dissous dans une solution de HF concentrée, les films assurant la cohésion des nanotubules. On obtient ainsi des membranes circulaires libres, de diamètre aussi grand que 2,5 cm et contenant des millions de nanotubules alignés.

Ces nanotubules peuvent être utilisés dans les piles à combustibles. On peut en effet les remplir de nanoparticules de métaux ou d'alliages électrocatalytiques, notamment pour oxyder du méthanol ou réduire l'O<sub>2</sub>. De plus, des nanotubes de graphite hautement ordonnés peuvent être préparés à l'intérieur des tubules de la membrane.

• Source : Ambassade de France à Washington.

### Plastiques hybrides nanocomposites aussi durs que des céramiques

Des chercheurs de l'université de Floride ont développé des matériaux nanocomposites plus durs que la majorité des autres composites grâce à leur technique unique de mélange. Dérivés de la technique sol-gel, ces composites organiques/inorganiques sont composés de tétraéthoxysilane (TEOS) à 40 % et de poly(tétraméthylène oxyde) (PTMO) à 60 %.

La mobilité des chaînes du PTMO est fortement limitée dans les gels contenant de 4 à 19 % de polysilicates en volume. Lorsque les gels à 19 % de TEOS sont placés pendant 25 heures dans une solution d'eau et d'éthylamine à 70 %, ce qui augmente la séparation des phases sans perte de transparence, la longueur des chaînes en fait augmente. Cette propriété permet ainsi d'incorporer les propriétés des céramiques dans du plastique à une échelle moléculaire. Un mélange sur une telle échelle permet d'obtenir des matériaux plus durs et plus résistants.

Ce procédé peut être utilisé pour fabriquer des pièces pour l'optique, des membranes semi-perméables et des revêtements anti-abrasion. L'université cherche à transférer cette technologie par des collaborations ou des licences.

• Source : High Tech Materials Alert, 1er mai 1998 (signalé par l'Ambassade de France à Washington).

### Des nanoparticules qui absorbent la lumière

Des chercheurs de Rice University, Texas, ont développé des suspensions colloïdales qui absorbent une partie contrôlée du spectre de la lumière. Elles sont constituées de nanoparticules qui sont des billes de silice recouvertes d'une couche d'or !

L'équipe du professeur Naomi Halas contrôle la longueur d'onde de résonance des suspensions en modifiant l'épaisseur de la couche d'or. Elle fait varier le rapport entre le rayon de la bille de silice et l'épaisseur d'or de 3 à 12 et elle atteint une gamme de longueur d'onde de résonance de 300 nm. Si ce rapport est compris entre 100 et 1 000, la théorie prévoit que la suspension absorbe dans l'infrarouge lointain. Cette possibilité est intéressante puisqu'il n'existe pas de matériel optique ayant une résonance dans ce domaine du spectre de la lumière.

Pour synthétiser ces nanoparticules, des groupements amines sont greffés à la surface des billes de silice en ajoutant une solution de 3-aminopropyl triéthoxysilane. Les chercheurs ajoutent alors une suspension de particules d'or de diamètre 1-2 nm qui se lient aux groupements

amines de façon covalente. Suivant la quantité de métal précieux ajouté, on obtient des billes de silice recouverte d'or de diamètre compris entre 50 nm et 1 000 nm. Cette méthode devrait être valable pour différents métaux ou diélectriques et, en tout cas, elle fonctionne si on remplace l'or par l'argent. Les chercheurs travaillent maintenant pour obtenir une longueur d'onde de résonance de 5 micromètres.

Cette innovation a un grand potentiel d'application comme les capteurs chimiques ou biologiques, les interrupteurs optiques, les capteurs solaires et les vitres intelligentes. L'Office of Naval Research, la NSF, la NASA, et le Robert A. Welch Foundation financent cette étude.

- Source : High Tech Materials, 11/9/98 (signalé par l'Ambassade de France à Washington).
- Naomi Halas, Associate Professor, Rice University. Tél. : +1 713 737 5611. E-mail : halas@rice.edu

## Comment former et déplacer des nanostructures ?

Des ingénieurs d'IBM avaient écrit le nom de leur entreprise au moyen d'atomes et cette image a fait le tour du monde. Maintenant, des chercheurs de l'University of Minnesota, Minneapolis, ont développé une nouvelle technique pour obtenir des massifs atomiques à trois dimensions. Les atomes sont déposés sur un semi-conducteur doté d'un tampon et ils se regroupent sous forme d'amas lorsque le tampon est désorbé. Zhenyu Zhang, un chercheur à l'Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, note que les autres chercheurs travaillant sur les nanostructures 3D mettent à profit les imperfections du réseau et que cette nouvelle méthode est une approche totalement différente.

Le principe est de recouvrir une surface de silice (III) par un tampon qui est une couche inerte constituée d'atomes de xénon. Des atomes d'argent sont déposés à la surface et ils forment déjà des petits massifs 3D. Lorsque la couche de xénon est désorbé, ces amas coalescent pour en former des plus gros. Les chercheurs peuvent contrôler la taille des nanostructures en ajustant l'épaisseur du tampon. Lorsque la couche de xénon est monoatomique, les massifs sont constitués de trente atomes au plus. Pour 60 couches atomiques et tout en gardant la même quantité initiale d'argent, ils peuvent contenir plusieurs centaines d'atomes. Pour 300 couches atomiques, ils sont constitués de plus de 100 000 atomes. Un des chercheurs de Minneapolis fait remarquer que les techniques actuelles comme la chemical vapor deposition ne permet pas de faire croître des structures 3D de n'importe quel matériau sur n'importe quel autre alors que cette nouvelle technique le permet. Une application possible est d'assembler différents matériaux et il est envisageable de préparer des massifs d'indium à la surface d'un composé puis de les exposer à une vapeur d'arsenic pour former des massifs d'arséniure d'indium. On pourrait aussi former des amas de fer à la surface du cuivre puis recouvrir par une autre couche de cuivre. Les matériaux ainsi obtenus seraient utilisés pour leurs propriétés magnétiques ou optiques. Zhenyu Zhang espère que ce travail stimulera une grande activité de recherche et il précise que son groupe travaille déjà sur un modèle théorique prenant en compte les forces qui mènent à la formation des nanostructures à la surface du solide.

Les chercheurs se sont aussi intéressés à la possibilité de déplacer ces amas grâce à la pointe d'un microscope STM. Ils pensaient que les massifs ne bougeraient pas du fait des fortes interactions entre le métal et le semi-conducteur. Étonnés, ils ont constaté qu'ils arrivaient à les faire bouger et qu'ils étaient capables de contrôler précisément le déplacement de ceux ayant une taille inférieure à 200 000 atomes. Au cours de son déplacement, le massif laisse une traînée d'atomes d'argent car la force d'adhésion entre l'argent et la silice est plus grande que la force de cohésion entre les atomes d'argent. Karl-Heinz Rieder de l'université libre de Berlin est un spécialiste des microscopes STM et il affirme que « ce travail met en évidence un nouvel effet en nanotechnologie ». Les chercheurs estiment qu'un déplacement de quelques centaines de nanomètres engendrent une perte de 40 000 atomes pour un massif qui comptait initialement 100 000 atomes. La traînée ainsi formée permet de dessiner des chemins de taille nanométrique à la surface de la silice et les chercheurs sont impatients de former des circuits électriques. La miniaturisation des composants électroniques est une application de choix.

Source : Chemical & Engineering News, 22 juin 1998 (signalé par l'Ambassade de France à Washington).

## Enseignement

### ÉbulliScience à Vaux-en-Velin : un premier site pilote

Dans la dynamique de « La main à la pâte », ÉbulliScience a inauguré, le 4 février dernier, une première salle de découverte scientifique à Vaux-en-Velin. La salle ÉbulliScience s'inscrit dans le cadre du Projet Éducatif Global, Vaux-en-Velin étant une zone pilote choisie par l'Éducation nationale.

L'association ÉbulliScience a été créée en juillet 1998 avec le soutien d'ADEMIR (Association pour le Développement dans l'Enseignement de la Micro-Informatique et des Réseaux), de la ville de Vaux-en-Velin, du ministère de la Recherche (DRRT), du ministère du Travail, de l'Emploi et de la Solidarité (DDTEFP), du Grand Lyon, du conseil régional et de la ville de Lyon dans le cadre du Réseau des villes. Cette salle pourra servir de référence aux collectivités, associations et entreprises qui voudront monter de telles installations.

La salle présente un noyau d'expériences régulièrement renouvelé. Pendant un semestre, les visiteurs pourront découvrir une exposition sur le thème « histoire, au fil du lait » réalisée en partenariat avec le CIDIL (Centre Interprofessionnel de Documentation et d'Information Laitières) : du monde du vivant et des micro-organismes à l'industrie laitière, en passant par les technologies laitières.

La salle est ouverte du lundi au vendredi de 8 h 30 à 12 h 30 et de 13 h 30 à 17 h 30, et le samedi et dimanche de 13 h 30 à 18 h 30, au 15, rue des Verchères, 69120 Vaux-en-Velin.



## Courrier des lecteurs

### Le président de l'Académie des sciences nous écrit

*La Lettre du Magazine Hebdo, dans son numéro du 8 janvier, s'est fait l'écho de réactions défavorables du ministère de l'Environnement à la nomination de Guy Ourisson à la présidence de l'Académie des sciences. On peut s'étonner de ce genre de commentaire, et nous publions ici cet extrait, ainsi que les commentaires qu'il inspire au nouveau président dont on connaît le rôle important joué à la SFC.*

#### La Lettre du Magazine Hebdo (8 janvier 1999)

La nomination à la présidence de l'Académie des sciences de Guy Ourisson, ancien directeur de l'Institut de Chimie de Strasbourg, a été plutôt mal accueillie dans l'entourage de Dominique Voynet, où l'on n'ignore pas que les rapports de cette Académie jouent un rôle important dans la mise au point des politiques publiques. Président de longue date du conseil scientifique de Rhône-Poulenc et de Vivendi (ex-Cie Générale des Eaux), celui-ci passe en effet pour un « croisé de la chimie » dans les milieux écologistes. Après avoir beaucoup ferraillé, voici une dizaine d'années, contre la mise en cause des phosphates dans les lessives, il a également contribué, plus récemment, à relativiser les dangers de la dioxine.

#### La lettre de Guy Ourisson à L'Actualité Chimique

L'extrait de presse ci-dessus me fait beaucoup d'honneur et j'accepte avec reconnaissance ma promotion comme « croisé de la chimie ». Toutefois, il illustre parfaitement la fâcheuse tendance que peuvent avoir certains milieux écologistes à se considérer comme seuls détenteurs de la vérité, totale et indivisible.

En ce qui concerne les phosphates, si les écologistes estiment avoir gagné la lutte qu'ils avaient engagée il y a une dizaine d'années, qu'ils n'oublient quand même pas le point de vue que j'avais défendu et qui reste valable : les deux tiers environ des rejets de phosphates d'alors étaient d'origine domestique et agricole, et la compensation de l'absence dramatique d'installations de déphosphatation dans les usines de traitement d'eau françaises me semblait être, à l'époque, une priorité par rapport à une mesure d'interdiction et de remplacement par des additifs (p. ex. les zéolithes) dont l'innocuité écologique à long terme n'était pas établie.

En ce qui concerne la dioxine, je concède qu'il y a de ma part, consciemment, de la provocation à répéter chaque fois que j'en ai l'occasion qu'on ne peut lui attribuer aucun décès en France (ce qui reste vrai), alors qu'il y en a chaque année plusieurs dizaines de milliers qui sont provoqués par le tabac (ce qui est également vrai).

L'entourage de Dominique Voynet a d'ailleurs oublié plusieurs autres prises de position par lesquelles je me suis aussi mis en contradiction avec les dogmes auxquels il faut se conformer, p. ex. contre les inanités de l'homéopathie « scientifique », ou à propos du Rhin ou de la mort des forêts, ou même de l'astrologie puisque les tenants des médecines ou des cosmétiques naturels ne trouvent pas gênant de partager des expositions publiques avec des diseurs de bonne aventure !

## Nécrologie

### Paul Rumpf (1908-1999)

Le professeur Paul Rumpf, directeur de recherche honoraire au CNRS s'est éteint le 6 janvier 1999. Il était né à Paris le 1er février 1908, fils d'Hermann Rumpf, publiciste, et de Claire Didillon. Après des études secondaires effectuées au lycée Pasteur de Neuilly, il obtient en 1930 le diplôme d'ingénieur de l'Institut de Chimie de Paris (actuelle École Nationale Supérieure de Chimie) et, à la Sorbonne, le titre de licencié ès sciences physiques. Admis dans le laboratoire de Georges Urbain, à la Sorbonne, il y prépare une thèse de doctorat ès sciences qu'il soutient en février 1935 et dont le sujet portait sur l'Étude du mécanisme de la réaction colorée des aldéhydes, dite « réaction de Schiff ». C'était le dernier élève de Georges Urbain, mais sa thèse, dont le sujet était bien éloigné des terres rares chères au Maître, traitait de physicochimie organique et avait été dirigée de fait par le professeur Raymond Marquis. Boursier de la Caisse nationale des Sciences en 1939, il est promu chargé de recherche au CNRS en 1936, puis maître de recherche en 1944, et en 1946, il est nommé chef de la section de physicochimie du Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée (CERCOA), « laboratoire propre » du CNRS, officiellement créé la même année sous l'impulsion du professeur Henri Gault, ancien professeur à la Sorbonne, qui en sera le premier directeur. Nommé sous-directeur de cet institut de recherche parisien en 1951, il en sera le directeur de 1960 à 1976.

Entre-temps, à partir de 1958, il avait fait une brève incursion à la faculté des sciences de Paris comme maître de conférences, mais bien que nommé professeur sans chaire en 1960, il revint cette même année au CNRS comme directeur de recherche titulaire et directeur du CERCOA.

Il est l'auteur de très nombreuses publications et brevets, reflet des recherches qu'il a réalisées seul ou en collaboration. Ses travaux ont porté principalement sur l'étude des mécanismes de réaction, sur les relations structure-activité, sur des méthodes de synthèse, sur des recherches de pharmacochimie. Parmi les résultats les plus marquants, citons ceux sur la réaction de Schiff des aldéhydes, qui l'ont conduit à une longue étude sur les carbocations, peu connus à l'époque ; sur la basicité des amines ; sur le paramagnétisme des radicaux libres organiques ; sur la photochimie et la thermochromie des spiranes ; sur les composés chélatés ou associés par liaison hydrogène ; sur l'importance de la notion de mésomérie en chimie organique ; sur l'interprétation générale de la réaction de  $\beta$ -hydroxycarbonylation, donnée dans le cadre de la théorie des carbocations ; sur la basicité des amines en milieu non aqueux ; sur la recherche de molécules pharmacologiquement actives (dérivés de l'acide phénoxyacétique avec la découverte du méclofénoxate (Lucidril), psychostimulant ; analogues de produits naturels...).

Avec les professeurs A. Boucherle, A. Lespagnol et P. Tronche, il fut, en 1965, l'un des créateurs des Rencontres internationales de chimie thérapeutique et de la Société de Chimie thérapeutique, en devenant le président pour l'année 1973. Il avait été Lauréat de la Société Chimique de France en 1950 (prix Le Bel avec P. Chabrier de Lassaunière). Il était chevalier de la légion d'Honneur, de l'ordre du Mérite et officier des Palmes académiques.

Lors de sa période d'administration du CERCOA, Paul Rumpf a dû parfois faire face à des situations difficiles et manœuvrer habilement pour faire accepter certaines orientations scientifiques et thèmes de recherche par le comité de direction du laboratoire et les autorités de tutelle. Disons encore qu'il laissait à ses élèves et chercheurs, dont nous fûmes, une assez grande liberté de mouvement et d'initiative dans le choix des sujets et de leur réalisation, ce qui contribuait, pour beaucoup, à leur épanouissement.

De l'important bilan scientifique de Paul Rumpf, nous retiendrons qu'il s'est montré très vite acquis aux théories électroniques de la chimie organique, aux apports de la mécanique ondulatoire, à l'expression des mécanismes de réactions. Il avait vécu comme jeune chercheur ce tournant décisif de la chimie organique qui, de science expérimentale par excellence, évoluait vers une discipline où la compréhension théorique des phénomènes s'alliait à l'expérience, et certaines fois même la précédait. Témoin, ce cours sur les théories chimiques qu'il fit à l'École Nationale de Chimie de Paris de 1947 à 1957, et qui marqua profondément une génération d'étudiants. De même, il fut un novateur dans le domaine de la synthèse des médicaments agissant sur le système nerveux central, participant à l'émergence des premiers psychostimulants non amphétaminiques.

Nous conserverons de Paul Rumpf le souvenir d'un homme discret, tolérant, cultivé, rejetant toute idée mandarinale dans sa conception de la direction de son groupe de recherche et dans celle du CERCOA. Nous lui devons cet hommage.

**Claude Viel**

Professeur à l'université de Tours



Remise de la légion d'Honneur à Paul Rumpf, en 1973, par Henri Curien (à droite).



**Centre de Recherche Elf Antar France de Solaize**



L'avenir

Bienvenue  
au  
**CRES**



Situé au Sud de la Raffinerie de Feyzin et à proximité de la station CNRS de Solaize, le CRES gère l'ensemble des programmes de Recherche du Raffinage et de la Distribution du Groupe Elf Aquitaine, au cœur d'un pôle de Haute Technologie en région lyonnaise.

Doté d'un effectif de deux cent quarante trois salariés, sa vocation est de conduire une recherche à moyen et long terme ainsi que des études d'assistance aux usines et aux commerces.

Améliorer les performances du Raffinage et en réduire les coûts, mettre au point sous démarche Qualité des combustibles performants ou des carburants et des lubrifiants toujours mieux adaptés à la demande des automobilistes, imaginer des bitumes modifiés par des polymères améliorant le confort et la sécurité des usagers de notre réseau routier, préserver l'environnement par la conception de nouveaux additifs économiseurs d'énergie, tels sont les défis que les chercheurs du CRES relèvent à Solaize.

Centre de Recherche ELF ANTAR FRANCE - Chemin du Canal - BP 22 - 69360 Solaize France - Tél. : 04 78 02 61 00 - Fax : 04 78 02 60 88

# MANIFESTATIONS

Les manifestations de cette rubrique peuvent être consultées sur le serveur de la SFC : <http://www.sfc.fr/manifestations>

## Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

### Séminaires en électrochimie Bordeaux

**27 mai 1999**

*Blanchiment de pâtes à papier électroassisté*, par Denis Deffieux (Institut du Pin).

**24 juin 1999**

*Solid-state voltammetry, analytical characterization of mixed-valence materials*, par Pawel Kulesza (université de Varsovie).

(*L'Act. Chim.*, fév. 1998, p. 63)

- Renseignements : Alexander Kuhn. Tél. : 05.56.84.65.73. E-mail : kuhn@iagp.enscpb.u-bordeaux.fr

**3-5 mai 1999**

### Stepi 5

Montpellier

Division Matériaux polymères et élastomères

(*L'Act. Chim.*, nov/déc. 1998, p. 47)

- Marc Abadie. Tél. : 04.67.54.78.25. E-mail : abadie@univ-montp2.fr

**12-14 mai 1999**

### 9<sup>e</sup> MIEC - Multimedia et informatique pour l'enseignement de la chimie

Bruxelles (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 99, mars 1999, p. 47)

- J.P. Rabine. Tél. : 04.92.07.61.23. E-mail : rabine@unice.fr

**14-15 mai 1999**

### 1<sup>st</sup> French-Italian Symposium on asymmetric synthesis

Maratea (Italie)

(*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 60)

- C. Bonini. Tél. : +39 (971) 474219. E-mail : bcl3sci@unibas.it

**16-21 mai 1999**

### Concoord-Gecom 99

Landerneau

(*L'Act. Chim.*, mars 1999, p. 47)

- Yves Le Mest. Tél. : 02.98.01.61.44/67.13. E-mail : yves.lemest@univ-brest.fr

**17-19 mai 1999**

### XXIX<sup>e</sup> Congrès du Groupe Français des Pesticides : aspect multiple des produits phytosanitaires

Périgueux

(*L'Act. Chim.*, fév. 1999, p. 63)

- D. Dhier. Tél. : 05.53.35.24.29. Fax : 05.53.02.58.80. E-mail : epca@perigord.tm.fr

**18-21 mai 1999**

### XV<sup>ie</sup> JIREC (Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie)

Saint-Nazaire

(*L'Act. Chim.*, fév. 1999, p. 62)

- P. Gressier. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : JIREC99@cncrs-irn.fr. Serveur : <http://www.cncrs-irn.fr/JIREC99.html>

**27 mai 1999**

### Chimie des climats

Paris

Conférence de la section Ile-de-France, par M. Balkanski (LMCE, Saclay).

(*L'Act. Chim.*, fév. 1999, p. 62)

- J. Fraissard. Tél. : 01.44.27.60.13. Fax : 01.44.27.55.36. E-mail : jfr@ccr.jussieu.fr

**27-28 mai 1999**

### 1<sup>re</sup> Rencontres franco-belges de chimie organique

Houffalize (Belgique)

(*L'Act. Chim.*, mars 1999, p. 47)

- V. Garin. Tél. : +32 (2) 650.30.39. E-mail : vgarin@ulb.ac.be

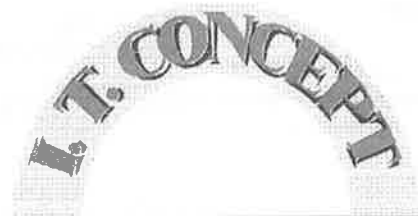
**1-4 juin 1999**

### Journées d'électrochimie

Toulouse

(*L'Act. Chim.*, oct. 1998, p. 100)

- Secrétariat des JE99. Fax : 05.61.55.61.39. E-mail : savall@ramses.ups-tlse.fr

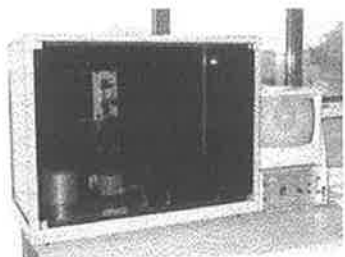
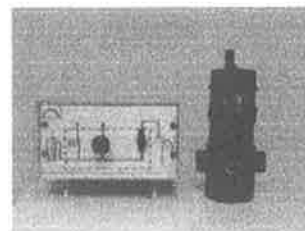


I. T. CONCEPT

## DU NOUVEAU à IT CONCEPT

Non seulement nos tensiomètres à goutte sont capables de mesurer les cinétiques de tension interfaciale et les caractéristiques rhéologiques des interfaces, mais ils peuvent le faire maintenant à chaud, sous pression, grâce à une petite cellule qui vient s'adapter sur les appareils. Ainsi peut-on effectuer des mesures jusqu'à une pression de 15 bars et une température de 250°C.

Cette cellule est proposée en option, avec son coffret de commande pour la pressuriser ou la dépressuriser et son système de régulation de température.



### IT CONCEPT

Parc de chancolan - F-69770 LONGESSAIGNE

Tél. (33) 04 74 70 28 20 - Fax. (33) 04 74 70 28 20

Email. [itconcept@compuserve.com](mailto:itconcept@compuserve.com)

## Calendrier des manifestations à venir

**Conférences de la Société Royale de Chimie**

Bruxelles (Belgique)

Conférences données pour le 1er cycle Mendeleiev créé à l'occasion de l'Année internationale de la chimie.

- **20 mai 1999** : *Étude et conservation du patrimoine artistique*, par L. Masschelein-Kleiner (Institut Royal du patrimoine artistique).

- **18 novembre 1999** : *Chimiothérapie antibactérienne : 70 ans après Fleming*, par J.M. Ghuysen (Centre d'Ingénierie des Protéines, ULg).

- Renseignements : Société Royale de Chimie, ULB (Campus Plaine), CP 206/4, bd du Triomphe, 1050 Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 650.52.08. Fax : +32 (2) 650.51.84. E-mail : src@ulb.ac.be Serveur : www.ulb.ac.be/assoc/src

**27 avril 1999****Risque et sécurité**

Paris

Réunion Bureau du Club CRIN, de 9 h 15 à 12 h 15.

- Renseignements : Éric Charikane, Association ECRIN, 32, bd de Vaugirard, 75015 Paris. Tél. : 01.42.79.51.00. Fax : 01.42.79.50.99. E-mail : agenda@ecrin.asso.fr

**4-6 mai 1999****Batteries '99**

Paris

- Renseignements : Icad, 4, rue du Faubourg Montmartre, 75009 Paris. Tél. : 01.53.24.33.33. Fax : 01.53.24.33.34. E-mail : icad@icad.fr

**6-7 mai 1999****Traitement de matériaux par plasma**

Palaiseau

- Renseignements : Collège de Polytechnique, 17, rue du 4 Septembre, 75002 Paris. Tél. : 01.42.60.37.12. Fax : 01.42.60.37.76. E-mail : collegex@poly.polytechnique.fr

**11-12 mai 1999****Granulation et séchage**

Toulouse

- Renseignements : D. Steinmetz, École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Génie Chimique, 18, chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex 4. Fax : 05.62.25.23.18.

**25-28 mai 1999****Club Bioconversions en synthèse organique**

Batz-sur-Mer

- Renseignements : Claude Rabiller, Unité de recherches en biocatalyse, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 03. Tél./Fax : 02.51.12.57.32. E-mail : claude.rabiller@chimbio.univ-nantes.fr Serveur : http://chimtp.univ-bpclermont.fr/cbso.htm

**30 mai-2 juin 1999****CESCCE 99 : 82e Congrès et exposition de la SCC (Canadian Society for Chemistry)**

Toronto (ON, Canada)

- Renseignements : The Canadian Society for Chemistry, 130, rue Slater, bureau 550, Ottawa (ON) K1P 6E2, Canada. Serveur : http://www.xerox.com/research/xrcc/csc/index.html

**4 juin 1999****Nouveaux défis dans les industries de la chimie de spécialités, pharmacie, cosmétologie**

Nancy

Le colloque est organisé par l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC-Nancy) et la faculté de pharmacie de Nancy.

Thème du colloque : quelle formation et quelle recherche face au enjeu du 3e millénaire ?

- Renseignements : Claude Poulain (CPIC). Tél. : 03.83.30.11.61. Fax : 03.83.17.52.15. E-mail : cpic@ensic.u-nancy.fr

**18-20 juin 1999****Journées de l'industrie**

Paris

L'événement est destiné au grand public et plus particulièrement aux jeunes (de la 3e à la terminale), aux étudiants, et au public enseignant.

Ces Journées sont organisées en partenariat avec le ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, le secrétariat d'État à l'Industrie et les directions régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE), le Groupe des Fédérations Industrielles (GFI) et

l'Assemblée des Chambres Françaises de Commerce et d'Industrie (ACFCI).

L'objectif est de promouvoir l'industrie en France et de permettre de découvrir, sur l'ensemble du territoire, un certain nombre de sites industriels de grandes, moyennes et petites entreprises.

Le 18 juin, un forum réunira au Carrousel du Louvre (Paris), dans la continuité des actions engagées en direction des jeunes au titre de « Bravo l'industrie », près de 1 200 collégiens et lycéens de toutes les régions de France. Les 19 et 20 juin seront consacrés à des journées « portes ouvertes » sur les sites industriels. Pendant toute la semaine, différentes activités pour mieux connaître le monde de l'industrie, en particulier des visites, pourront également être organisées pour les établissements scolaires permettant aux élèves de se familiariser avec les nombreux aspects de l'industrie en France.

- Renseignements : Le Cercle de l'Industrie, 171, avenue Charles de Gaulle, 92200 Neuilly-sur-Seine. Tél. : 01.40.88.10.18. Fax : 01.40.88.10.23.

**20-23 juin 1999****Scienza e tecnologia chimica per il rinnovamento industriale**

Naples (Italie)

- Renseignements : Elio Santacesaria, Dipartimento di Chimica, Via Mezzocannone 4, 80134 Naples, Italie. Tél. : +39 (81) 5476544. Fax : +39 (81) 5527771. E-mail : santacesaria@chemna.dichi.unina.it Serveur : www.dichi.unina.it/stcri/

**5-9 juillet 1999****Congrès de la Société Française de Physique**

Clermont-Ferrand

- Renseignements : Congrès de la SFP, Département de Physique, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex. Tél. : 04.73.40.51.25. Fax : 04.73.26.45.98. E-mail : sfp@univ-bpclermont.fr Serveur : http://clrsfp.in2p3.fr

**6-9 juillet 1999****Université d'été 1999 : Physique et chimie**

Cachan

Ce projet d'université d'été, de

l'UDP et de l'ENS Cachan, a pour thème : du lycée aux études supérieures scientifiques.

Les inscriptions devront être prises avant la fin du mois d'avril.

- Renseignements : Mireille Tadjeddine, École Normale Supérieure de Cachan, 61, avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex. Tél. : 01.47.40.21.01. Fax : 01.47.40.24.65. E-mail : mireille.tadjeddine@polytechnique.fr Serveur : http://bose.cnam.fr/hebergement/udp/

**29 août-3 septembre 1999****GECO XXXX**

La Rochelle

- Renseignements : J.P. Gesson, UMR 6514, Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 05.49.45.38.62. Fax : 05.49.45.35.01. E-mail : jean-pierre.gesson@campus.univ-poitiers.fr

**14-16 septembre 1999****Eurocoat'99 : couleur et communication**

Lyon

A noter de nouvelles dates : au lieu du 20-24 septembre 1999, la manifestation aura lieu du 14 au 16 septembre 1999.

Le programme comporte un thème d'intérêt primordial pour la peinture : la couleur. Des spécialistes mondiaux de toute discipline, traiteront ainsi de « Couleur et communication : physique, physiologie et psychologie de la couleur et de l'apparence ». Ce programme comporte plusieurs volets destinés à exposer les notions de base (systèmes et atlas de représentation des couleurs), faire le point des connaissances (vision des couleurs et illusions, signification) et des moyens actuels (colorimétrie), et réfléchir aux questions pour le futur (communications, environnement, normes).

Une exposition est également au programme. Les Euroclips sont de brèves conférences, occasion privilégiée pour une présentation plus concrète.

- Renseignements : AFTPVA, 5, rue Etex, 75018 Paris. Tél. : 01.42.63.45.91. Fax : 01.42.63.31.50.

## DIVISIONS

### Chimie analytique

13 avril 1999

#### L'atelier technologique analyse

Paris Nord

Organisé par la Société de Chimie Industrielle et la division Chimie analytique de la Société Française de Chimie, cet atelier se tient dans le cadre de la 1<sup>re</sup> Biennale des technologies et des processus industriels (Salon du Laboratoire).

#### 1<sup>re</sup> session : Les analyses de l'agro-alimentaire

- 9 h, Introduction, par D.N. Rutledge (INA).

- 9 h 10, *Authentification de la naturalité des constituants d'un arôme*, par G. George (SKW-Biosystems).

- 9 h 50, *Perspectives et difficultés d'application des capteurs d'odeurs pour la détection de défauts dans des liqueurs de cacao*, par C. Nicolas (Nestlé).

- 11 h, *Matériaux au contact des aliments : contrôle analytique et réglementation*, par R. Brunet (Ianesco).

- 11 h 40, *Prédiction de la sécurité alimentaire liée aux emballages recyclés*, par P. Dole (INRA).

- 12 h 20, clôture de la session.

#### 2<sup>e</sup> session : Métrologie des mesures chimiques

- 14 h, *Conférence introductive : Métrologie et chimie : principes et réalités*, par A. Marschal (Bureau National de Métrologie).

*Point de vue des fabricants de matériels d'analyse :*

- 14 h 30, *Métrologie des enceintes climatiques*, par J. Cinier (Firlabo).

- 14 h 50, *Étalonnage d'un spectrophotomètre*, par D. Constant (Secomam).

- 15 h 15, *Mesure des émissions industrielles en conformité avec les normes européennes*, par A. Rangdet (Environnement S.A.).

*Point de vue des fabricants d'étalons :*

- 15 h 55, *Métrologie en ICP/étalons*, par O. Hirsch (Jobin-Yvon).

- 16 h 15, *Étalons pour pHmétrie et conductimétrie*, par G. Rivoirard (Radiometer).

- 16 h 35, *Solutions titrées/étalons, réponses aux exigences de la normalisation*, par D. Lagoutte (ProLabo Merck).

- 16 h 55, *Métrologie des étalons gazeux*, par G. Renaux (L'Air Liquide).

#### Synthèse :

- 17 h 15, *Comment voit-on les problèmes de métrologie en tant qu'utilisateur ?*, par M. Feinberg (INRA/INAPG).

- 17 h 35, discussion, débat.

- 18 h, clôture de l'atelier.

- Renseignements : Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 01.53.59.02.10. Fax : 01.45.55.40.33. E-mail : sci.fr@wanadoo.fr Serveur : http://www.sfc.fr

2-3 décembre 1999

#### Chimiométrie 99 : de la mesure à l'information

Paris

Organisé par la Société de Chimie Industrielle et la division Chimie analytique de la Société Française de Chimie, ce colloque abordera les développements récents de la chimiométrie dans l'optique des diverses applications à la chimie des points suivants :

1. La méthodologie des plans d'expériences dans la recherche expérimentale et la production ;
2. La validation des méthodes et le contrôle de qualité ;
3. Les méthodes multidimensionnelles et l'analyse des données ;
4. Le contrôle en ligne automatisé et le transfert d'étalonnage ;
5. Les méthodes de l'intelligence artificielle et les réseaux de neurones ;
6. Les techniques d'analyse d'images 2D et 3D ;
7. L'étude des relations structure-activité et les techniques de la chimie combinatoire ;
8. Les stratégies pluridisciplinaires, comme le couplage de méthodes expérimentales et de méthodes chimiométriques ou la complémentarité entre l'analyse de données et les plans d'expériences.

L'appel à communications sera clos le 15 mai 1999.

- Renseignements : Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 01.53.59.02.10. Fax : 01.45.55.40.33. E-mail : sci.fr@wanadoo.fr Serveur : http://www.sfc.fr

### Catalyse/Chimie de coordination

#### Compte rendu des Journées « Approche moléculaire de la catalyse à Toulouse »

Sous l'égide des divisions Catalyse et Chimie de coordination de la SFC, ont eu lieu à Toulouse, à l'École Nationale Supérieure de Chimie, les 12 et 13 novembre 1998, deux journées consacrées à la thématique « Approche moléculaire de la catalyse ».

Le concept et l'organisation de ces premières journées sont dus à Philippe Kalck et au Laboratoire de catalyse, chimie fine et polymères de l'Institut National Polytechnique de Toulouse. L'objectif, en effet, a été de faire le point sur le niveau de connaissances auquel nous nous situons aujourd'hui dans les disciplines qui utilisent, expliquent, prévoient et anticipent l'activité des complexes des métaux de transition en catalyse. L'effort, qui a été demandé à tous les conférenciers, a consisté à présenter une synthèse des avancées les plus récentes dans le champ disciplinaire traité.

Le premier thème abordé se situait en amont, au niveau des nouveaux concepts en chimie de coor-

dination. Bruno Chaudret (LCC Toulouse) a montré comment les ligands peuvent modifier la sphère de coordination d'un métal et induire des réactivités inattendues : un exemple simple concerne la réaction de H<sub>2</sub> qui suivant les cas pourra donner des hydrures, un ligand ( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>, ou même un comportement acide de l'hydrogène ainsi activé. Michel Etienne (LCC Toulouse) a focalisé son attention sur l'interaction agostique que l'on peut observer entre un centre métallique et un atome d'hydrogène en  $\alpha$  ou  $\beta$  et qui permet d'expliquer la grande sélectivité de catalyseurs de polymérisation. Enfin, Dominique Lucas (université de Bourgogne) a pris en compte les apports que peuvent amener l'électrochimie tant du point de vue de la compréhension des mécanismes que de la génération de systèmes actifs : les exemples ont été essentiellement tirés de la réduction de H<sup>+</sup>.

La deuxième partie a été dévolue à la synthèse organique utilisant des complexes des métaux de transition. Jean-Claude Fiaud (université d'Orsay) a posé la problématique dans sa conférence plénière en appuyant beaucoup sa démonstration sur la chimie du palladium et sur les modifications que peuvent apporter les ligands chiraux. Christophe Coperet (CPE Lyon) a parlé ensuite d'oxydations réalisées sur un centre rhénium, puis Olivier Riant (université d'Orsay) a défini de nouveaux concepts en catalyse asymétrique.

Dans une troisième partie, Bernard Meunier (LCC Toulouse) a présenté les oxydations biomimétiques que l'on peut réaliser à l'aide de métalloporphyrines et en particulier les sélectivités élevées que l'on peut obtenir en catalyse. Son exposé a été suivi de ceux de Jean-Marc Vincent (université de Bordeaux) sur la modélisation non hémique et de Marius Réglie (université d'Aix-Marseille III) sur la réactivité des espèces cuivre-oxygène.

Le quatrième thème abordé était relatif à la chimie organométallique de surface. Frédéric Lefèvre (CPE Lyon) a présenté la méthodologie de la préparation de centres métalliques isolés à la surface d'un support solide et aux potentialités qu'offrent ces nouveaux types de catalyseurs. Dans un deuxième temps, Christophe Coperet (CPE Lyon) a parlé des applications de ces catalyseurs en métathèse des alcanes, Jean-Yves Piquemal (Paris VI) s'est attaché à décrire un centre métallique dans une matrice simplifiée pour décrire des complexes modèles de la chimie des surfaces et de nouvelles voies de synthèse de solides mésoporeux. Enfin, Christophe Boisson (CPE Lyon) a décrit des catalyseurs de polymérisation répondant à cette définition.

Une cinquième partie a été consacrée à la chimie théorique et aux apports qu'elle peut amener dans la modélisation des étapes réactionnelles. C'est Philippe Sautet (IRC Lyon) qui a présenté la conférence d'ouverture. Il a été suivi par : Éric Clot (université de Montpellier) qui a décrit un certain nombre de calculs sur des complexes qui effectuent l'isomérisation des alcènes, Anne Millet (université de Grenoble) qui a décrit les

réactions de formation et de rupture de la liaison H<sub>2</sub> réalisées sur des complexes des métaux de transition, Francine Agbossou (université de Lille) qui nous a parlé de l'étape d'énantiodiscrimination dans des réactions d'hydrogénation et, enfin, Claude de Bellefon (CNRS-CPE Lyon) qui a présenté l'influence des lois cinétiques non linéaires sur l'énantioselectivité.

Un sixième thème a été abordé par Philippe Kalck (ENSCT) qui nous a présenté de façon synthétique les nouvelles approches, abordées tant par les laboratoires universitaires que par les centres de recherches industriels, de la catalyse homogène supportée.

La dernière après-midi de ces deux journées a été réservée à une table ronde qui a été animée par Pascal Métivier (Centre de recherches de Rhône-Poulenc à Lyon). L'essentiel du débat s'est porté sur le dialogue et la démarche scientifique qui doivent être instaurés entre l'industrie et le milieu universitaire. Nous avons parlé de généralisations de tests catalytiques, de chimie de coordination, de catalyse combinatoire.

Michèle Breysse, présidente de la division Catalyse (Paris VI) a clos ces deux journées : il a été décidé que l'objectif et le format de telles journées scientifiques étaient suffisamment intéressants pour que l'on renouvelle une telle expérience. Une réunion aura lieu à Lille dans deux ans (en l'an 2000) et sera organisée par André Mortreux et son Laboratoire.

Quelques **références** pour une première lecture ont été données par certains intervenants :

- Brookhart M., Green M.L.H., Wong L.-L., *Prog. Inorg. Chem.*, **1988**, 36, p. 1.
- Grubbs R.H., Coates G.W., *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, p. 85.
- Jaffart J., Mathieu R., Etienne M., McGrady J.E., Eisenstein O., Maseras F., *Chem. Commun.*, **1998**, p. 2011.
- Gras V., Lexa D., Savéant J.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, p. 7526.
- Réglier M., Amadéi E., Alilou E.H., Eydoux F., Pierrot M., Waegell B., *Bioinorganic Chemistry of Copper*, eds. K.D. Karlin, Z. Tiecklar, Chapman, Hall, **1993**, p. 348-362.
- Blain I., Bruno P., Giorgi M., Lojou E., Lexa D., Réglier M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, p. 1297-1304.
- Landis C.R., Halpern J.J., *Chem. Soc.*, **1987**, 109, p. 1746-1754.
- Sun Y., Landau R.N., Wang J., Le Blond C., Blackmond D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 1348-1353.
- De Bellefon C., Tanchoux N., *Tetrahedron Asymmetry*, **1998**, p. 3677-3686.

Philippe Kalck (ENSCT Toulouse)

## des ions en phase gazeuse

Gif-sur-Yvette

Ce colloque est organisé par la division Chimie physique de la Société Française de Chimie et par la Société Française de Spectrométrie de Masse.

Son but est d'établir un bilan actuel des aspects fondamentaux de la chimie ionique en phase gazeuse. L'accent sera mis sur les moyens d'accès aux grandeurs énergétiques des ions gazeux et sur les relations énergie/réactivité. Quatre grands thèmes seront abordés :

### 1. Formation des ions

- structure et stabilité thermodynamique des ions gazeux,
- détermination expérimentale des énergies de seuil,
- énergie interne des ions produits par ionisation/nébulisation,
- ionisation/désorption.

### 2. Excitation des ions

- activation collisionnelle,
- activation photonique et électronique.

### 3. Réactivité uni- et bimoléculaire

- cinétique et dynamique des réactions ion-molécule,
- transferts de proton intermoléculaires, mesures et échelles des basicités et acidités en phase gazeuse,
- intermédiaires réactionnels en chimie ionique.

### 4. Agrégats moléculaires, polymères, solvation

- formation et structure des agrégats moléculaires ionisés,
- réactivité intramoléculaire des agrégats ionisés,
- réactivité des polymères naturels cationisés,
- solvation et réactivité ionique.

- **Renseignements : Laboratoire des mécanismes réactionnels, Département de chimie, École polytechnique, UMR 7651 du CNRS, 91128 Palaiseau Cedex.**

- Jacqueline Mettoux (secrétariat du colloque),  
Tél. : 01.69.33.48.77. Fax : 01.69.33.30.41.

E-mail : jm@dcmr.polytechnique.fr

- Guy Bouchoux (informations scientifiques),  
Tél. : 01.69.33.34.00. Fax : 01.69.33.30.41.

E-mail : bouchoux@dcmr.polytechnique.fr

## Matériaux polymères et élastomères

5-10 septembre 1999

### JEPO XXVII - les journées d'études des polymères

Trégastel

Cette manifestation du Groupe Français des Polymères (GFP) et de la division Matériaux polymères et élastomères de la SFC est organisée cette année par le GFP Ouest. Ces journées ont été créées à l'intention des jeunes chercheurs.

- **Renseignements : Jean-Bernard Orvoen, UMR 6515, Université du Maine, avenue O. Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 09.**

Tél. : 02.43.83.38.02. Fax : 02.43.83.35.58.

E-mail : jepo99@univ-lemans.fr

## COMMISSION INTERDIVISIONS ENSEIGNEMENT

18-21 mai 1999

### XVIIe JIREC

Gavy-Saint-Nazaire

Programme de ces XVIIe JIREC (Journées de l'Innovation et de la Recherche pour l'Enseignement de la Chimie), dont le thème est cette année « la chimie des matériaux » :

#### Conférences :

- *Liaison chimique et matériaux*, par J. Livage.
- *La science des polymères : une approche réaliste et attractive de l'enseignement de la chimie et de la physique*, par Michel Fontanille.
- *Ciments et bétons, céramiques, abrasifs et produits réfractaires : la chimie des matériaux doit intégrer la mécanique et la thermique*, par Philippe Boch.
- *De la synthèse des gemmes à l'élaboration des matériaux monocristallins*, par Michel Spiesser.
- *Les matériaux pour le stockage et la transformation électrochimique de l'énergie*, par Michel Tournoux.
- *Quel enseignement de physico-chimie pour les matériaux ?*, par Marc Onillon.
- *Les matériaux, ou comment transformer en savoir-faire pour l'ingénieur les savoirs du physicien, du chimiste et du mécanicien*, par Gérard Beck.

#### Ateliers :

- État des lieux et propositions de programmes d'enseignement en chimie des matériaux, avec Daniel Grandjean, Nicole Leray.
- Matériaux de grande diffusion : verres, céramiques, ciments, polymères, métaux, bois, papier..., avec J.-L. Vignes.
- Nouveaux matériaux de haute technicité : matériaux actifs et adaptatifs, magnétiques, semi-conducteurs, supraconducteurs, pour l'énergie, pour l'optique..., avec Raymond Brec, Michel Verdaguer.

#### Visites de sites industriels

Sous réserve de modifications, le jeudi après-midi sera consacré à la visite d'un site industriel proche de Saint-Nazaire. Quatre possibilités sont offertes : Aérospatiale (avions), Chantiers de l'Atlantique (bateaux), Sollac (acières plats), Zircotube (tubes pour centrales nucléaires).

#### Affiches, démonstrations, stands

Deux séances seront consacrées aux affiches, démonstrations de manipulations et de logiciels : le thème matériaux n'empêche pas la libre expression sur tout autre sujet d'intérêt pédagogique.

- **Renseignements : P. Gressier, JIREC 99, IMN, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : gressier@cnsr-imn.fr. Serveur : http://www.cnsr-imn.fr/JIREC99.html**

## Chimie physique

15-17 novembre 1999

### ERIG 99 - Énergétique et réactivité

SECTIONS

## Bourgogne-Franche-Comté

17-18 mai 1999

### 8e Journées de l'école doctorale Louis Pasteur

Dijon

Ces journées sont organisées par les universités de Bourgogne et de Franche-Comté à la faculté des sciences Gabriel avec le soutien d'EDF, de la Société Air Liquide et la participation des sections régionales de la SFC, de la SFP et du club de Jeunes.

Cinq conférences seront au programme de la première journée :

- *Architecture moléculaire pour la détection optique de cations : utilisation de fils moléculaires et de calixarènes greffés*, par Raymond Ziessel (université de Strasbourg I).

- *Les méthodes de l'optique non linéaire : un outil pour la photophysique et la photochimie*, par Claire Rullier (université de Bordeaux I).

- *La préparation des catalyseurs au carrefour de la chimie*, par Michel Che (université Paris VI).

- *Avancées technologiques dans le domaine du laser solide pompé par diodes, des diodes laser et des sources accordables. Applications en chimie de l'atmosphère et en biochimie*, par Jean-Paul Pocholle (Laboratoire central de recherches Thomson).

- *Chimie dans l'eau. Concepts et applications*, par André Lubineau (université Paris XI, Orsay).

Un jury réunissant conférenciers et industriels attribuera, au soir du lundi 17 mai, les prix de thèse. La seconde journée, organisée par la section régionale SFC, sera consacrée aux jeunes chercheurs de l'école doctorale. Ceux-ci pourront présenter, à cette occasion, les aspects fondamentaux et appliqués de leurs travaux par le biais de communications orales et affichées. Les meilleurs posters seront primés.

- Renseignements : J. Vebrel, IUT, département chimie, 30, av. de l'Observatoire, BP 1559, 25009 Besançon Cedex. Tél. : 03.81.66.68.59. Fax : 03.81.66.68.58. E-mail : jvebrel@utnam.univ-fcomte.fr

## Centre

12 mai 1999

### Conférence de la section

Orléans-la-Source

La conférence aura lieu à 11 h à l'auditorium Charles Sadron, au campus CNRS.

- *Amino-didéoxy-sucres : avancées synthétiques récentes et élaboration stéréosélective de glyco-*

*ptides antibiotiques et de nouveaux glycosides antitumoraux dérivés de l'épipodophyllotoxine*, par Claude Monneret (UMR 176, Institut Curie).

- Renseignements : Patrick Rollin, ICOA, Université d'Orléans, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2. Tél. : 02.38.41.73.70. Fax : 02.38.49.45.79. E-mail : patrick.rollin@univ-orleans.fr. Serveur : <http://www.univ-orleans.fr/IUPchimie>

## Midi-Pyrénées

### Nouveau bureau de la section

Ce bureau a été mis en place à la suite de l'assemblée générale le 11 février 1999 :

- Philippe Kalck (président)  
- Membres : Gabriel Dousse, Ferdinand Gonzaga (président du club des jeunes sociétaires), Alain Igau, Marc Verelst, Jean-Gérard Wolf (trésorier).

- Philippe Kalck, École Nationale Supérieure de Chimie, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04. Tél. : 05.61.17.56.90. Fax : 05.61.17.56.90. E-mail : pkalck@ensct.fr

## CLUB DE JEUNES

## Rouen

20 octobre 1999

Le club des jeunes de la SFC de Haute Normandie organise la visite de Laboratoires Synthélabo, à Bagnex, le mardi 20 octobre à 14 h.

- Sylvie Colin, IRCOF/Faculté des sciences de Rouen, rue Tesnières, 76821 Mont-Saint-Aignan. Tél. : 02.35.52.24.45. Fax : 02.35.52.29.71.

## PARRAINAGES

12-15 mai 1999

### 9e Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes

Chamonix-Mont-Blanc

Le Festival des sciences est organisé par la ville de Chamonix-Mont-Blanc, avec le soutien en particulier, du ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie, du CNRS Audiovisuel, des Petits Débrouillards, de la Société Française de Chimie et de l'Union des Physiciens.

- Renseignements : Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes, Hôtel de Ville, 74402 Chamonix Cedex. Tél. : 04.50.53.38.24. Fax : 04.50.55.87.20.

18 mai 1999

### Journée Chimie-santé

Marseille

Tenue dans le cadre de l'Année internationale de la chimie, cette Journée est organisée par M. Santelli et placée sous les auspices de la sec-

tion Provence-Alpes-Côte d'Azur de la SFC.

Le programme comprendra les quatre conférences plénières suivantes :

- *Les substances d'origine naturelle ont encore un bel avenir en thérapeutique*, par P. Potier, membre de l'Académie des sciences (CNRS, Paris).

- *L'exploration du métabolisme musculaire et cérébral chez l'homme par spectrométrie de résonance magnétique*, par P. Cozzone (univ. de la Méditerranée, Marseille).

- *Antiaïstrogènes organométalliques : une voie originale pour potentialiser les effets du tamoxifène*, par G. Jaouen (univ. Pierre et Marie Curie, Paris).

- *De la chimie des stéroïdes aux problèmes de santé publique (fertilité, maladies immunologiques, vieillissement, etc.)*, par E.E. Beaulieu (Inserm, Paris).

- J. Barbe, Faculté de Pharmacie, GERCTOP-UPRES A CNRS 6009, 25, bd Jean Moulin, 13385 Marseille Cedex 5. Tél. : 04.91.79.38.32. Fax : 04.91.83.56.30. E-mail : gerctop@pharmacie.univ-mrs.fr

15-16 juillet 1999

### Pre-OMCOS Symposium : organo-metallics and catalysis

Rennes

- Renseignements : Michèle Breyse, division Catalyse. Fax : 01.44.27.60.33. E-mail : pierre.dixneuf@univ-rennes1.fr, christian.bruneau@univ-rennes1.fr. Serveur : <http://www.univ-rennes1.fr/umr6509/pre-OMCOS>

18-22 juillet 1999

### OMCOS 10 : 10e Symposium IUPAC de chimie organométallique orienté vers la synthèse organique

Versailles

- Renseignements : Michèle Breyse, division Catalyse. Fax : 01.44.27.60.33. Serveur : <http://www.enscp.jussieu.fr/omcos>

23 juillet 1999

### Post OMCOS : Palladium in organic synthesis

Paris

- Renseignements : Michèle Breyse, division Catalyse. Fax : 01.44.27.60.33. E-mail : fiaud@icmo.u-psud.fr

25-29 octobre 1999

### Congrès International sur les composés aromatiques

Bordeaux

La manifestation est patronnée par la division Chimie analytique.

- Renseignements : C. Mordini, SFC. Fax : 01.40.46.71.61.

**ANALYSIS**  
**European Journal**  
**of Analytical Chemistry**  
**(EurJAC)**

**Sommaire du n° 2, mars 1999**

**Dossier : Électrophorèse capillaire** (coordonné par P.-L. Desbène)

- Avant propos : Électrophorèse capillaire, faut-il s'investir ?, par P.-L. Desbène.

- Amélioration récentes dans l'analyse des ions par électrophorèse capillaire, par P. Morin.

- L'analyse des acides gras en électrophorèse capillaire, par N. Mofaddel, A. Desbène-Monvernay.

- Traitement de surface pour l'électrophorèse capillaire des protéines, par M.-C. Millot, R.J. Xu, B. Sébille, C. Vidal-Madjar.

- Enantioseparation in CE using macrocyclic antibiotics as chiral selectors, by F. Hui, M. Caude.

- Quelques applications cliniques de l'électrophorèse capillaire, par C. Bayle, E. Caussé, M. Arellano, N. Siméon, F. Couderc.

- Électrophorèse capillaire en milieu non aqueux, par A. Desbène-Monvernay, N. Mofaddel.

- Électrochromatographie (CEC) : Qui a peur de la CEC ?, par A.M. Siouffi, V. Tomao, J. Pesek.

- Validation des méthodes d'électrophorèse capillaire appliquées à l'analyse des composés pharmaceutiques, par H. Fabre.

• Differential display analysis of gene expression accompanied by neurite outgrowth of human neuroblastoma cell IMR32 using non-gel molecular sieving capillary electrophoresis, by N. Ishioka, Y. Kurosu, A. Kuhara, Y. Satou, T. Kogure, Y. Ueno, M. Saito, K. Watabe.

• A FIA procedure for the determination of high glucose concentrations. Application to parenteral solutions analysis, by E. Barrado, M.H. Vela, J.L.F.C. Lima.

• Spectrophotometric determination of nitrogen dioxide in air and nitrite in water and soil samples, by N. Gayathri, N. Balasubramanian.

• Validation of an automatic diluter by comparison with traditional methods, by J. Vial,

A. Jardy, P. Anger, G. Gorge.

• High performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry applied to analyses of pesticides in water. Results obtained in HPLC/MS/APCI in positive mode, by R. Jeannot, E. Sauvard.

• A marker for epiphytic lichens in the wood used in cooperage : GC/MS/(MS) identification and quantification, by G. Bourgeois, C. Suire, N. Vivas.

• Separation and quantitation of orange juice using liquid chromatography of polymethoxylated flavones, by P.P. Mouly, E.M. Gaydou, C. Arzouyan.

• High performance liquid chromatography of fatty acids as naphthacyl derivatives, by V. Rioux, D. Catheline, M. Bouriel, P. Legrand.

• Identification and determination of phenolphthalein in cosmetic products, by L. Gagliardi, D. De Orsi, G. Multari, G. Cavazzutti, D. Tonelli.

## L'UNITÉ D'EXPÉRIENCE PROFESSIONNELLE (U.E.P.) À L'UFR DE CHIMIE : UNE INITIATIVE RÉUSSIE (\*)

### Bilan des années 1997 à 1999

L'Unité de Formation et de Recherche (UFR) de Chimie à l'Université Pierre et Marie Curie est reconnue, au niveau de la Recherche, comme étant le premier Centre Universitaire Français, tant pour son potentiel, que pour sa productivité. Elle mène parallèlement une politique active en matière d'enseignement, soit dans les cursus de premier, second et troisième cycles de l'UPMC, soit à l'extérieur (ENSCP, ESPCI, ENS, Universités de Versailles-Saint-Quentin et de Paris I).

Parmi les initiatives récemment prises par l'UFR, au titre de ses enseignements, la plus importante concerne la professionnalisation de ses maîtrises de Chimie et de Chimie Physique, par l'introduction d'une Unité d'Expérience Professionnelle (UEP). Au cours de l'année universitaire 1997-98, l'Université Pierre et Marie Curie en lien avec le MEDEF (ex. CNPF), a demandé à l'UFR de mettre en place une telle Unité, à titre pilote en Chimie.

L'UEP est un stage à plein temps en Entreprise, pour les étudiants le désirant, qui remplace l'intégralité des enseignements du second semestre des Maîtrises. Intégré dans le cursus, sa durée est, au minimum, de 4 mois et demi (de mi-février à fin juin). Chaque étudiant a un Maître de stage (au sein de l'Entreprise et un Tuteur (enseignant de l'UFR). Un tel stage UEP donne lieu à la rédaction d'un mémoire, d'un examen écrit et d'une soutenance à l'Université.

Au cours de l'année pilote 1997-98, 25 étudiants ont pu effectuer un tel stage UEP, à la fois au sein de Grands Groupes Industriels (à dominante Chimie ou non) et dans des Petites et Moyennes Entreprises. La sélection des stages proposés est assurée par l'UFR. Le bilan de l'année pilote a été extrêmement satisfaisant pour les étudiants, mais également pour les Maîtres de stage et les Tuteurs universitaires, qu'il s'agisse de la qualité des sujets proposés par les Entreprises, que de l'ampleur des travaux accomplis.

### Les perspectives

Fort de ce premier succès, l'Université a reconduit, au cours de la présente année universitaire, ce module UEP et a réussi à doubler le nombre de stages : 50 étudiants, soit le quart des étudiants des maîtrises de Chimie et de Chimie Physique ! De plus, dans le cadre de la réforme des maîtrises, dont la mise en place est prévue pour la prochaine année universitaire 1999-2000, l'Université a décidé de rendre obligatoire un tel stage, pour tous les étudiants des maîtrises de Chimie et de Chimie Physique. Ces stages, d'une durée de 3 à 4 mois, sont envisagés soit en Entreprise, soit en milieu Universitaire, mais il est raisonnable de penser que, grâce aux actions de nos collègues de l'Industrie, la moitié des étudiants se verront offrir, à moyen terme, des stages en Entreprise.

(\*) UFR de Chimie - Directeur : Professeur Maryvonne BRIGODIOT. UPMC - Case 61

4 place Jussieu - 75252 PARIS Cedex 05 - Tél. 01 44 27 31 89 - Fax. 01 44 27 25 02 - e-mail: ufrchim@ccr.jussieu.fr



# BOURSE DE L'EMPLOI OFFRES

## 97256 - Spécialiste R & D des films d'emballage

Le candidat, **ingénieur chimiste** (30 à 40 ans), ayant déjà une expérience dans une fonction R & D dans le secteur des films plastiques, sera rattaché directement au directeur R & D, et aura pour principales missions :

- d'optimiser les fonctions des films existants destinés à l'emballage flexible,
  - de proposer de nouveaux films innovants à base de polymères ou de polyéthylène, en adéquation avec les caractéristiques des produits emballés,
  - de développer les techniques et les modes d'impression à base d'encre,
  - d'animer le Product Committee de la région et d'assurer l'interface avec les sites espagnol et portugais de la société en matière de développement.
- L'anglais est indispensable.

Ce poste, à pourvoir au sein d'un grand groupe international (4e leader mondial) spécialisé dans la conception, la fabrication et la commercialisation d'emballages flexibles destinés à l'industrie agro-alimentaire, est situé dans la **région ouest**.

- **Contact : Claire Lehmann (sous la réf MS 1916).**  
Tél. : 03.88.45.57.90. Fax : 03.88.45.57.99.  
E-mail : c.lehmann@hneumann.fr

## 97267 - Ingénieur chimiste

- Société, spécialisée dans la distribution de revêtements haute technologie destinés à l'industrie, recherche ingénieur(s) chimiste(s) **polymères**.

Le candidat sera amené à se déplacer chez les clients d'une certaine zone géographique pour aider à la mise en œuvre et à l'application des revêtements distribués.

- **Anglais indispensable** plus une ou plusieurs autres langues.

- **Contact M. Lutinier. Fax : 01.64.43.82.95.**  
E-mail : serge.lutinier@wanadoo.fr

**Pour les offres de professeur et de maître de conférences (qualification obligatoire dans les 5 années précédentes), date limite de dépôt des dossiers : 30 avril 1999 (consulter le JO du 16 mars 1999).**

## 97259 - Professeur de chimie des matériaux (33e section)

Un poste de professeur de chimie des matériaux est à pourvoir pour la rentrée de septembre 1999 à l'École de Chimie de **Clermont-Ferrand** (ENSCCF).

**Enseignement** : Le futur professeur devra faire des enseignements de chimie du solide, de cristal-

lographie (cours et TD) et sur la théorie des groupes appliquée à la chimie (cours et TD). Une expérience pédagogique dans ces domaines est nécessaire.

**Recherche** : Le professeur devra avoir des compétences en chimie du solide, lui permettant une intégration dans une des équipes du laboratoire des matériaux inorganiques (UPRES A 6 002).

- **Contact : J.C. Coussens. Tél. : 04.73.40.71.00.**  
Fax : 04.73.40.70.95. ou A. Hamwi.  
Tél. : 04.73.40.71.08. Fax : 04.73.40.70.95.  
Serveur : <http://www.univ-bpclermont.fr/ensccf>

## 97260 - Maître de conférences en chimie des matériaux (33e section)

Un emploi de maître de conférences de chimie des matériaux sera à pourvoir à la rentrée de septembre 1999 à l'École de Chimie de **Clermont-Ferrand** (ENSCCF).

**Enseignement** : Le futur maître de conférences aura un service de travaux pratiques (chimie inorganique et métallurgique) à effectuer en 1er, 2e et 3e année. Il devra également participer à l'encadrement des projets de fin d'étude d'élèves de 3e année.

**Recherche** : Le futur maître de conférence devra s'intégrer dans l'équipe des matériaux luminescents du laboratoire des matériaux inorganiques (UPRES A 6 002). Il viendra renforcer l'axe de recherche sur le développement de nouveaux luminophores synthétisés par des techniques de chimie douce. Une connaissance de ces techniques et une bonne maîtrise des méthodes de caractérisation de l'état solide sont nécessaires. Des connaissances sur la réalisation de matériaux sous forme de couches minces à partir de solutions seront largement appréciées.

- **Contact : voir coordonnées annonce 97259.**

## 97261 - Maître de conférences en chimie physique (31e section)

Un emploi de maître de conférences de chimie physique est créé à l'École Nationale Supérieure de Chimie de **Clermont-Ferrand** (ENSCCF) pour être pourvu à la rentrée de septembre 1999.

**Enseignement** : La personne recrutée s'intégrera dans une équipe d'enseignants de chimie physique composée actuellement de deux professeurs et 3 maîtres de conférences, pour mettre au point et encadrer des travaux dirigés et des travaux pratiques en chimie physique (électrochimie, cinétique, photochimie, thermodynamique, spectroscopie...) et en chimie des polymères (synthèse, caractérisations...). Une participation au suivi des projets et des stages industriels des élèves ingé-

nieurs sera également possible.

**Recherche** : La personne recrutée devra avoir des compétences approfondies en photochimie moléculaire et macromoléculaire (UMR CNRS 6505). Son activité concernera plus particulièrement le domaine du vieillissement et de la stabilisation des matériaux polymères.

- **Contact : J. Lacoste. Tél. : 04.73.40.71.45.**  
Fax : 04.73.40.70.95.  
E-mail : [lacoste@cicsun.univ-bpclermont.fr](mailto:lacoste@cicsun.univ-bpclermont.fr)  
Serveur : <http://www.univ-bpclermont.fr/ensccf/index.htm>  
ou J.L. Gardette. Tél. : 04.73.40.71.77.  
Fax : 04.73.40.77.00  
E-mail : [gardettej@cicsun.univ-bpclermont.fr](mailto:gardettej@cicsun.univ-bpclermont.fr)

## 97262 - Maître de conférences en chimie organique (32e section)

Un emploi de maître de conférences de Chimie organique (32e section) est créé à l'École Nationale Supérieure de Chimie de **Clermont-Ferrand** (ENSCCF) pour être pourvu à la rentrée de septembre 1999.

**Enseignement** : La personne recrutée s'intégrera dans une équipe d'enseignants de chimie organique composée actuellement de 2 professeurs et 4 maîtres de conférences, pour mettre au point et encadrer des travaux pratiques et des travaux dirigés en chimie organique et chimie organique physique : synthèse organique et analyse structurale utilisant un équipement entièrement renouvelé au cours des quatre dernières années (HPLC, GC, RX, FTIR, RMN-400 MHz etc.). Une participation à l'enseignement magistral, ainsi qu'au suivi des projets et des stages industriels des élèves ingénieurs sera également possible.

**Recherche** : La personne recrutée devra avoir des compétences approfondies en synthèse organique pour pouvoir exercer son activité dans le cadre de l'un des programmes de recherche et consacré à la chimie des hétérocycles saturés et des glucides de l'EA 987 ( professeur Jacques Gelas et professeur Yves Troin). Le programme visé concerne la synthèse de thiooligosaccharides, messagers biologiques analogues de substances naturelles. Il nécessite une expertise dans les méthodes de la synthèse osidique.

- **Contact :**  
- J. Gelas. Tél. : 04.73.40.71.33. Fax : 04.73.40.70.08.  
- Y. Troin. Tél. : 04.73.40.71.39. Fax : 04.73.40.70.08.  
E-mail : [troin@chimtp.univ-bpclermont.fr](mailto:troin@chimtp.univ-bpclermont.fr)  
Serveur : <http://www.univ-bpclermont.fr/equiporg/htm>

## 97264 - Maître de conférences en chimie inorganique (organométallique) (32e section)

Ce poste est susceptible d'être créé pour la rentrée 1999, à l'université de **Bretagne occidentale**.

- Chimie organométallique appliquée à la chimie organique (une grande expérience en synthèse organique n'est pas indispensable), catalyse.

Le candidat devra être titulaire d'un doctorat en ce domaine et il serait souhaitable qu'il ait effectué un stage post doctoral (industriel ou étranger).

**Enseignement** : Le nouveau maître de conférences aura pour mission d'assurer des enseignements de premier cycle (travaux dirigés et travaux pratiques) en chimie inorganique et organique.

**Recherche** : Le projet de recherche auquel le futur maître de conférences sera associé concerne la préparation de nouveaux ligands, la synthèse de complexes organométalliques originaux et l'étude de leur implication dans certains processus catalytiques. Ce travail sera réalisé au sein de l'équipe chimie organique des métaux de transition de l'UMR 6521.

- **Contact** : Prof. H. des Abbayes, UMR 6521, Chimie, électrochimie moléculaires et chimie analytique, UFR Sciences et techniques, 6, avenue le Gorgeu, BP 809, 29285 Brest Cedex. Tél. : 02.98.01.61.53. E-mail : abbayes@univ-brest.fr ou J.Y. Salaun. Tél. : 02.98.01.62.86. E-mail : jean-yves.salaun@univ-brest.fr

### 97265 - Maître de conférences en génie des procédés (62e section)

Un poste de maître de conférences de génie des procédés d'élaboration de dépôts et revêtements, chimie analytique industrielle, est créé à l'École Nationale de Chimie de Lille (ENSCL) pour septembre 1999.

**Enseignement** : La personne interviendra pour partie en cycle préparatoire intégré et en chimie analytique industrielle (méthodes physicochimiques d'analyse).

**Recherche** : Le candidat conduira ses travaux de recherche au sein du Laboratoire de génie des procédés d'interactions fluides réactifs matériaux (GEPRIM). Il aura des connaissances dans le domaine de l'élaboration, par des procédés chimiques, de traitements de surface qu'il exploitera pour étudier l'incorporation de charges et additifs dans les matrices polymères ou alliages de polymères. Des compétences dans le domaine de l'élaboration des matériaux « plastiques » et de leur caractérisation physicochimique seraient appréciées.

Cette activité de recherche doit prendre en compte le développement et les applications industrielles qui touchent de nombreux secteurs d'activité.

- **Contact** le Prof. R. Delobel, Geprim, Lab. de génie des procédés d'interactions fluides réactifs-matériaux, ENSCL. Tél. : 03.20.43.49.26. Fax : 03.20.43.65.84. E-mail : René.Delobel@ensc.lille.fr

### 97266 - Emploi de professeur en génie des procédés (62e section)

Un emploi de professeur de génie des procédés d'élaboration de matériaux est ouvert au concours à l'École Nationale de Chimie de Lille (ENSCL) pour septembre 1999.

**Enseignement** : L'enseignement concernera la chimie analytique industrielle et le génie des procédés de la formulation.

**Recherche** : Le candidat conduira ses travaux de recherche au sein du Laboratoire de génie des procédés d'interactions fluides réactifs matériaux (Geprim).

Il sera chargé d'animer l'équipe : procédés de modification de surface de matériaux par traitements chimiques. Des connaissances dans le domaine de l'élaboration des matériaux polymériques seraient appréciées.

Cette activité de recherche doit prendre en compte le développement et les applications industrielles.

- **Contact** : voir coordonnées annonce 97265.

### 97268 - Maître de conférences en chimie organique (32e section)

Poste à pourvoir à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM).

**Enseignement** : Il s'agit d'assurer, au sein de l'équipe pédagogique de chimie organique de l'ENSCM, les enseignements suivants :

- travaux pratiques de chimie organique en 2e année d'ingénieur,
- travaux dirigés de réactivité et synthèse en chimie organique en 1re et 2e d'ingénieur,
- encadrement de stages initiation à la recherche, en laboratoire, pour des élèves-ingénieurs de 3e année.

**Recherche** : les travaux de recherche s'exerceront dans le domaine de la synthèse moléculaire (nouvelles méthodologies et applications à la synthèse de molécules cibles) au sein de l'unité associée au CNRS (UPRESA 5076 : hétérochimie moléculaire et macromoléculaire) dans le laboratoire de chimie organique dirigé par le prof. Cristau. Une bonne expérience en chimie organique est donc souhaitée, plus particulièrement en hétérochimie et/ou chimie des biomolécules.

- **Contact** : École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5. Tél. : 04.67.14.43.00. Fax : 04.67.14.43.53. E-mail : direnscm@cit.enscm.fr

### 97269 - Maître de conférences (31e section)

Ce poste, à pourvoir à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), correspond à des besoins de l'établissement dans le domaine de la physicochimie des matériaux et des interfaces.

**Enseignement** : le maître de conférences interviendra en tronc commun et en options dans les enseignements théoriques et pratiques suivants :

- Physicochimie des colloïdes et des interfaces,
- Spectroscopie appliquée aux surfaces et aux adsorbats,
- Thermodynamique statistique.

Il participera aussi à l'encadrement des travaux personnels des élèves (projets d'études, tutorat).

**Recherche** : le titulaire du poste viendra renforcer le potentiel recherche du Laboratoire des matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique, UMR CNRS ENSCM 5618 (directeur F. Fajula) en développant les aspects réactivité et physicochimie des interfaces appliquées aux matériaux poreux. Le laboratoire a acquis aujourd'hui une compétence dans les domaines de la préparation des catalyseurs solides (oxydes micro- et mésoporeux, matériaux hybrides inorganique/organique) et des études cinétiques et mécanistiques qui lui ont permis de proposer des formulations catalytiques et des procédés originaux. Un effort plus soutenu doit être désormais consacré à la compréhension de la physicochimie de ces systèmes confinés, condition nécessaire à la mise en œuvre de ces catalyseurs et à l'amélioration de leur sélectivité et durée de vie.

Les recherches à caractère fondamental, soutenues conjointement par les instances académiques et le monde industriel toucheront aux domaines de la catalyse en chimie fine et pétrochimie, avec un accent plus particulièrement sur les systèmes multiphasiques gaz/liquide/solides et, à moyen terme, l'exploration de la catalyse en conditions supercritiques.

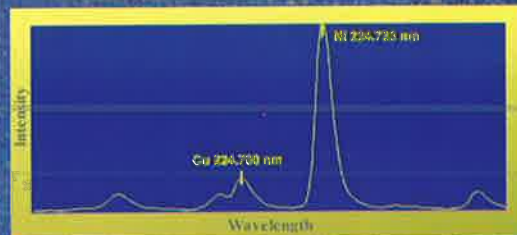
- **Contact** : voir coordonnées annonce 97268.

**Contact** : Bourse de l'emploi, Évelyne Girard ou Roselyne Messal,  
Société Française de Chimie  
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Tél. : 01.40.46.71.63/64.  
Confidentialité assurée.

# On en parle sur le WEB...



- ✓ L'Ultima est un appareil merveilleux...
- ✓ La dynamique de mesure est incroyable...en une mesure on peut analyser des teneurs de 20 % à 30% en même temps que d'autres à 0.01%
- ✓ La résolution est de 3 à 5 Picomètres...
- ✓ Nous n'avons pas encore réussi à trouver d'interférences...



Texte et courbe trouvés sur le WEB : « Choosing the right ICP (no ICP Manufacturer) » Janvier 1999 Plasmachem Server

*Ce spectre a été réalisé sur un échantillon solide par ablation étincelle 30% Ni & 0.02% Cu.*

*On remarque l'excellente séparation des raies.*

*Coupon réponse à nous renvoyer à l'adresse ci-dessus à l'attention de Mme Labardi*

- Envoyer moi une documentation sur le JY Ultima
- Envoyer moi une documentation générale
- Je souhaite la visite d'un ingénieur commercial

M./Mme :

Société :

Adresse :

Téléphone :

Fax :



16-18 rue du Canal 91165 Longjumeau Cedex  
Tél : 01 64 54 13 00 - Fax : 01 69 09 90 88 / 07 21

Site Web : [www.jyemission.com](http://www.jyemission.com)



Innover  
pour la santé  
des femmes

10, avenue Paul Vaillant-Couturier  
B.P. 35 - 94111 ARCUEIL CEDEX

Cassenne Marion Solymès ■ Hoechst ■ Houdé  
■ Roussel Diamant ■ Hoechst Marion Roussel Hôpital



*Hoechst Marion Roussel a la volonté  
de devenir l'entreprise pharmaceutique qui contribue  
le plus à l'amélioration de la santé humaine,  
grâce à ses produits innovants.*