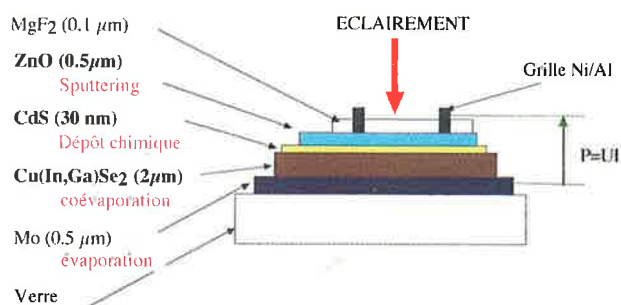




Nucléaire..., solaire... : rôle de la chimie analytique



- La formation à la sécurité
- Procatalyse, des catalyseurs français dans le monde
- Vauquelin, un chimiste pendant la Révolution



DEVENEZ INGENIEUR DANS UNE ECOLE DE LA FEDERATION GAY LUSSAC

<p>ENS Chimie Physique Bordeaux Tél. : 05 56 84 65 65</p>	<p>18 grandes écoles de chimie et de génie chimique regroupées au sein d'un organisme académique et professionnel, la FEDERATION GAY LUSSAC, forment les hommes et les femmes qui, demain, permettront à l'industrie de rester compétitive.</p> <p>Titulaires d'un diplôme supérieur (BTS, DUT, LICENCE, MAITRISE), la FEDERATION GAY LUSSAC vous offre la possibilité d'acquérir les compétences pour devenir INGENIEUR en intégrant sur titre leur scolarité en 1^{ère} ou 2^{ème} année.</p>	<p>ENS Chimie Paris Tél. : 01 43 29 54 74</p>
<p>ENS Chimie Clermont-Ferrand Tél. : 04 73 40 71 46</p>		<p>ES Physique Chimie Industrielles Paris Tél. : 01 40 79 44 00</p>
<p>ENS Chimie Lille Tél. : 03 20 43 41 24</p>		<p>ES Chimie Organique et Minérale Cergy-Pontoise Tél. : 01 30 75 60 20</p>
<p>Chimie Physique Electronique Lyon Tél. : 04 72 43 17 00</p>		<p>ENS Génie des Technologies Industrielles Pau Tél. : 05 59 72 20 80</p>
<p>Institut Textile et Chimique Lyon Tél. : 04 78 72 28 31</p>		<p>ENS Chimie Rennes Tél. : 02 99 87 13 00</p>
<p>ENS Synthèse Procédés d'Ingénierie chimiques Aix-Marseille Tél. : 04 91 28 86 00</p>		<p>Institut National des Sciences Appliquées Rouen Tél. : 02 35 52 83 00</p>
<p>ENS Chimie Montpellier Tél. : 04 67 14 43 00</p>		<p>Ecole Européenne de Chimie Polymères et Matériaux Strasbourg Tél. : 03 88 13 68 00</p>
<p>ENS Chimie Mulhouse Tél. : 03 89 33 68 00</p>		<p>ENS Chimie Toulouse Tél. : 05 61 17 56 56</p>
<p>ENS Industries Chimiques Nancy Tél. : 03 83 17 50 00</p>		<p>ENS d'Ingénieurs en Génie Climatique Toulouse Tél. : 05 62 25 23 00</p>

SOMMAIRE

l'actualité chimique Mensuel Mai 1999 n° 5



Nucléaire... solaire... rôle de la chimie analytique

- La formation à la sécurité
- Procatalyse, des catalyseurs français dans le monde
- Vauquelin, un chimiste pendant la Révolution

• Chambre blindée dans l'installation ATALANTE pour l'étude du traitement des combustibles nucléaires à la Direction du cycle du combustible CEA/VALRHO (Marcoule). Photo Francis Habert. Dr. (Voir article p. 16).

• Schéma de principe d'une cellule solaire CuInSe_2 . (Voir article p. 23).



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
http://www.sfc.fr

É D I T O R I A L

- Recherche et innovation, par B. Sillion..... 2

R E C H E R C H E

- Quelle place pour la chimie analytique ?, par J. Devynck..... 3
- Réflexions sur la chimie analytique et son évolution pendant le dernier demi-siècle, par B. Trémillon..... 4
- Sels et oxydes fondus, par P. Claes..... 10
- Traitement chimique du combustible nucléaire usé, par C. Madic..... 16
- Chimie des solutions et semi-conducteurs. De la précipitation hétérogène à l'industrie photovoltaïque, par D. Lincot..... 23
- Le programme Matériaux du CNRS..... 31

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

- Représentations thermodynamiques des systèmes solides réactifs. Application à la réduction carburante de divers oxydes, par A. Maitre, P. Lefort..... 35
- « Les Doctoriales » à l'université de Lille I. Une expérience positive d'aide à l'insertion professionnelle, par M. Delporte..... 42

I N D U S T R I E

- Un « pro » de la catalyse, par J.-C. Gérard..... 44

H I S T O I R E D E L A C H I M I E

- Vauquelin (1763-1829). Un savant mêlé contre son gré aux turbulences de son époque, par A. Queruel..... 47

R E V U E S / L I V R E S

54

M A N I F E S T A T I O N S

55

A C T I V I T É S D E L A S F C

58

- Bourse de l'emploi..... 59
- Assemblée générale de la SFC..... 60
- Comptes de l'exercice..... 61
- Élection au conseil d'administration..... 65

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. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), P.-C. Lacaze (div. Chim. phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), 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), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. org.), 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 : EDF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.

Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

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

Tarifs 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 : mai 1999

Index des annonces

CEA Saclay..... p. 52-53
Elf..... Ile couv.
Fédération Gay Lussac..... Ile couv.

Innothera..... Ile couv.
Novergie..... p. 51
Rhodia Organique Fine..... p. 9

Sanofi..... p. 15
3 C Conseil..... p. 43
Université de Picardie..... IVe couv.

Recherche et innovation

Ce numéro est, pour sa partie recherche, essentiellement consacré à la chimie analytique vue sous l'angle de la chimie des solutions et de son aboutissement à des procédés industriels.

Toute l'activité chimique est, à différents niveaux et avec des méthodes très diverses impliquant ou non des réactions, sous le contrôle de l'analyse. Caractérisation des produits, développement de procédés industriels, protection de l'environnement, lutte contre la fraude, contrôle alimentaire..., et, pour cela, outil et méthodologie analytique doivent être de plus en plus fiables et performants.

Les circonstances ont fait que nous avons profité du colloque organisé en l'honneur de Bernard Trémillon pour faire le point sur le domaine de la chimie en solution, et je souhaite remercier Jacques Devynck qui a bien voulu être le rédacteur en chef de cette rubrique.

Dans le numéro d'avril, Gilbert Schorsch discutait les conditions nécessaires pour l'innovation dans un article prenant pour exemple des entreprises chimiques milanaïses et les transformateurs de polymères du Val-de-Loire.

L'article consacré à Procatalyse peut aussi se lire sous l'angle de l'analyse de la genèse de l'innovation. De quoi s'agit-il ?

Un grand organisme de recherche, l'Institut Français du Pétrole, sur la base de son expertise dans le domaine du raffinage et de sa compétence scientifique en catalyse hétérogène (et ensuite homogène), s'associe avec un industriel spécialiste des supports, Péchiney, pour créer une société de catalyseurs qui, maintenant, joue dans la cour des grands. Nul doute que d'autres exemples de créations d'entreprises innovantes et fortes soient possibles en associant les compétences scientifiques et techniques d'organismes de recherche à celles complémentaires de l'industrie... s'il y a de part et d'autre la volonté de le faire.

L'histoire de la chimie nous enseigne (article de Alain Quérue) que Vauquelin lui-même participa à un projet industriel « Manufacture de produits et réactifs chimiques », mais ... sans but lucratif ! Autre temps... autres mœurs...

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Quelle place pour la chimie analytique ?

C'est la question, toujours d'actualité, posée au symposium organisé le 24 septembre dernier à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris à l'occasion du départ en retraite du professeur Bernard Trémillon.

B. Trémillon apporte sa réponse à cette question dans les réflexions ci-après, qui reproduisent une partie de ses interventions et donnent un point de vue sur la chimie analytique française dont il est l'un des principaux représentants.

Ses conceptions ont été illustrées, au cours du symposium, par une série de conférences sur les sujets suivants :

- *Sels fondus et verres : l'oxygène dans tous ses états* (P. Claes, UCL, Louvain-la-Neuve),
- *Chimie analytique des processus industriels* (D. Bauer, UPMC, Paris),
- *Traitement des combustibles nucléaires* (C. Madic, CEA, Saclay),
- *Électrochimie analytique et électrosynthèse organique* (J. Périchon, université Paris Val-de-Marne),
- *Chimie des milieux superacides* (P. L. Fabre, université Paul Sabatier, Toulouse),
- *Chimie analytique des milieux concentrés* (C. Poitrenaud et P. Dannus, INSTN, Saclay),
- *Chimie des solutions et semi-conducteurs* (D. Lincot, ENSCP, Paris).

L'Actualité Chimique s'est faite l'écho de certains des thèmes comme l'électrochimie analytique et l'électrosynthèse, dans ses éditions récentes. Elle a choisi, ce mois-ci, d'accompagner les propos de B. Trémillon par trois des conférences qui touchent à des sujets d'une grande actualité : le traitement des combustibles nucléaires, la chimie des semi-conducteurs et leurs applications dans le domaine de l'énergie solaire, et la chimie des sels fondus dont les applications concernent aussi bien la métallurgie, l'énergie ou la géologie.

Jacques Devynck
ENSCP

Réflexions sur la chimie analytique et son évolution pendant le dernier demi-siècle

Bernard Trémillon* professeur honoraire, ancien directeur de l'ENSCP

Summary : *Thoughts about the analytical chemistry and its evolution during the last fifty years*

Analytical chemistry has known a deep evolution during the last 50 years. Taking the opportunity of his retirement, B. Trémillon draws this evolution. He shows how the evolution of chemical analysis has led to instrumental methods more and more sophisticated and how general analytical chemistry, according to the definition of G. Charlot constitutes an efficient tool in defining solution processes. Examples in the field of hydrometallurgy, nuclear chemistry, electrochemistry, solvents and molten salts chemistry are proposed. Consequences of the evolution of analytical chemistry on the education is also described.

Mots clés : *Chimie analytique, analyse, procédés, hydrométallurgie, nucléaire, solvants, sels fondus, électrochimie, enseignement.*

Key-words : *Analytical chemistry, analysis, processes, hydrometallurgy, nuclear chemistry, solvents, molten salts, electrochemistry, education.*

Au moment de prendre, pour une ultime fois, la parole devant un auditoire dans cet amphithéâtre de l'ENSCP, je ressens une certaine émotion en pensant que je l'ai fait pour la toute première fois il y a quarante ans déjà et que, depuis, j'ai donné ici cours à des étudiants au moins 1 500 fois. Il y a en effet juste quarante ans, à l'automne 1958, mon maître Gaston Charlot a obtenu de la Société Chimique de France la création de la première division de cette société, la division de Chimie analytique, dont des réunions publiques ont commencé de se tenir, ici même, une fois par mois, indépendamment des autres réunions mensuelles de la Société. A l'époque, la chimie analytique était en plein renouveau en France, principalement grâce à l'action du professeur Charlot, et les chimistes analystes tant industriels qu'universitaires manifestaient le désir

d'acquérir sans tarder les connaissances de base des méthodes qu'ils commençaient à utiliser. Gaston Charlot et le cofondateur de la division, le professeur J.A. Gautier (de la faculté de pharmacie de Paris), avaient donc décidé de faire présenter, à chacune des réunions, une conférence de mise au point sur l'une de ces méthodologies analytiques en plein essor (en réalisant ce que l'on appellerait aujourd'hui une action de formation continue). C'est ainsi que, thésard presque débutant et jeune collaborateur d'enseignement à l'ESPCI de Gaston Charlot, celui-ci me chargea, pour assurer le démarrage de la division, d'un certain nombre de ces conférences (portant aussi bien sur les méthodes absorptiométriques, les méthodes polarographiques modernes, que sur les méthodes chromatographiques, les méthodes de séparation par extraction liquide-liquide et par les résines échangeuses d'ions, sur les premières utilisations des solvants non aqueux, etc.). Je ne sais si ces conférences répondirent complètement aux attentes de formation de leurs auditoires, mais elles me permirent, personnellement, à la fois d'acquérir un savoir

très large sur la chimie analytique du moment et de me familiariser avec l'art de l'enseignement magistral que je devais pratiquer peu de temps après.

Depuis cette époque déjà lointaine, la chimie analytique a subi une profonde évolution qui a fait apparaître deux chemins divergents, que je désignerai, l'un, comme la voie de la chimie analytique « traditionnelle » et, l'autre, comme celle d'une chimie analytique plus « générale », ainsi que G. Charlot l'avait lui-même désignée.

Évolution de la chimie analytique au cours du dernier demi-siècle

La définition usuelle de la chimie analytique est qu'il s'agit de la branche de la chimie qui a pour objet la conception, le développement et le perfectionnement des moyens, méthodes expérimentales et méthodes de raisonnement, permettant de résoudre un problème clé de la chimie : celui de la détermination de la composition chimique de la matière (sous forme d'échantillons), c'est-à-dire le problème de l'analyse

Exposé présenté à la Journée scientifique du 24 septembre 1998 à l'ENSCP, organisée en l'honneur de B. Trémillon.

* École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.43.29.54.74. Fax : 01.43.25.79.75.

chimique. A l'époque où il avait entrepris de promouvoir le renouveau de la chimie analytique, c'est-à-dire dans les années quarante et cinquante, Gaston Charlot insistait fortement sur la **nécessité de distinguer la chimie analytique de l'analyse chimique** qui en est l'**application**. Le rôle de la chimie analytique, science dite de transfert, c'est-à-dire d'exploitation du fondamental avec un objectif défini d'application (au même titre que le génie chimique par exemple), est de faire appel à toutes les propriétés physicochimiques sur lesquelles peuvent être fondées ses méthodes (auxquelles correspondent des connaissances de base qu'il convient donc, dans l'objectif d'une formation à cette discipline, d'**enseigner sous la forme adaptée à cette exploitation particulière**).

La méthodologie de l'analyse chimique se trouvait constituée à cette époque, pratiquement en totalité, par des identifications et des mesures effectuées sur des **solutions** (ce qui nécessitait en général une mise en solution préalable des échantillons contenant les espèces chimiques à déterminer). La théorie contenue dans la chimie analytique était donc pour l'essentiel relative, d'une part à l'étude des réactions chimiques en solution (aqueuse principalement) et aux raisonnements systématiques permettant de les mettre en œuvre pour atteindre les objectifs analytiques visés (notamment de sélectivité), d'autre part aux propriétés physicochimiques et aux méthodes expérimentales grâce auxquelles les déterminations qualitatives et quantitatives pouvaient être réalisées au sein des solutions (je parle ici de la chimie analytique dite moderne à l'époque, celle que Charlot enseignait, car, auparavant, il s'agissait surtout d'un catalogue de protocoles permettant soit de mettre en évidence des entités chimiques par une succession de précipitations plus ou moins sélectives, soit de les doser gravimétriquement ou volumétriquement). La systématisation des réactions chimiques employées pour l'analyse - systématisation découlant du raisonnement analytique, dont le point de départ est la distinction entre les réactions d'échange de diverses « particules » (électrons, protons et autres ions) - avait permis d'établir des **modes**

de prévision précise et d'arriver ainsi à optimiser le choix des conditions expérimentales permettant d'atteindre un **but fixé à l'avance** : mettre en évidence sélectivement une substance, en évitant autant que possible d'avoir à effectuer sa séparation préalable d'avec d'autres substances en présence. Ce fut le principe même de la méthode d'analyse qualitative qui fut désignée à cette époque sous le nom de « méthode Charlot ». Pour les cas les plus complexes où le recours à une séparation restait nécessaire, des méthodes efficaces se développèrent (en plus de la méthode classique de séparation par précipitation sélective) : l'extraction par un solvant immiscible à l'eau (avec un réactif d'extraction approprié, le plus sélectif possible) et une méthodologie sophistiquée, désignée par le terme de **chromatographie**, exploitant les différences de distribution des substances entre des phases différentes et une procédure répétitive par percolation ou écoulement à contre-courant (méthodologie née au début du siècle, mais dont la théorie ne s'est développée, à la suite des travaux fondamentaux du suédois Tiselius dans les années quarante, que dans les années soixante et soixantedix, essentiellement).

Au cours des décennies suivantes, la nécessité de résoudre les problèmes ardu d'analyse chimique suscités par les développements scientifiques et techniques, en faisant rechercher par les professionnels de l'analyse des méthodes de plus en plus performantes (à la fois sur le plan de leur puissance de discrimination entre des espèces chimiques faiblement différenciées, de leur rapidité d'exécution et de leur automatisation), a conduit peu à peu à la prééminence actuelle de méthodes physicochimiques sans utilisation de réactions, et même sans mise en œuvre de solutions, ce qui a donné à cette chimie analytique traditionnelle un caractère fortement instrumental - et a ainsi déplacé le domaine de connaissances concerné par la formation de base des chimistes analystes vers l'exploitation des interactions matière-rayonnements électromagnétiques et vers l'ensemble des interactions moléculaires mises en œuvre dans les diverses techniques chromatographiques ou assimilées.

Une autre voie d'exploitation de la chimie analytique « générale » (en solution) : l'application de ses méthodes dans le domaine des procédés chimiques modernes

La branche de la chimie analytique que G. Charlot avait dénommée « générale », ayant pour objet de décrire les réactions d'une manière analytique pour ensuite savoir les mettre en œuvre systématiquement, d'une manière **contrôlée**, en les combinant en vue d'obtenir la meilleure efficacité dans leur exploitation à des fins pratiques, a en revanche trouvé son **champ d'application dans la mise au point**, non plus tant de procédures en vue d'établir des protocoles d'analyse chimique que, beaucoup plus largement, de **divers procédés chimiques**.

Pour le chimiste, tout procédé de fabrication de produit comporte généralement deux stades, l'un étant celui de la synthèse conduisant à la formation du produit cherché, l'autre consistant à isoler le produit et à le purifier, pour le mettre sous sa forme d'utilisation ou de commercialisation : il s'agit donc d'un stade de séparation. Il faut souligner que la qualité d'un produit dépend essentiellement de ce stade de séparation, qui peut paraître secondaire à côté de la synthèse proprement dite, mais qui, pourtant, met souvent en jeu des moyens techniques et aussi économiques bien supérieurs à ceux nécessités par la synthèse. La conception d'une méthode de préparation impliquant pour commencer le choix d'un processus de réactions adapté à la matière de départ et aux diverses contraintes (en particulier d'ordre économique), et compte tenu de ce que l'utilisation de milieux réactionnels liquides est propice au déroulement rapide et au contrôle des processus réactionnels dans les conditions ambiantes de température et de pression, ainsi que de la facilité de manutention des liquides, c'est la chimie **en solution** qui tend à occuper dans le domaine des procédés de préparation industrielle, surtout les procédés dits de chimie fine, la place prédominante. De même, ce sont des séparations également en solution que

l'on fait intervenir dans de nombreux procédés modernes. On conçoit alors que le chimiste expert à mettre en œuvre, de façon raisonnée et systématique, les réactions en solution et les méthodes de séparation fine puisse remplir un rôle de premier plan en ce qui concerne la définition des processus chimiques intervenant dans les procédés industriels (avant de procéder à une autre forme d'optimisation relevant du domaine de l'ingénierie chimique et conduisant, en tenant compte des phénomènes liés aux transferts de matière et d'énergie, à la définition du matériel, du réacteur, requis pour réaliser l'opération à l'échelle industrielle).

C'est dans le domaine des procédés hydrométallurgiques que cette intervention de l'expert en systématique des réactions et méthodes de séparation en solution est la plus évidente, s'agissant en effet d'un terrain idéal d'application des connaissances correspondantes. Notamment, le développement de l'industrie nucléaire (de naissance relativement récente) a été la principale occasion d'une telle application, pour réaliser l'extraction des éléments fissiles (l'uranium tout spécialement) de leurs sources naturelles, dont la pauvreté exigeait de faire appel à des traitements de ce type, et pour le retraitement des combustibles nucléaires afin d'en séparer les produits de fission. Grâce aux connaissances acquises en chimie analytique des solutions (ou selon les méthodes de celle-ci), les ingénieurs du nucléaire ont pu exploiter d'une manière systématique la formation des complexes, les réactions d'oxydoréduction et le contrôle de l'acidité pour mettre au point l'extraction sélective de l'uranium des solutions d'attaque du minerai, et celle des produits formés lors de la fission des noyaux de l'uranium dans les réacteurs nucléaires. Les éléments transuraniens (synthétiques), dont il existe diverses applications, sont ainsi l'objet de traitements en solution afin de les isoler de leur source de produits de fission et de les séparer entre eux. La résolution des problèmes de décontamination et plus généralement de gestion des déchets radioactifs doit également faire un large appel aux connaissances de propriétés en solution.

C'est un fait reconnu en métallurgie que les seules techniques capables de

faire atteindre les normes de pureté qu'imposent certaines applications technologiques sont souvent de type **hydrométallurgique**. A cet égard, le cas des éléments dits des terres rares est significatif : c'est grâce au développement d'une séparation par extraction par solvant, directement inspirée des séparations analytiques, qu'une grande société industrielle française est devenue le premier producteur mondial d'éléments séparés (à taux de pureté élevé) des terres rares, exploités dans des applications spécifiques de haute technologie. La récupération d'éléments mineurs, mais de haute valeur, au cours de traitements pour l'obtention d'éléments majeurs constitue également un objectif que l'on peut atteindre au moyen de méthodes d'extraction par solvant basées sur des processus chimiques exploités pour traiter le cas des séparations à l'échelle analytique.

La chimie des solutions permet également de proposer des voies nouvelles de traitement en solution utilisant des liquides réactifs autres que les solutions aqueuses traditionnelles, allant des solutions réalisées avec des solvants organiques ou inorganiques (oléums, ammoniac et fluorure d'hydrogène liquides, chlorure de thionyle, etc.) aux sels, hydroxydes et oxydes à l'état fondu (donc à des températures élevées par rapport aux liquides précédents), **en y appliquant les mêmes modes de raisonnement que dans les solutions aqueuses**.

Les connaissances et les méthodes de la chimie en solution ont connu aussi une pénétration importante dans le domaine de la fabrication de produits organiques et, tout spécialement, dans celui des biotechnologies pour lesquelles les outils chimiques se ramènent le plus souvent aux méthodes d'isolement des produits utiles (formés par réaction biochimique). On peut citer, comme exemples, la purification et la séparation des aminoacides, de glucides, d'antibiotiques, par l'emploi des résines échangeuses d'ions ou de l'extraction par solvant. Les techniques de séparation chromatographiques préparatives, dérivées dans leurs principes physicochimiques des mêmes techniques analytiques, ont pris un essor considérable, devenant le moyen universel de séparation fine en chimie

organique et bio-organique, sur le plan préparatif comme sur le plan de l'analyse.

De la même manière, on peut évoquer les procédés électrochimiques, dont l'intérêt pour la technologie moderne est de plus en plus fréquemment souligné. De tels procédés possèdent souvent, pour la préparation ou le traitement post-préparatoire de produits ou de matériaux originaux, une efficacité, une souplesse de mise en œuvre, une « propreté » opératoire, supérieures à celles des procédés chimiques. Il ne manque encore, à l'heure actuelle, qu'une « ingénierie » bien adaptée pour que des procédés électrolytiques viennent se substituer en grand nombre à des procédés n'utilisant que des processus chimiques. La mise au point d'un procédé électrolytique, dans sa première phase de l'étude d'un processus réactionnel exploitable, est quant à elle du ressort de l'**électrochimie analytique** : c'est la méthodologie d'analyse des caractéristiques courant-potential des réactions électrochimiques et la connaissance des moyens d'action sur ces dernières qui permettent de définir les conditions précises de réalisation expérimentale d'opérations préparatives ou séparatives par voie électrochimique.

Chimie analytique générale et formation du chimiste

La conclusion à tirer de ces considérations peut être fournie en citant Roland Gauguin, ancien directeur scientifique à la société Rhône-Poulenc : « *La chimie des solutions doit rester enseignée et, pour être efficace, enseignée avec une finalité concrète, dont le domaine analytique, facile à cerner, paraît le support idéal. Elle doit donc subsister à côté des autres spécialités analytiques. Elle doit par ailleurs être traitée avec une largeur de vue suffisante pour que l'analyste puisse voir s'ouvrir à lui un vaste domaine d'intérêt renouvelé et que la mise au point des procédés en profite* » [1].

Les divers problèmes que cette chimie analytique générale peut contribuer à résoudre s'avèrent sans cesse renouvelés, il apparaît continuellement de nouveaux besoins de connaissances

Carrière et travaux scientifiques de Bernard Trémillon

Curriculum vitae

Né en 1930, Bernard Trémillon a fait ses études universitaires à l'ESPCI (École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris), dont il sortit en 1954, et à la faculté des sciences de Paris. Il prépara sa thèse (soutenue en 1959) sous la direction de G. Charlot et ouvrit avec lui, dès cette époque, une longue et fructueuse période de collaboration.

Nommé maître-assistant à la faculté des sciences de Paris en octobre 1960, maître de conférences en octobre 1965 et professeur titulaire en octobre 1970, il fut également professeur à l'ENSCP ou il enseigna l'électrochimie et la chimie analytique jusqu'en 1992, et professeur à l'INSTN (Institut National des Sciences et des Techniques Nucléaires) de Saclay à partir de 1967.

Lorsque le DEA de chimie analytique fut créé, en octobre 1960, sous l'égide à la fois de la faculté des sciences de Paris et de l'INSTN, il seconda G. Charlot, le directeur de cette formation doctorale, jusqu'à la retraite de celui-ci en 1975 et prit sa succession comme directeur de la formation jusqu'en 1995.

À l'ENSCP, il occupa la charge de directeur des études à partir de décembre 1988 et jusqu'à sa nomination comme directeur de l'école en avril 1992.

Au cours de sa carrière, il fut membre de nombreux conseils, comités et commissions scientifiques et techniques, sur le plan national (auprès des ministères de l'Éducation, de la Recherche, de l'Industrie, auprès du CNRS, de la Société Chimique de France...) et sur le plan international (IUPAC). Conseiller scientifique auprès du CEA à partir de 1967, conseil de la Société Rhône-Poulenc pendant quelques années, il collabora scientifiquement avec de nombreuses sociétés industrielles.

Sur le plan des responsabilités de recherche, il créa à l'ENSCP, en octobre 1962, le nouveau laboratoire de chimie analytique de la faculté des sciences de Paris, qui devint, en 1966, l'une des trois parties (les deux autres étant localisées à l'ESPCI) du laboratoire de chimie analytique générale, associé au CNRS (LA 28), dirigé par G. Charlot, avant d'être, en janvier 1974, un laboratoire associé distinct, sous l'intitulé de laboratoire d'électrochimie analytique et appliquée (LA 216). Cette formation associée resta dirigée par B. Trémillon de 1974 à 1984 puis de 1988 à fin 1992.

Travaux de recherche de B. Trémillon et de son laboratoire de l'ENSCP

Les premiers travaux de recherche entrepris par B. Trémillon, ont porté sur les séparations chimiques fines, principalement au moyen des résines échangeuses d'ions. L'un des apports principaux a consisté à mettre en œuvre les complexes en solution pour accentuer les facteurs de séparation. Ces travaux, effectués dès le départ en collaboration avec le CEA, ont débouché sur des études de séparations isotopiques (bore), de séparation de métaux aux propriétés chimiques très voisines (Zr-Hf) et sur des essais de réalisation de colonnes industrielles fonctionnant en continu à contre-courant. Ils ont initié pour B. Trémillon une longue collaboration avec le CEA et lui ont permis de tirer de sa connaissance approfondie des séparations par les résines échangeuses d'ions un ouvrage sur ce thème publié en 1965.

Le deuxième secteur de recherche dans lequel G. Charlot a lancé B. Trémillon, en même temps que dans le secteur précédent, est la chimie des milieux réactionnels non aqueux. Presque au début de leur entreprise dans ce domaine, tous deux ont éprouvé l'envie et le besoin de faire le point et la synthèse des connaissances du moment et de développer à partir de là un système raisonné pour le traitement cohérent de cette chimie. Ce qui les a conduits à la rédaction d'un ouvrage, publié en 1963 (et traduit en plusieurs langues par la suite), ouvrage qui a fait école tant en France qu'à l'étranger.

L'apport essentiel réside dans le développement, sur le plan quantitatif, du traitement des réactions suivant les différentes théories « acide-base » (particulièrement la théorie peu usitée auparavant dite de la « solvoacidité », dont l'application s'est révélée tout spécialement fructueuse dans le cas des milieux formés par les sels fondus) et dans l'établissement des relations traduisant la dépendance des transformations par réactions redox du niveau d'acidité (au sens généralisé) du milieu réactionnel.

C'est à l'utilisation des sels fondus que B. Trémillon a accordé la plus grande attention en raison de l'intérêt industriel considérable que l'emploi de ces liquides suscitait dans des domaines variés : générateurs électrochimiques, stockage d'énergie thermique, traitement

et élaboration de matériaux, effets catalytiques et, principalement, métallurgie extractive - intérêt justifié soit par des besoins technologiques nouveaux, soit par la recherche de procédés économes en énergie. Une partie des recherches de B. Trémillon et de ses collaborateurs relatives à la chimie et à l'électrochimie dans les sels fondus a été notamment orientée vers des processus pouvant servir à la conception de nouveaux procédés de métallurgie extractive, en collaboration avec les sociétés industrielles intéressées (Pechiney, Rhône-Poulenc, Metaleurop).

Le troisième volet des travaux de recherche de B. Trémillon se situe dans le domaine de l'électrochimie, dont il a fait sa principale discipline d'appartenance depuis la création, en janvier 1974, de son unité de recherche associée au CNRS. C'est aussi un domaine abordé dès le début de sa carrière en collaborant avec le professeur Charlot à la rédaction de l'ouvrage « *Les réactions électrochimiques - Les méthodes électrochimiques d'analyse* », paru en 1959 (et traduit également en plusieurs langues). Ce livre, écrit à une époque où les pratiquants de l'électrochimie moderne n'étaient encore qu'assez peu nombreux en France, a nettement contribué au développement de la discipline dans notre pays, en inspirant non seulement une rénovation de son enseignement mais aussi les travaux de nouvelles équipes de recherche dans l'université et dans l'industrie.

La grande majorité des travaux du laboratoire de B. Trémillon relèvent donc du domaine de l'énergie (travaux reliés au captage de l'énergie solaire, au stockage et au transport d'énergie par des sels fondus caloporteurs, par des batteries thermoamorphes, etc.) et de celui des économies d'énergie et de matières premières (travaux portant sur les effets catalytiques et la conception de nouveaux modes de traitement de matières minérales ou organiques). À côté, l'élaboration électrochimique de matériaux pour les technologies modernes (notamment, des semiconducteurs, des alliages métalliques à base de terres rares) a constitué également une voie de recherche fructueuse.

B. Trémillon est l'auteur d'environ 170 mémoires et de 6 livres. Il a dirigé ou codirigé plus de 130 thèses de doctorat.

fondamentales qui suscitent des études analytiques et, par conséquent, alimentent la recherche propre au domaine. Comme ces problèmes surgissent surtout dans les domaines scientifiques ou techniques de la plus grande actualité, la collaboration avec les spécialistes qui y sont confrontés conduit *ipso facto* à évoluer en suivant cette actualité et à un renouvellement fréquent des idées dont profite le contenu de la chimie analytique générale elle-même. A titre d'exemple, je citerai seulement le cas d'activités développées au sein de deux équipes de mon laboratoire. L'association, il y a une vingtaine d'années, de l'une de ces équipes aux recherches (françaises et européennes) effectuées en vue du développement des batteries solaires, a conduit cette équipe (et par suite le laboratoire) à intégrer, dans ses modes d'approche des processus étudiés, les concepts de physique et chimie des solides exploités dans le domaine de la conversion photovoltaïque, ce qui lui a permis par la suite de s'orienter avec succès vers la mise au point de méthodes de traitement et d'élaboration douce et contrôlée (grâce à l'utilisation de solutions et de l'électrochimie) de matériaux non métalliques de haut intérêt technologique comme les semi-conducteurs ternaires ou quaternaires. De même, et très différemment quant au domaine scientifique, une autre équipe du laboratoire s'est trouvée récemment engagée aux côtés de biologistes pour apporter son aide, par sa maîtrise des processus électrochimiques, à la résolution d'un problème fondamental important du domaine biomédical, celui du rôle complexe du monoxyde d'azote dans les processus biologiques.

Ma conviction est que les connaissances de la chimie en solution (dans tout milieu, aqueux comme non aqueux, y compris les milieux fondus) peuvent à tout moment être utiles et même nécessaires dans la résolution de problèmes nouveaux, sur le plan fondamental comme sur celui des applications, dans de nombreux secteurs scientifiques.

Un autre grand intérêt que je trouve également à cette approche est que, s'agissant surtout d'une démarche intellectuelle basée sur des connaissances larges et générales, elle permet de

conserver une vue elle-même générale obligeant à l'ouverture d'esprit permanente. C'est à mes yeux une grande différence avec l'autre volet de la chimie analytique, celui du développement des méthodes d'analyse chimique, qui suit un chemin tout à fait opposé ; ces méthodes devenant si sophistiquées qu'elles exigent aujourd'hui une spécialisation très poussée - en recherche comme souvent dans le domaine technique, on a cessé d'être un chimiste analyste complet, qui sait choisir parmi ses méthodes, on est devenu de façon bien plus restrictive un chromatographe, un spectroscopiste de masse, ou de RMN, etc. -, avec pour conséquence prévisible de renvoyer la chimie analytique dans l'isolement, par rapport aux autres disciplines de la chimie, qu'elle a connu avant que Gaston Charlot l'en fasse sortir par sa conception généraliste.

Transmettre une formation

Le point de vue que je viens d'exprimer est celui selon lequel ont été construits nos enseignements de chimie analytique, à la conception desquels j'ai personnellement constamment accordé la plus grande place dans mes activités professionnelles (en vertu du principe qu'enseignement et recherche sont pour un enseignant universitaire totalement indissociables). La **transmission d'une formation** a toujours été ma préoccupation majeure et ma principale motivation scientifique. C'est ce même intérêt pour la transmission de formation (et pas seulement de connaissances) qui m'a aussi poussé à la rédaction d'un certain nombre de livres - un virus communiqué par mon maître Gaston Charlot, avec qui j'ai collaboré à mes débuts pour la rédaction de deux ouvrages.

C'est grâce à l'existence, depuis 38 ans, du **DEA de chimie analytique** - placé actuellement sous l'égide de cinq établissements universitaires parisiens : l'UPMC, l'INSTN, l'ENSCP, l'ESPCI et l'ECP -, DEA que j'ai dirigé, après le professeur Charlot, de 1975 à 1995 (et après avoir secondé celui-ci depuis la création en 1960) que cette conception de la chimie analytique a pu recevoir toute son ampleur dans un programme d'enseignement

approfondi. Nous y avons constamment associé l'enseignement de la chimie analytique « générale » précédemment définie - l'aspect le plus formateur d'esprit pour un futur ingénieur - à celui des grandes méthodes instrumentales utilisées dans le domaine de l'analyse chimique (axé essentiellement sur les fondements de ces méthodes et sur leurs principes d'exploitation). De la sorte, nous pensons avoir formé et continuer de former de véritables **ingénieurs en chimie analytique**, capables aussi bien de s'intégrer à un service d'analyse chimique, c'est-à-dire de devenir chimistes analystes (en acquérant éventuellement la spécialisation **technique** plus poussée nécessitée par la méthodologie dominante du service), que d'intervenir efficacement dans la mise au point de procédés chimiques ou électrochimiques.

Pour l'équipe d'enseignants qui se consacrent à cette formation aujourd'hui très renommée (attirant de nombreux étudiants de province et de l'étranger), c'est un grand sujet de satisfaction et de confortement que de constater que les emplois trouvés par les étudiants à la sortie des enseignements relèvent très majoritairement de leur formation de chimie analytique générale plutôt que de leur connaissance des méthodes d'analyse.

C'est sur cette orientation particulière de la chimie analytique « générale » que j'ai centré tout au long de ma carrière les activités scientifiques de mon laboratoire de l'ENSCP (en s'écartant donc de la voie traditionnelle de la chimie analytique consacrée au développement des méthodes d'analyse chimique), en y trouvant la motivation des très nombreux problèmes industriels que l'apport de nos modes d'approche et de nos connaissances fondamentales acquises par les études analytiques a pu contribuer à résoudre.

Pourquoi avoir conservé le cadre général de la chimie (et l'électrochimie) analytique pour y développer ces activités, en dépit de l'ambiguïté de ce qualificatif qui suscite fréquemment une confusion sur le contenu du domaine en question ? La raison en est d'abord historique, ainsi que je viens de le souligner, mais aussi **épistémologique** en conservant au mot **analytique** son sens logique premier : dont la démonstration

procède par analyse, opération intellectuelle consistant à remonter d'une proposition à d'autres propositions reconnues pour vraies d'où l'on puisse ensuite la déduire [cf dictionnaire Robert]. La raison profonde est aussi la **volonté d'affirmer une démarche particulière dans le traitement des problèmes chimiques** qui peuvent recevoir une réponse par nos moyens, démarche reposant sur une **combinaison systématique des outils de la chimie en solution, à partir de l'analyse**

des réactions permettant une prévision quantitative des effets de celles-ci.

Référence

- [1] De la chimie analytique aux procédés industriels, *L'Actualité Chimique*, sept. 1983, p. 11-16.

Principaux ouvrages de B. Trémillon

- Charlot G., Badoz-Lambling J., Trémillon B., *Les réactions électrochimiques - Méthodes électrochimiques d'analyse*, Masson, Paris, 1959 ; traduction anglaise, 1962 ; espagnole, 1969.
- Charlot G., Trémillon B., *Les réactions chi-*

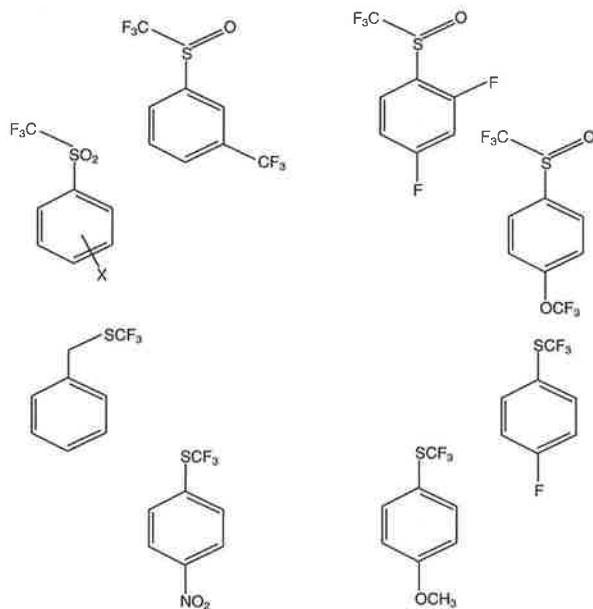
miques dans les solvants et les sels fondus, Gauthier-Villars, Paris, 1963 ; traduction anglaise, 1969 ; polonaise, 1968 ; japonaise, 1975.

- Trémillon B., *La chimie en solvants non aqueux*, collection SUP, Presses Universitaires de France, Paris, 1971 ; traduction anglaise, 1971 ; espagnole, 1973.

- Trémillon B., *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Gauthiers-Villars, Paris, 1965 ; traduction polonaise, 1970.

- Trémillon B., *Électrochimie analytique et réactions en solution*, tome 1 : *Réactions en solution*, Masson, Paris, 1993 ; traduction anglaise, 1997 ; tome 2 : *Réactions et méthodes électrochimiques*, Masson, Paris, 1993.

RHODIA ORGANIQUE FINE PROPOSE UNE NOUVELLE FAMILLE DE PRODUITS



EXEMPLES DE MOLECULES :

- TRIFLUOROMETHYL SULFURES
- TRIFLUOROMETHYL SULFOXYDES
- TRIFLUOROMETHYL SULFONES

RHODIA ORGANIQUE FINE
LEADER DANS LES INTERMEDIARES ORGANOFLOURES

Sels et oxydes fondus

Paul Claes* professeur à l'UCL

Summary : *Molten salts and fused oxides*

The ways of analysing solution chemistry in molecular solvents are extended to ionic liquids at high temperatures. The basic principles of oxidoreduction reactions may be applied to high temperature systems without any change. The concepts of ionotropy and of solvoacidity may be extended to ionic solvents if the autodissociation of the polyatomic ion of the melt is considered in place of that of the molecular solvent. Because of the high viscosity of molten oxides, the kinetics of the diffusion of gaseous reactants has to be taken into account.

Mots clés : *Sels fondus, oxydes fondus, acidobasicité, oxydoréduction, chimie des solutions.*

Key-words : *Molten salts, fused oxides, acidobasicity, oxidoreduction, solution chemistry.*

De nombreuses opérations de la chimie ne peuvent être menées en solution aqueuse ou dans les solvants moléculaires habituels en raison soit des températures qu'elles exigent, soit des conditions extrêmes d'oxydoréduction ou d'acidobasicité imposées. Dans ces cas, le recours à des milieux ignés, sels, hydroxydes ou oxydes fondus est courant. La plupart des procédés mettent en jeu des liquides ioniques ou bien font appel à une chimie relativement rudimentaire, et ont été mis au point de manière empirique (extraction électrolytique des métaux alcalins), ou bien se déroulent de manière satisfaisante à l'air et sans mise au point de conditions particulières (procédé Harris de raffinage du plomb).

Lorsque l'empirisme pur n'est plus satisfaisant, le recours à une chimie plus raisonnée s'avère indispensable. Le procédé Héroult-Hall d'extraction de l'aluminium par électrolyse d'oxyde d'aluminium dissous dans la cryolithe fondue existe depuis une centaine d'années mais reste perfectible comme le montrent les nombreuses recherches fondamentales et technologiques entreprises autour de ce procédé. Dans d'autres cas, la situation est plus critique, certains procédés étant toujours à l'étude en attendant d'être rendus suffisamment performants pour être commercialisés (cas des piles à combustibles aux carbonates fondus, MCFC).

L'optimisation des propriétés de la phase fondue peut être recherchée par la mise en œuvre des raisonnements de la chimie des solutions qui constitue une des bases de la chimie analytique moderne. Cette démarche demande d'abord l'extension aux liquides ioniques des théories développées dans le cadre des solutions faisant appel aux solvants molé-

culaires. Les calculs visant à appliquer ces théories à des cas pratiques font appel à des constantes (constantes d'acidité, d'autosolvolyse, potentiels standard...) dont on ne dispose pas lorsqu'on se trouve confronté à un milieu nouveau. Il faut alors pallier cette déficience soit par la mesure de ces propriétés, soit par leur évaluation a priori.

Le but de ce mémoire est de montrer comment les théories de la chimie analytique peuvent être exportées vers les milieux ionisés et de décrire les outils expérimentaux et théoriques qui donnent accès aux constantes indispensables à l'exploitation de ces théories.

Sels et hydroxydes fondus

Oxydoréduction

La définition de la réaction d'oxydoréduction ne donne lieu à aucune ambiguïté : il s'agit d'un transfert d'électrons d'un réducteur vers un oxydant en absence ou en présence de solvant et, dans ce dernier cas, quel que soit le solvant envisagé. La description des propriétés et la prévision des réactions fait appel de manière très classique aux potentiels de réduction des couples redox mis en jeu.

Les problèmes qui peuvent se poser sont liés aux températures élevées imposées par certains liquides ioniques ; ils concernent essentiellement le choix des états standard et les conventions utilisées dans la définition des échelles de potentiel.

En revanche, ces températures élevées lèvent les contraintes cinétiques nombreuses observées à température de laboratoire dans le cas des réactions d'oxydoréduction et rendent donc les prévisions théoriques plus fiables.

Aux températures voisines de 300 K, les réactions redox des solvants sont généralement très lentes, ce qui permet, dans de nombreux cas, de les assimiler à des milieux inertes. Des températures plus élevées entraînent par contre

Exposé présenté à la Journée scientifique du 24 septembre 1998 à l'ENSCP, organisée en l'honneur de B. Trémillon.

* Université Catholique de Louvain, Laboratoire de chimie inorganique et analytique, place Louis Pasteur, 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.
Tél. : +32 (0) 47 28 10. Fax : +32 (0) 47 23 30.
E-mail : claes@inan.ucl.ac.be

la participation du solvant aux équilibres redox, ce qui a comme conséquence de délimiter, de manière beaucoup plus contraignante que dans les solvants moléculaires, un domaine de potentiels redox accessible aux espèces dissoutes.

De même, le système redox de l'oxygène $O_2/O(-II)$ qui est souvent lent, voire inactif, dans les milieux moléculaires s'avère rapide à haute température et impose à la solution un niveau redox caractéristique de la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère gazeuse avec laquelle cette solution se trouve en équilibre.

Acidobasicité

Le proton n'est que rarement stabilisé dans les milieux ionisés à haute température ; l'application de la théorie de Brønsted n'y est que peu courante. Le cas des hydroxydes fondus et celui des sels acides stables à l'état liquide constituent cependant des exceptions à cette règle.

Ionotropie

La théorie acidobasique la plus générale, qui se prête le plus facilement aux raisonnements analytiques et qui s'exporte le mieux vers les liquides ioniques, est celle de l'ionotropie [1]. Selon cette théorie, un acide est un donneur de particule positive (cation) ou un accepteur de particule négative (anion). A l'inverse, une base est un donneur de particule négative ou un accepteur de particule positive. On définit ainsi des systèmes acide-base constitués d'un donneur et d'un accepteur d'un ion particulier : dans le cadre de la chlorotropie, la base et l'acide sont respectivement le donneur et l'accepteur d'ion chlorure alors que la réaction acide-base consiste en un transfert d'ion chlorure d'une base à un acide. La théorie de Brønsted apparaît ainsi comme un cas particulier d'ionotropie, celui de la prototropie.

Solvoacidité

L'application de l'ionotropie au cas des solvants qui subissent une autosolvolyse par transfert d'un ion caractéristique de ce solvant fait l'objet de la solvoacidité. Cette théorie permet d'étendre à tout solvant subissant l'autosolvolyse des schémas de raisonnement identiques à ceux développés à partir de la théorie de Brønsted dans le cas des solvants amphiprotiques. Ceci est illustré au *tableau I* par la comparaison de l'eau et de l'oxychlorure de phosphore.

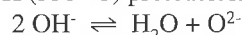
Tableau I - Solvoacidité dans l'eau et dans l'oxychlorure de phosphore.

	Protoacidité (Brønsted)	Chloroacidité
Autosolvolyse	$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	$OPCl_3 \rightleftharpoons OPCl_2^+ + Cl^-_{solv.}$
Constante d'autosolvolyse (pKd)	14	19 [2]
Fonction d'acidité	$pH = -\log [H_3O^+]$	$pCl^- = -\log [Cl^-_{solv.}]$
Échelle d'acidité croissante	0 - 14	19 - 0
Acide le plus fort	H_3O^+	$OPCl_2^+$
Base la plus forte	OH^-	$Cl^-_{solv.}$

Application aux sels fondus

L'extension de cette théorie aux liquides ioniques pose une difficulté puisque la dissociation des ionophores dont ils dérivent est pratiquement complète ; ces phases peuvent être considérées comme des mélanges d'ions positifs et négatifs libres. Si l'un des ions constitutifs est polyatomique (généralement l'anion), celui-ci subit une dissociation avec libération d'un anion monoatomique qui se trouve solvaté par le milieu. Le phénomène est équilibré et la concentration de cet anion monoatomique dans la solution exerce sur les propriétés de celle-ci des effets analogues à ceux qu'impose la concentration des protons solvatés sur les propriétés des solutions dans les solvants moléculaires amphiprotiques. La théorie de la solvoacidité peut ainsi être aisément étendue à ce type de liquide en assimilant l'autodissociation de l'anion à l'autosolvolyse du solvant considérant ainsi le constituant cationique du liquide comme un « spectateur inerte ». Ceci n'est pas exact puisque l'ionisation de l'anion est d'autant plus intense que la densité superficielle de charge du cation est plus grande. Cet effet est, cependant, caractéristique de la nature du cation et de l'anion et reste donc constant pour un solvant donné. Ceci est illustré ci-dessous par quelques exemples :

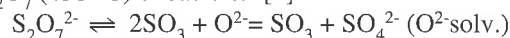
- NaOH (350 °C) protoacidité [3]



$$K_d = m(H_2O) \cdot m(O^{2-}) \quad pK_d = 8,7$$

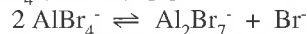
m représente une molalité

- $K_2S_2O_7$ (430 °C) oxoacidité [4]



$$K_d = m(SO_4^{2-}) \cdot m(SO_3) \quad pK_d = 4,3$$

- $KAlBr_4$ (240 °C) [5]



$$K_d = m(Al_2Br_7^-) \cdot m(Br^-) \quad pK_d = 4,15$$

Évaluation expérimentale des constantes

Comme cela a été précisé dans l'introduction, l'utilisation de la chimie des solutions dans le but de prévoir ou d'ajuster les propriétés d'un système fait nécessairement appel à des constantes qui, de manière générale, ne sont pas disponibles dans le cas des liquides ioniques. Les températures élevées auxquelles ces systèmes doivent être maintenus et leur agressivité chimique rendent leur étude expérimentale difficile et limite pratiquement les techniques d'analyse à l'électrochimie. Le platine est en effet inerte dans la plupart des solvants ionisés et convient parfaitement comme matériau d'électrodes.

Les sels fondus sont des liquides ioniques. Ils sont donc naturellement conducteurs et se prêtent bien à l'expérimentation électrochimique. Les diverses techniques peuvent être pratiquées sans addition d'électrolyte support et donnent donc des informations sur le solvant ou sur la solution non modifiés alors que, dans les solvants moléculaires, l'électrolyte porteur induit nécessairement des modifications des propriétés du milieu lui-même, voire des espèces qui y sont dissoutes.

Les techniques voltampérométriques permettent de mesurer le domaine de stabilité du solvant vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction. L'étendue de ce domaine est une évaluation

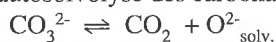
tion de la différence entre les potentiels standard des couples redox mis en jeu dans la décomposition du solvant respectivement en oxydation et en réduction. Elles donnent accès aux potentiels de réaction des solutés et fournissent ainsi, en bonne approximation, les potentiels standard de réduction des couples concernés. De plus, elles peuvent toujours être utilisées dans des démarches classiques de dosage de solutés.

La potentiométrie trouve également une place de choix dans l'arsenal des moyens d'investigation des liquides ioniques. L'utilisation de cette technique implique bien entendu l'accès à une électrode de référence fiable, ce qui peut poser problème pour certains milieux. Dans la mesure où l'on dispose d'une électrode sensible à la concentration de la particule transférée caractéristique du solvant, le titrage de l'acide conjugué du solvant par la base conjuguée de celui-ci donne accès à la constante d'autosolvolyse. Un exemple remarquable d'une telle électrode est celui de l'électrode à membrane de zircon stabilisée qui est sélective au transport d'ions oxyde ; son potentiel est indicatif de la concentration en ions O^{2-} . Elle permet donc, en principe, la détermination des constantes d'autosolvolyse des solvants oxoacidobasiques. Cette électrode, dont l'utilisation dans les sels fondus a été initiée par B. Trémillon et ses collaborateurs, joue dans ces milieux le même rôle que l'électrode de verre dans les solvants amphiprotiques [6]. Indépendamment de la détermination des constantes d'autoprotolyse, la potentiométrie peut encore être exploitée dans la mesure du niveau redox d'une phase si l'on fait appel à une électrode inerte ou dans la détermination de la concentration d'un soluté si l'on dispose d'une électrode spécifique à celui-ci.

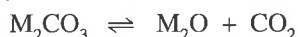
Évaluation théorique des constantes

L'exploitation des données thermodynamiques, lorsqu'elles sont disponibles, offre également des moyens d'évaluation de constantes indispensables à l'application des méthodes de la chimie analytique. Ceci est illustré par l'application de ces calculs au cas des carbonates fondus.

La réaction d'autosolvolyse des carbonates s'écrit :



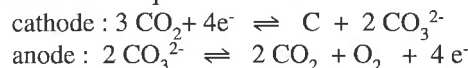
Sous forme moléculaire, elle devient, dans le cas des carbonates alcalins :



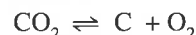
Les enthalpies libres standard de formation des produits et réactifs de cette réaction étant accessibles dans les tables de données thermodynamiques, on peut calculer sa constante d'équilibre que l'on peut assimiler, en négligeant les coefficients d'activité, à la constante d'autosolvolyse exprimée en fractions molaires (M_2CO_3 et M_2O) et en pression partielle (CO_2). Il est intéressant de remarquer que cette démarche rend compte de l'influence du cation sur l'autodissociation.

Du point de vue de l'oxydoréduction, l'évaluation de la différence entre les potentiels standard des couples redox mis en jeu dans l'oxydation du solvant, d'une part, et dans sa réduction, d'autre part, peut se faire sur la base des enthalpies libres standard de formation des produits de l'oxydation et de la réduction du sel fondu utilisé comme

solvant. Dans le cas de la réduction et de l'oxydation des carbonates fondus, dans l'hypothèse de la production respectivement de carbone et d'oxygène, les réactions limitant la fenêtre électrochimique en milieu acide seraient :



La réaction globale s'écrit



L'enthalpie libre standard de cette réaction est directement liée à la différence des potentiels standard des deux couples redox mis en jeu :

$$\Delta G^0 = nF\Delta E^0 = -nF(E^0_{O_2, CO_2/CO_3^{2-}} - E^0_{CO_2/C})$$

Le choix d'un couple oxydoréducteur de référence, par exemple le couple oxygène, dioxyde de carbone/carbonate dans le cas des carbonates fondus permet alors l'établissement d'une échelle de potentiels redox.

Diagrammes potentiel-acidité

Une synthèse de ces résultats peut être réalisée en faisant appel à des diagrammes potentiel-acidité qui mettent en graphique la valeur des potentiels de réduction des systèmes oxydoréducteurs du solvant par rapport à la fonction d'acidité. On obtient alors le polygone de stabilité du solvant qui présente l'ensemble des valeurs des propriétés accessibles dans le solvant considéré. Un exemple de tel diagramme est exposé à la figure 1 [7]. Les domaines de stabilité d'espèces présentes dans le milieu peuvent être inscrits à l'intérieur de ce polygone ; un diagramme de ce type, illustré à la figure 2 [8], décrit de manière synthétique les propriétés d'un système soluté-solvant donné.

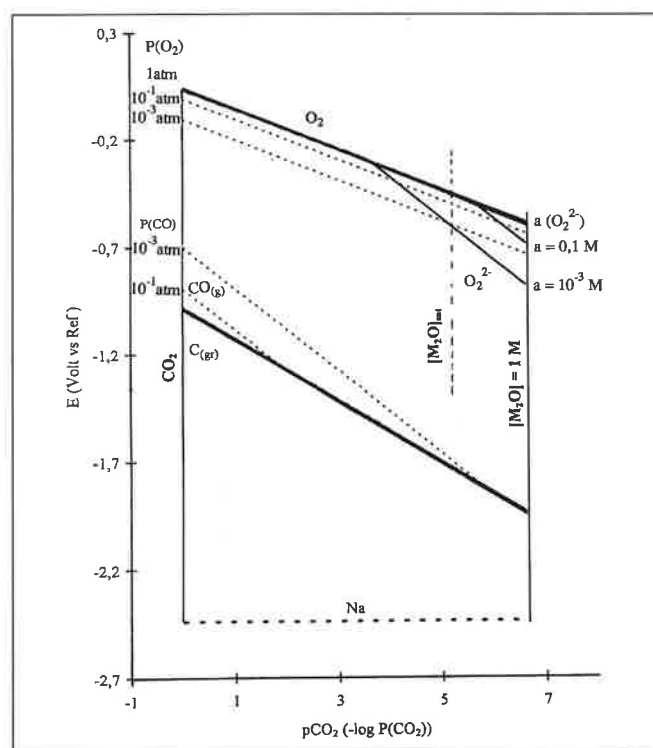


Figure 1 - Domaine de stabilité électrochimique de l'eutectique (Li, Na)₂CO₃ à 700 °C sous différentes conditions opératoires.

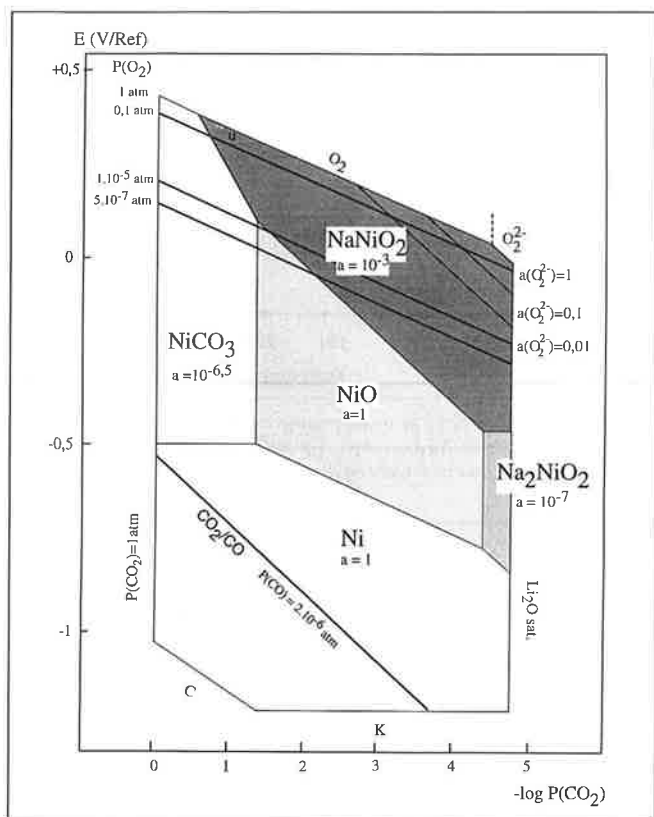
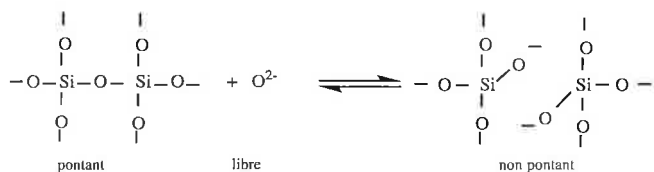


Figure 2 - Diagramme potentiel-acidité du nickel dans l'eutectique $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ fondu à $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Oxydes fondus

Oxydoréduction et acidobasicité

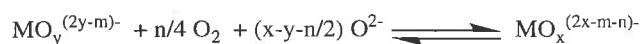
Les oxydes fondus formant des verres ne se distinguent pas fondamentalement des oxosels fondus ; comme eux, ils résultent de la réaction d'un oxyde acide avec un oxyde basique. Une différence essentielle résulte du fait que l'oxyde acide se caractérise par une structure macromoléculaire due à l'existence de ponts d'oxygène entre les atomes du non-métal constitutif. Le dioxyde de silicium, par exemple, se caractérise par un réseau tridimensionnel infini. D'autre part, l'addition de l'oxyde basique conduit à une insertion d'ions oxyde dans le réseau. Ceci résulte en l'ouverture de ponts d'oxygène et en la substitution d'un atome d'oxygène pontant par deux atomes d'oxygène non pontants :



La poursuite de ce processus conduirait à l'ouverture progressive de tous les ponts d'oxygène et au passage progressif de la silice à l'orthosilicate. L'addition de cet oxyde basique (modificateur de réseau) à une fonte de composition définie conduit ainsi à la formation d'un autre composé. Modifier la concentration des ions oxyde dans une fonte de

structure donnée est impossible : le système évolue d'un composé pur à l'autre par une suite continue de composés de structures voisines. La réaction présentée ci-dessus est l'inverse de la réaction d'autosolvolyse invoquée dans le cas des oxosels. A la différence de celle-ci, le réactif et le produit de cette réaction sont tous deux à la fois donneur et accepteur d'ion oxyde. L'utilisation de la fonction d'acidité $p\text{O}^{2-}$ est dénuée de sens dans le cas des fontes d'oxydes. Il est cependant évident que le milieu est d'autant plus basique que la teneur en oxyde modificateur est élevée.

D'autre part, les éléments multivalents sont généralement dissous dans les oxydes fondus sous la forme d'oxoanions dont la coordination dépend de leur nombre d'oxydation. L'équilibre entre un élément dissous à deux étages d'oxydation différents et le couple redox de l'oxygène est décrit par la réaction suivante :



De la constante d'équilibre (K) de cette réaction, on tire l'expression suivante pour le rapport (R) de la concentration de la forme oxydée d'un soluté multivalent à celle de sa forme réduite :

$$R = \frac{[\text{MO}_x^{(2x-m-n)^-}]}{[\text{MO}_y^{(2y-m)^-}]} = K[\text{P}(\text{O}_2)]^{n/4} \cdot [\text{a}(\text{O}^{2-})]^{(x-y-n/2)}$$

Cette expression exprime la dépendance du rapport R, qui peut être évalué par voltampérométrie, vis-à-vis de la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère gazeuse avec laquelle la fonte est en contact et vis-à-vis de la basicité (composition) du milieu. Cette équation n'est valable que dans l'hypothèse où l'équilibre de partage de l'oxygène entre le liquide ionique et la phase gazeuse se trouve réalisé. Cette relation, qui matérialise l'extrapolation de la chimie des solutions aux fontes d'oxydes à haute température, a été vérifiée expérimentalement par la mise en évidence de l'effet de la pression sur la valeur de R de l'antimoine et du chrome dans le cas du tétraborate fondu et par celle de l'influence de la basicité du milieu dans le cas de silicates de sodium de compositions variables. Les figures 3 [9] et 4 [10] illustrent ces résultats. Les dépendances linéaires de $\log R$ vis-à-vis de $\log P(\text{O}_2)$ et $\log a(\text{Na}_2\text{O})$ respectivement sont en parfait accord avec l'expression théorique. Dans le cas de l'effet de la pression partielle de l'oxygène, les pentes des

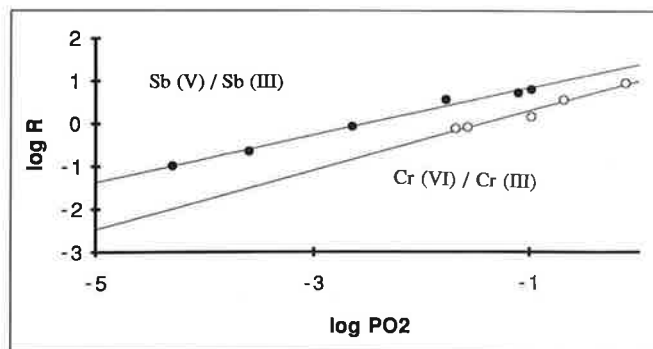


Figure 3 - Influence de la pression partielle de l'oxygène sur les rapports R de l'antimoine et du chrome dans le tétraborate de sodium fondu à $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$.

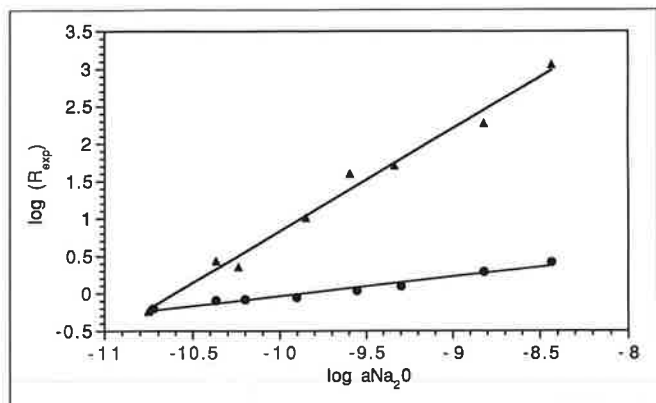


Figure 4 - Influence de la basicité sur les rapports R de l'antimoine et du chrome dans les silicates de sodium fondus à 1 000 °C.

droites expérimentales sont très proches des valeurs théoriques $n/4$ (0,5 dans le cas de l'antimoine et 0,75 dans celui du chrome).

Effets de la viscosité

Les sels fondus ont des viscosités qui sont comparables à celles des solutions aqueuses ; ils peuvent être agités sans difficultés et l'équilibre de partage des constituants gazeux entre les phases liquide et gazeuse est généralement atteint. Les fontes d'oxydes présentent des viscosités de l'ordre de quelques milliers de poises et la diffusion des solutés y est très lente. Les équilibres redox qui s'établissent à l'intervention de l'oxygène sont fortement ralentis ; lorsque de l'oxygène se forme à l'intérieur des fontes, il peut être transféré vers la phase gazeuse sous forme de bulles. Le transfert inverse, du gaz vers la fonte, ne peut se faire que par diffusion ; l'établissement de l'équilibre demande alors des délais considérables et les prévisions établies en tenant compte des pressions partielles de l'oxygène en phase gazeuse ne peuvent se réaliser à l'échelle de temps de l'expérience.

Cet effet de la diffusion a été illustré à l'occasion de travaux récents [12] dont les résultats sont brièvement décrits ci-dessous. Une fonte de composition $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,2 \text{SiO}_2 \cdot 1,2 \text{B}_2\text{O}_3$ et contenant de l'oxyde d'antimoine (V) en pourcentages pondéraux variables compris entre 0,2 et 3 % est maintenue à 1 200 °C pendant 7 heures de manière à atteindre l'équilibre redox. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à 950 °C à une vitesse de 6,25 °C par minute. Dès que la température inférieure est atteinte, le rapport $[\text{Sb(V)}]/[\text{Sb(III)}]$ est mesuré par voltampérométrie et la pression interne de l'oxygène par potentiométrie. Cette pression est celle qui assurerait la concentration d'oxygène au sein de la fonte à la température de 950 °C dans l'hypothèse de l'établissement de l'équilibre de partage entre les phases.

La figure 5 présente l'évolution de la pression interne de l'oxygène au cours du refroidissement.

Les figures 6 et 7 illustrent la dépendance de R et de $P(\text{O}_2)$ en fonction du pourcentage pondéral de Sb_2O_5 introduit dans l'échantillon.

Ces deux derniers graphiques montrent clairement que l'équilibre redox entre le couple de l'antimoine et celui de l'oxygène n'est pas réalisé à 950 °C. La pression partielle de

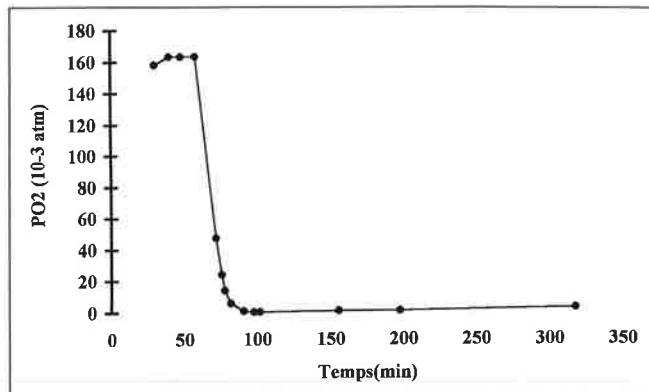


Figure 5 - Évolution de la pression interne en oxygène au cours du refroidissement d'une fonte $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,2 \text{SiO}_2 \cdot 1,2 \text{B}_2\text{O}_3$ contenant 0,5 % en masse d'antimoine (V) et préalablement équilibrée à l'air à 1 200 °C.

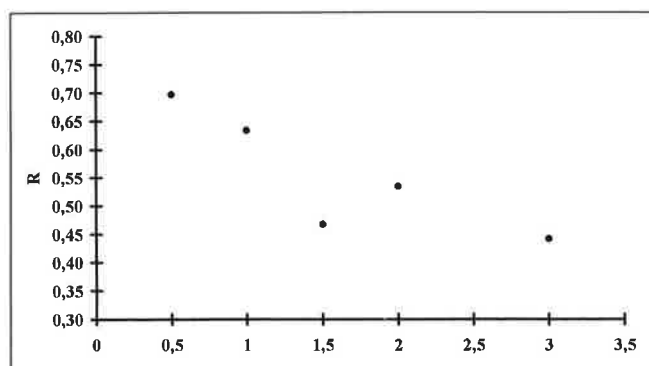


Figure 6 - Influence du % massique d'antimoine (V) sur le rapport R de l'antimoine après refroidissement à 950 °C d'une fonte de borosilicate préalablement équilibrée à l'air à 1 200 °C.

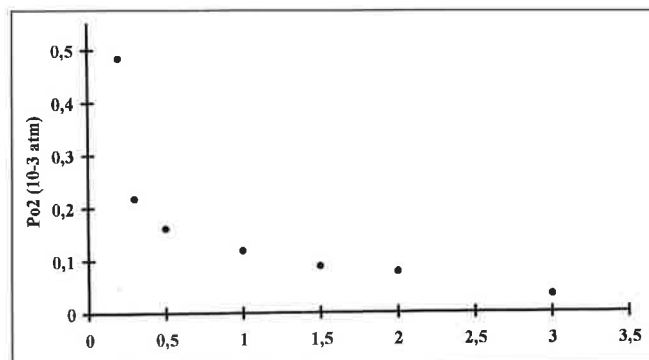
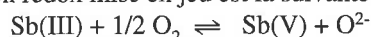


Figure 7 - Influence du % massique d'antimoine (V) sur la pression interne en oxygène après refroidissement à 950 °C d'une fonte de borosilicate préalablement équilibrée à l'air à 1 200 °C.

l'oxygène dans la phase gazeuse étant de 0,21 atm et la composition de la fonte étant identique pour chacun des essais, le rapport R devrait en effet être indépendant de la quantité d'antimoine introduite.

Les valeurs numériques de R et de $P(\text{O}_2)$, rassemblées au tableau II confirment ces observations.

La réaction redox mise en jeu est la suivante :



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\text{Sb(V)}]}{[\text{Sb(III)}] [\text{P}(\text{O}_2)]^{1/2}} = \frac{R}{[\text{P}(\text{O}_2)]^{1/2}}$$

Tableau II - R(Sb) et P(O₂) mesurés à 950 °C en fonction du pourcentage pondéral d'antimoine.

% Sb (V)	R	P(O ₂) (atm.)	K
0,2		4,84 . 10 ⁻⁴	
0,3		2,18 . 10 ⁻⁴	
0,5	0,70	1,61 . 10 ⁻⁴	55
1	0,63	1,19 . 10 ⁻⁴	58
1,5	0,47	8,7 . 10 ⁻⁵	50
2	0,54	7,8 . 10 ⁻⁵	61
3	0,44	3,4 . 10 ⁻⁵	76

Les valeurs de K calculées à l'aide des résultats expérimentaux sont rassemblées dans la dernière colonne du *tableau II*. Ces valeurs peuvent en bonne approximation être considérées comme constantes. Tout se passe donc comme si la fonte se comporte comme un système fermé en raison de la lenteur de la diffusion de l'oxygène dans la phase liquide. L'équilibre entre les deux couples redox à l'intérieur de la fonte est réalisé en dépit de la rupture de l'équilibre de partage de l'oxygène entre les phases gazeuse et liquide.

La compréhension et la prévision des propriétés n'est possible dans ce cas que si, en plus de la thermodynamique des réactions, il est tenu compte de la cinétique de transfert des espèces réactives de la phase gazeuse à la phase liquide.

Conclusions

Les considérations développées dans ce mémoire convergent vers trois évidences :

1. Les propriétés des sels et des oxydes fondus sont correctement décrites par la physicochimie des solutions.

2. L'électrochimie est un outil bien adapté à l'étude des milieux ioniques.

3. Les températures élevées auxquelles les liquides ioniques doivent être maintenus rendent les évaluations thermodynamiques particulièrement pertinentes.

En développant une stratégie d'interprétation et de prévision des propriétés des liquides ioniques basées sur ces trois points, B. Trémillon et ses collaborateurs ont mis à la disposition des utilisateurs de sels et d'oxydes fondus des outils rigoureux et originaux donnant accès à la chimie de ces milieux. Ces outils, qui restent sous-utilisés, constituent un passage obligé vers une utilisation raisonnée des liquides ioniques.

Dans le cas des oxydes fondus, dont la viscosité est particulièrement élevée, il y a lieu de tenir compte, en outre, de la cinétique de diffusion de l'oxygène.

Références

- [1] Gutman V., Lindqvist I., *Z. physik. Chem.*, **1954**, 203, p. 250.
- [2] Devynck J., *Annales de chimie*, **1972**, 7, p. 321.
- [3] Trémillon B., Doisneau R.G., *J. Chim. Phys.*, **1974**, p. 1379.
- [4] Durand A., Picard G., Vedel J., *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, 70, p. 55.
- [5] Trémillon B., Duchange J.P., *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, 44, p. 395.
- [6] Trémillon B., Picard G., *Proc. 1st Intern. Symp. on Molten Salt Chem. and Techn.*, Kyoto, **1983**, p. 93.
- [7] Thèse de doctorat de D. Moyaux (UCL, Louvain-la-Neuve), **1998**.
- [8] Thèse de doctorat de B. Malinowska (ENSCP, Paris), **1996**.
- [9] Claes P., Bacanamwo Z., Glibert J., *J. Appl. Electrochem.*, **1992**, 22, p. 293.
- [10] Tilquin J.-Y., Duveiller P., Glibert J., Claes P., *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 211, p. 95.
- [11] Neudorf D.A., Elliott J.F., *Metal. Trans.*, **1980**, B11, p. 607.
- [12] Mémoire de licence de E. Decelle (UCL, Louvain-la-Neuve), **1998**.

SANOFI CHIMIE

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

Traitement chimique du combustible nucléaire usé

Charles Madic* directeur de recherche, professeur à l'INSTN

Summary : *Processing of the nuclear spent fuels*

Recycling of nuclear spent fuels aiming to prepare MOx (mixed oxide (U,Pu)O₂) fuels became since a few years a mature industry in France and in the world. This recycling requires chemical processing of the spent fuels in view of the separation of plutonium and uranium, valuable for their potential energy content, from the nuclear wastes i.e. fission products and minor actinides (neptunium, americium and curium). The chemical process employed world wide for nuclear fuel reprocessing is the so-called PUREX process based on hydrometallurgical operations. After dissolution of the spent fuel with a concentrated nitric acid solution, the required separations are performed by liquid-liquid extraction using an organic solvent made of a mixture of tri-n-butylphosphate diluted in aliphatic hydrocarbons. To master the implementation of these complex industrial operations, which involve redox, acido-basic, complexation and immiscible phase distribution reactions, the concepts of the analytical chemistry of solutions, for which professor Bernard Trémillon became famous, were found highly successful. The dissolution of nuclear spent fuels and the separations by liquid-liquid extraction will be presented in this article as examples. Analytical chemistry of solutions is also used today as a conceptual framework for the design of complementary separation methods of nuclear wastes, as in the case of neptunium, within the 30 December 1991 French law.

Mots clés : *Retraitement, combustibles nucléaires, extraction liquide-liquide, procédé PUREX, déchets nucléaires.*

Key-words : *Reprocessing, nuclear fuels, liquid-liquid extraction, PUREX process, nuclear wastes.*

Le recyclage du combustible nucléaire usé est, depuis plusieurs années déjà, une réalité industrielle majeure [1,2]. Ainsi, depuis 1995, chaque année aux usines de Cogéma/La Hague, environ 1 600 à 1 700 tonnes de combustibles nucléaires usés, en provenance de réacteurs électrogènes français et étrangers, sont retraitées et le plutonium ainsi séparé peut être utilisé pour la fabrication de combustibles MOx utilisables dans un nombre croissant de centrales nucléaires. Cette activité industrielle de Cogéma a ainsi généré un chiffre d'affaires de 14 milliards de francs pour l'année 1997 (pour les activités de transport et de retraitement des combustibles nucléaires usés).

En fait, l'objectif de cette activité est double :

- elle permet de **recycler la matière noble** à forte potentialité énergétique, constituée par l'uranium et le plutonium contenus dans ces combustibles usés, en vue de la fabrication de nouveaux combustibles. Ceci se traduit par une économie de matière première, l'uranium naturel, et une minimisation de l'inventaire de plutonium (matière dangereuse et sensible quant aux risques de prolifération) généré par l'activité de production d'énergie électrique d'origine nucléaire,
- elle permet de **conditionner les déchets nucléaires**, constitués de produits de fission (PF) et de produits d'acti-

vation, et de certains éléments transuraniens, tels le neptunium (Np), l'américium (Am) et le curium (Cm), encore appelés actinides mineurs. Ceci conduit au confinement garanti de ces substances radioactives et à un volume de déchets conditionnés près de cinq fois plus faible que serait celui correspondant au combustible irradié conditionné dans le même objectif pour une même quantité d'énergie électrique fournie aux consommateurs.

Le procédé chimique retenu dans toutes les usines de retraitement dans le monde est basé sur des techniques unitaires hydrométallurgiques, tout du moins pour ce qui concerne le « cœur » des opérations industrielles, c'est-à-dire celles visant principalement à séparer le mélange complexe de matières des combustibles nucléaires en trois flux : l'uranium, le plutonium et les déchets. Ainsi, c'est le procédé PUREX (Plutonium, Uranium Refining by EXtraction) qui s'est imposé partout. Ce procédé emploie principalement l'opération unitaire d'extraction liquide-liquide.

Les objectifs retenus pour le présent article sont les suivants :

- montrer l'importance de la chimie analytique des solutions, où s'est illustré le professeur Bernard Trémillon, pour la mise en œuvre des opérations industrielles du procédé PUREX,
- montrer que la chimie analytique des solutions, associées à d'autres approches chimiques, est encore aujourd'hui au cœur des recherches en cours pour définir de nouveaux modes de gestion des combustibles nucléaires usés et des déchets générés lors de leur retraitement-recyclage.

Exposé présenté à la Journée scientifique du 24 septembre 1998 à l'ENSCP, organisée en l'honneur de B. Trémillon.

* Direction du cycle du combustible, bât. 450, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette. Tél. : 01.69.08.82.07. Fax : 01.69.08.85.38. E-mail : madic@amandin.cea.fr

Chimie analytique des solutions et retraitement du combustible nucléaire usé

Le combustible nucléaire usé

La majorité des réacteurs électrogènes dans le monde est constituée par la classe des réacteurs à neutrons thermiques ralentis par de l'eau ordinaire, qui sert aussi de fluide qui transporte la chaleur produite au cœur des réacteurs vers les générateurs de vapeur qui alimente les turbines entraînant les alternateurs. Ces réacteurs sont de deux types : à eau pressurisée ou bien à eau bouillante. Pour ces réacteurs, les combustibles sont constitués soit d'uranium enrichi en isotope fissile (^{235}U), présent sous forme de bioxyde UO_2 , soit d'un mélange UO_2 , PuO_2 , dit combustible MOx. A titre d'exemple, on peut reproduire les principales caractéristiques du combustible nucléaire usé de référence des usines de Cogéma-La Hague (tableau I).

Tableau I : Combustible nucléaire usé de référence pour le procédé de La Hague.

Matière :	UO_2
Enrichissement :	3,5 % ^{235}U initial
Énergie produite :	33 GWj/tonne d'uranium initial,
Durée de refroidissement :	3 ans,
Radioactivité :	26 PBq/t (due principalement aux produits de fission),
Composition :	
- matières nobles :	U = 955 kg/t (0,9 % ^{235}U , soit une teneur supérieure à la teneur naturelle égale à 0,71 %), Pu = 9,7 kg/t, dont 70 % d'isotopes fissiles (^{239}Pu et ^{241}Pu).
- déchets :	- produits de fission (PF) : 35 kg/t, - actinides mineurs : . Np = 0,43 kg/t, . Am = 0,32 kg/t . Cm = 0,025 kg/t
Forme :	Assemblage de section carrée constitué d'un faisceau d'aiguilles (17x17) de 4 à 5 m de long et environ 1 cm de diamètre dans lesquelles sont contenues les pastilles d' UO_2 .

Tableau II - Composition chimique des produits de fission (combustible de référence de La Hague).

Groupe	Famille	Abondance (en Ndm ³ /t ; PBq/t ou kg/t)
0	Gaz rares (Kr, Xe)	Kr = 96 Ndm ³ /t (0,3 PBq/t) Xe = 736 Ndm ³ /t
I	^3T et alcalins (Cs, Rb)	^3T = 6 TBq/t ; 3,977
II	Alcalino-terreux (Sr, Ba)	2,407
III	Yttrium et terres rares	10,198
IV	Zirconium	3,586
V	Chalcogènes (Se, Te)	0,527
VI	Molybdène	3,335
VII	Technétium	0,814
VIII	Platinoïdes (Ru, Rh, Pd)	3,892
Divers	Ag, Cd, Sn, Sb, etc.	0,216

La grande diversité des éléments contenus dans ces combustibles nucléaires usés se reflète particulièrement dans la composition et l'abondance des divers produits de fission qui se répartissent parmi de nombreuses classes d'éléments du tableau périodique (tableau II).

Le retraitement du combustible nucléaire usé

Objectifs et contraintes

Le principal objectif du retraitement du combustible nucléaire usé est de séparer l'uranium, le plutonium et les déchets de la manière la plus efficace possible. Pour les matières nobles récupérées U et Pu, il est ainsi exigé un très haut degré de **pureté** (leur concentration en produits de fission et actinides mineurs doit être de l'ordre de $1/10^7$ de leur concentration initiale dans le combustible usé avant retraitement) et **des pertes tolérées dans les déchets** très faibles. Ces performances très élevées doivent être obtenues tout en respectant un champ de contraintes très sévère, parmi lesquelles il faut citer :

- l'élimination des risques de criticité malgré les grandes quantités de matières fissiles mises en œuvre (U et Pu),
- des possibilités de rejet dans l'air et dans la mer extrêmement faibles pour la grande majorité des radionucléides mis en cause en regard de leur inventaire dans les combustibles usés,
- une fiabilité très élevée des installations, pour réduire de manière drastique les interventions, source potentielle d'exposition des personnels aux rayonnements, dont la loi définit strictement les limites,
- la radiosensibilité des espèces chimiques présentes dans les solutions aqueuses et organiques.

Choix pour le procédé de traitement chimique

Pourquoi l'hydrométallurgie ?

Le choix des industriels en terme de procédé s'est porté sur des techniques hydrométallurgiques, et plus particulièrement sur l'extraction liquide-liquide qui permet, outre de satisfaire aux objectifs assignés tout en respectant les contraintes fortes mentionnés ci-dessus, un fonctionnement continu et à distance des multiples opérations requises. Tout ceci permet bien sûr à ces opérations industrielles de ne nécessiter qu'une faible dépense d'énergie et ainsi d'avoir un coût minimal.

Pourquoi le milieu nitrique ?

Un milieu aqueux constitué d'une solution d'acide nitrique a été retenu comme dissolvant des combustibles nucléaires usés pour de multiples raisons, parmi lesquelles les plus importantes sont les suivantes :

- c'est un milieu oxydant, qui permet donc à la matrice d'uranium du combustible usé, constituée d'uranium (IV), de se dissoudre facilement, suite à son oxydation en U(VI),

- les nitrates métalliques ont en général une très grande solubilité dans les solutions aqueuses, ce qui permet l'emploi de solutions concentrées, d'uranium en particulier, autorisant ainsi de minimiser le volume des appareillages de procédé,

- le milieu nitrique présente, par rapport à d'autres milieux acide, une agressivité modérée pour les aciers classiques susceptibles d'être employés à la fabrication des appareillages de procédé, d'où une minimisation de leur corrosion,

- le recyclage de l'acide nitrique est aisé. Ceci permet une minimisation des déchets de procédé générés et aussi une économie de réactif.

Pourquoi le phosphate de *tri-n-butyle* (TBP) ?

Le réactif qui s'est imposé pour la mise en œuvre des séparations requises par extraction liquide-liquide est le TBP de par :

- son affinité sélective en faveur des nitrates d'U(VI) et Pu(IV) par rapport à l'ensemble des produits de fission et des actinides mineurs présents dans les liqueurs de dissolution des combustibles nucléaires,

- son affinité pour U(VI) et Pu(IV) aisément modulable, principalement par simple contrôle de la concentration d'ions nitrate des solutions aqueuses, d'où une conception aisée des cycles d'extraction-désorption,

- son recyclage aisé après traitement de régénération. Le recyclage du TBP, comme dans le cas de l'acide nitrique, permet la minimisation des déchets secondaires générés et aussi une économie de réactif.

Le procédé PUREX

Généralités

Un schéma de principe du procédé PUREX est présenté à la *figure 1*. En général, on considère que les opérations réalisées lors du retraitement des combustibles nucléaires usés se répartissent en trois catégories successives :

- les opérations de **tête d'usine** sont relatives aux traitements mécaniques des assemblages combustibles. Il convient d'éliminer les pièces métalliques massives dites embouts de « tête » et de « pied » des assemblages combustibles, puis de mettre à nu la matière combustible par cisailage des faisceaux d'aiguilles en tronçons de quelques dizaines de mm de long. Les combustibles cisailés sont ensuite soumis à la dissolution sous l'action d'une solution concentrée d'acide nitrique. L'essentiel de la matière du combustible nucléaire usé se trouve ainsi dissous, à l'exception d'une faible fraction de certains produits de fission (Mo, Zr, Tc, platinoïdes) qui se retrouve dans de fines particules indissoutes (les fines), et des produits de fission gazeux, tels les gaz rares et l'iode, qui s'échappent du dissolvant avec les gaz de dissolution. Ces gaz sont traités en vue d'éviter la dissémination intempestive de radionucléides dans l'air, dont l'iode. Les tronçons de gaines, débarrassés de leur contenu en combustible, constituent une fraction

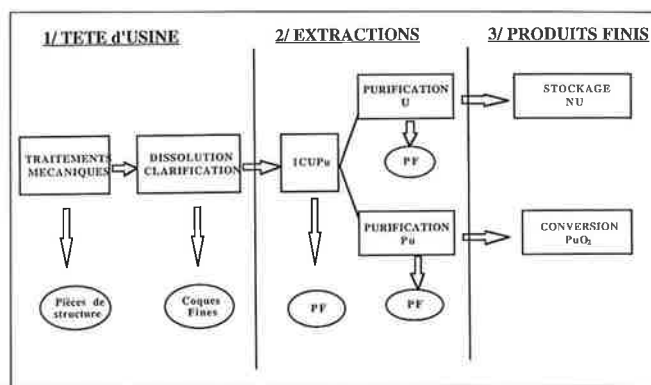


Figure 1 - Procédé Purex : principe.

importante des déchets solides générés lors des opérations de retraitement,

- les opérations de **cœur d'usine**, qui sont relatives aux séparations en trois flux des matières nucléaires présentes dans les liqueurs de dissolution des combustibles : (i) uranium purifié, (ii) plutonium purifié, (iii) déchets nucléaires. Ces séparations sont réalisées par extraction liquide-liquide à l'aide d'une solution de TBP dans un solvant aliphatique. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi nécessaires. Au cours du premier cycle (1CUPu), on réalise l'essentiel du « travail de séparation » : les trois flux de matière, U, Pu, déchets, sont pour leur grande majorité séparés. Pour satisfaire aux exigences de pureté des produits nobles, il faut soumettre les flux d'U et Pu issus du premier cycle d'extraction à des cycles de purification complémentaires.

Aux usines de La Hague, un et deux cycles de purification sont mis en œuvre pour, respectivement, les flux¹ d'U et de Pu issus du 1CUPu,

- les opérations de fin de retraitement concernent l'**élaboration des produits finis**. La solution d'uranium purifiée subit une concentration par évaporation. La solution concentrée de nitrate d'uranyle ainsi produite est stockée en attente de recyclage de l'uranium. Pour le plutonium, le produit fini est le bioxyde PuO₂. Les opérations réalisées pour sa préparation consistent successivement à : (i) précipiter le plutonium sous forme d'oxalate de Pu(IV), de formule Pu(C₂O₄)₂·6H₂O, par addition d'acide oxalique à la solution purifiée de plutonium issue du second cycle de purification du plutonium, (ii) séparer l'oxalate de Pu(IV) des eaux-mères par filtration, (iii) sécher et calciner l'oxalate de Pu(IV), ce qui conduit au produit fini PuO₂ ; du gaz carbonique et de l'eau sont dégagés lors de cette étape.

Exemples d'opérations unitaires impliquant la chimie analytique des solutions

Parmi les nombreuses opérations unitaires du procédé PUREX impliquant la chimie analytique des solutions, deux opérations, particulièrement riches quant à leur aspect chimique, ont été choisies. Il s'agit de la dissolution des combustibles et des cycles d'extraction liquide-liquide.

Dissolution du combustible

Les réactions chimiques mises en jeu lors de la dissolution du combustible nucléaire par une solution aqueuse

d'acide nitrique concentrée sont de type redox, acido-basiques et, *in fine*, de complexation de certains ions métalliques par les ions nitrate. Elles sont résumées dans le *tableau III*.

Tableau III - Principales réactions se déroulant lors de la dissolution des combustibles nucléaires.

<p>• Dissolution de UO_2 : réactions redox de stœchiométrie variable selon C_{HNO_3}, et de complexation</p>	
$UO_2 + 8/3 HNO_3$	$\rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2/3 NO + 4/3 H_2O$ (1)
$UO_2 + 4 HNO_3$	$\rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2 NO_2 + 2 H_2O$ (2)
<p>• Dissolution de PuO_2 : réactions acido-basique (3), redox (4), et de complexation</p>	
$PuO_2 + 4HNO_3$	$\rightarrow Pu(NO_3)_4 + 2 H_2O$ (3)
$3 Pu(NO_3)_4 + 2 H_2O$	$\rightarrow 3 PuO_2(NO_3)_2 + 4 HNO_3 + 2 NO$ (4)
<p>• Dissolution des produits de fission (III) et des éléments transuraniens (III) : réactions acido-basiques et de complexation.</p>	
$M_2O_3 + 6 HNO_3$	$\rightarrow M(NO_3)_3 + 3 H_2O$ (5)
<p>• Dissolution d'autres produits de fission : réactions redox</p>	
Tc	$\rightarrow Tc(VII)$ (6)
I	$\rightarrow I^- \rightarrow I_2$ (7)

Lors de la dissolution des combustibles nucléaires usés par une solution concentrée d'acide nitrique, il se déroule donc un ensemble de réactions très complexes pour lesquelles on note une imbrication de nombreuses propriétés des espèces en présence : propriétés redox, acido-basiques et, finalement, de complexation des ions métalliques par les ions nitrate du milieu aqueux. Cette complexité des phénomènes est renforcée par :

- leur localisation initiale, située à l'interface solide-solution,
- les couplages nombreux, tels l'implication dans les réactions de la phase gazeuse, qui s'enrichit en vapeurs nitreuses ($NO_x = NO + NO_2$), et de l'enthalpie des réactions.

Ceci se répercute sur la cinétique de dissolution du combustible et sur l'état final de certaines espèces en solution, dont, en particulier, l'iode et le plutonium. Le potentiel chimique de la solution imposé par le couple HNO_3/HNO_2 est tel que les ions iodure se trouvent oxydés en iode moléculaire qui est ainsi « poussé » vers la phase gazeuse d'où on le piègera (c'est ce que l'on recherche). Lors de l'élimination de l'excès de vapeurs nitreuses après la fin de la dissolution du combustible, le potentiel chimique de la liqueur de dissolution s'accroît encore, ce qui peut induire, si l'on attend trop longtemps, une oxydation partielle des ions Pu(IV) en Pu(VI) (réaction 4 du *tableau III*), ce qu'il faut éviter car ceci conduirait à une « perte » de plutonium avec les déchets lors de la mise en œuvre ultérieure du premier cycle d'extraction (l'affinité du TBP pour Pu(VI) est inférieure à celle manifestée pour Pu(IV)). A l'issue de cette étape, l'essentiel de l'inventaire des combustibles usés en U, Pu, actinides mineurs se retrouve dans la liqueur de dissolution avec environ 80 % de l'inventaire en produits de fission, les 20 % restants se répartissant, comme noté ci-dessus, entre le flux gazeux (gaz rares, iode) et les « fines de dissolution » (Zr, Mo, Tc, Ru, autres platinoïdes).

On note donc que cette opération de dissolution en milieu nitrique des combustibles nucléaires usés met en jeu une

« palette » de réactions chimiques très « colorée », et on comprend bien donc pourquoi les raisonnements de la chimie analytique des solutions ont été fructueux pour définir les conditions de mise en œuvre de ces dissolutions permettant d'en maîtriser le déroulement.

Les cycles d'extraction

Généralités

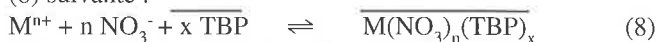
Les performances de séparation escomptées des cycles d'extraction sont très élevées, comme on le note dans le *tableau IV* qui rappelle brièvement la composition d'une tonne de combustible de référence du procédé de La Hague et celles des flux d'uranium et de plutonium purifiés à l'issue des cycles d'extraction. Comme mentionné ci-dessus, les objectifs de rendement de séparation et de pureté des matières séparées U et Pu sont très grands.

Tableau IV - Performances escomptées des cycles d'extraction (données/tonne d'U initial irradié).

Composant	Combustible utilisé	Flux d'U purifié	Flux de Pu purifié
U	955 kg	950 kg	/
Pu	9,7 kg	/	9,69 kg
Activité β, γ	26 PBq	18,5 GBq	1,5 GBq
Activité α	0,26 PBq	0,25 GBq	/
Impuretés	/	/	60 g

L'extractant employé pour extraire sélectivement les matières énergétiquement valorisables, U et Pu, des liqueurs de dissolution des combustibles est le phosphate de *tri-n-butyle* : $(C_4H_9O)_3P=O$, le TBP, qui est un liquide immiscible à l'eau. Afin d'obtenir des propriétés hydrauliques satisfaisantes des émulsions formées entre la phase organique et les solutions aqueuses, le TBP est dilué dans un solvant aliphatique à la teneur de 30 % en volume.

L'extraction de sels métalliques par le TBP procède par un mécanisme de solvation, comme l'indique la réaction (8) suivante :



les molécules de TBP se lient à l'ion métallique M^{n+} via leur oxygène phosphorylé.

La maîtrise des concentrations d'ions nitrate en solution aqueuse et de TBP libre dans le solvant permet de contrôler le sens du transfert du sel métallique (extraction ou dés-extraction), mais aussi la pureté du nitrate de M^{n+} si celui-ci est un macrocomposant du système d'extraction (pour le cas qui nous concerne, l'uranium). Il convient d'observer qu'une réaction concurrente à la réaction (8) se manifeste toujours, et dont il faut bien sûr tenir compte. Il s'agit de l'extraction de l'acide nitrique qui est le soluté majeur des solutions aqueuses :



L'emploi du TBP pour réaliser les séparations requises pour le traitement chimique des combustibles nucléaires usés est idéal à cause de ses différences d'affinité pour les nitrates métalliques présents dans les liqueurs de dissolution.

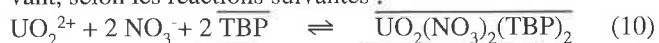
L'affinité du TBP pour les nitrates d'U(VI) et de Pu(IV) est grande tandis que celles relatives à la majorité des autres espèces métalliques présentes (PF et actinides mineurs) sont faibles, sauf pour les PF Zr et Tc, dont l'élimination des solvants requiert la mise en œuvre de lavages spécifiques du solvant chargé en espèces métalliques. Le *tableau V* rappelle les affinités du TBP pour les nitrates des actinides présents dans ces milieux. La connaissance de ces données est essentielle à la compréhension des cycles d'extraction décrits brièvement ci-après.

Tableau V - Aptitude à l'extraction des nitrates d'actinides selon leur degré d'oxydation.

Élément	État d'oxydation			
	III	IV	V	VI
U	/	+	/	++
Np	/	+	-	+
Pu	-	++	/	+
Am	-			
Cm	-			

+ : bien extrait ; ++ : très bien extrait ; - : pas extrait
/ : état d'oxydation n'intervenant pas dans les opérations du retraitement des combustibles.

Ainsi, l'uranium et le plutonium, qui se trouvent présents dans les liqueurs de dissolution des combustibles usés sous forme, respectivement, de nitrates d'U(VI) et de Pu(IV), se trouvent extraits, lors du contact des ces liqueurs avec le solvant, selon les réactions suivantes :



La différence d'affinité entre U(VI), Pu(IV) et les autres espèces métalliques présentes dans les liqueurs de dissolution des combustibles n'est pas telle qu'un seul contact entre ces liqueurs et le solvant suffise à obtenir les performances de séparation escomptées. Il est ainsi nécessaire de réaliser ces opérations d'extraction de manière multi-étagée à contre-courant. Un premier cycle d'extraction permettra, comme indiqué ci-dessus, la séparation « grossière » des trois flux de matière U, Pu et impuretés, tandis que des cycles de purification complémentaires seront mis en œuvre sur les flux d'U et Pu issus du premier cycle.

Intéressons-nous, à titre d'exemple, à la conception et la mise en œuvre de cycles d'extraction. Deux exemples ont été retenus qui peuvent être mis en œuvre pour un premier cycle d'extraction d'U et Pu : il s'agit d'un cycle simple de co-extraction et co-dés extraction U+Pu et de l'étape, plus complexe, de séparation U/Pu, intégrée à un premier cycle d'extraction de l'uranium et du plutonium.

Cycle de co-extraction et de co-dés extraction U+Pu

Le schéma de principe d'un tel cycle est reproduit à la *figure 2*. Ce cycle comprend plusieurs sections :

- la section d'**extraction** dans laquelle l'extraction de U et Pu est réalisée à contre-courant par mise en contact de la « charge » (liqueur de dissolution du combustible) avec le solvant,

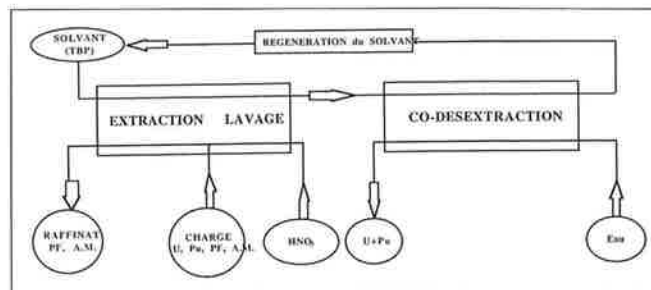


Figure 2 - Cycle de co-extraction/co-dés extraction.

- la section de **lavage** : le solvant chargé de nitrates métalliques (U(VI) et Pu(IV) principalement), issu de l'étage d'extraction où est introduite la charge, doit être lavé pour faire refluer en solution aqueuse les impuretés ayant accompagné U et Pu dans le solvant. Ceci est réalisé par mise en contact à contre-courant du solvant chargé en nitrates métalliques avec une solution aqueuse d'acide nitrique. Ce flot de solution de lavage rejoint le flot de charge et c'est ce mélange de flots qui, débarrassé de son contenu en U et Pu, constitue le raffinat de très haute activité qui contient la majorité des PF et la quasi-totalité des actinides mineurs. Le solvant qui sort de la section de lavage contient la quasi-totalité de U et Pu, déjà presque purs,

- la section de **co-dés extraction** dans laquelle le solvant se « décharge » en U et Pu, suite à sa mise en contact à contre-courant avec de l'eau (très légèrement acidulée),

- la section de **régénération du solvant** dans laquelle on élimine les impuretés métalliques résiduelles et les faibles quantités de produits de dégradation du solvant, dont la présence serait préjudiciable à un bon déroulement des opérations après recyclage du solvant. Ainsi, le solvant qui n'est que le « moyen » des séparations, « tourne-t-il en rond » dans ce cycle d'extraction où il se trouve à peine consommé. Ceci est aussi le cas pour les autres cycles d'extraction.

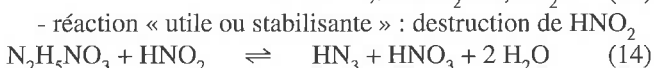
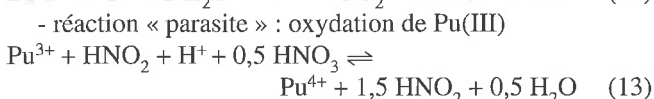
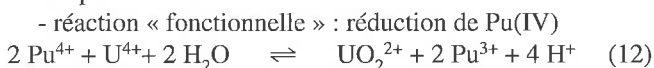
Ainsi, dans un cycle de co-extraction, co-dés extraction U+Pu, les réactions chimiques essentielles mises en jeu sont les réactions (10) et (11) que l'on module dans le sens de l'extraction ou de la dés extraction par la simple maîtrise de la concentration des ions nitrate des solutions aqueuses.

Un modèle informatique de ces opérations a été élaboré. Il est basé sur les équations d'extraction de U(VI), Pu(IV) et HNO₃ (équations (10), (11) et (9)) et sur une représentation simplifiée des isothermes d'extraction de ces solutés. Ce modèle permet le calcul prédictif des profils de concentrations des divers solutés dans les phases aqueuses et organiques qui circulent dans les cascades d'extracteurs, à la fois pour les conditions de régimes permanents et transitoires.

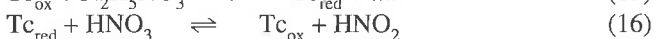
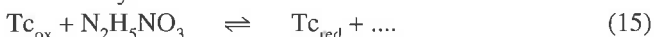
Cycle de séparation U/Pu

Il est possible de concevoir un cycle de séparation U/Pu en utilisant les propriétés redox et de partage entre les phases organiques et aqueuses des divers nitrates d'U et de Pu. Ainsi, l'emploi d'une solution d'U(IV) permet-elle la réduction de Pu(IV) en Pu(III), le plutonium étant en conséquence (voir *tableau V*) dés extrait du solvant. Par contre, l'excès d'U(IV) utilisé peut être extrait par le solvant. Un réactif chimique à base d'uranium (U(IV)) permet donc la

séparation U/Pu ! Les espèces U(IV) et Pu(III) étant métastables dans le milieu, car oxydables par les ions nitrate, il convient de les « protéger » par ajout de nitrate d'hydrazinium ($N_2H_5NO_3$), dont le rôle est de garantir l'absence dans les solutions aqueuses d'acide nitreux, HNO_2 , dont la présence induirait l'oxydation catalytique réductrice d'U(IV) et de Pu(III) par l'acide nitrique. Il convient aussi, à cette étape, de garantir la non-occurrence de réactions parasites secondaires, telles celles dues à la présence du produit de fission technétium (Tc), qui induit la destruction du réactif protecteur : le nitrate d'hydrazinium. Les réactions redox essentielles se déroulant, ou susceptibles de se dérouler, à cette étape de séparation U/Pu par dés-extraction réductrice du plutonium du solvant « chargé » sous l'action d'U(IV) sont reproduites ci-dessous :



- réactions parasites « secondaires » : destruction du nitrate d'hydrazinium



Nota : les formes Tc_{ox} et Tc_{red} , formes oxydée(s) et réduite(s) du technétium, n'ont pas à ce jour été identifiées avec précision.

L'ensemble des données relatives à ces réactions très complexes ainsi que les données de partage entre les phases organiques et aqueuses des divers solutés en jeu ont été introduites comme banque de données d'un code informatique du procédé. Ce code, dénommé PAREX [3], permet, à l'aide d'une station de travail informatique, le calcul des profils de concentration des solutés dans les solutions organiques et aqueuses circulant le long de la cascade d'extracteurs, tant en régime permanent que transitoire. La figure 3 présente de tels profils de concentration (concentration du soluté en fonction du numéro de l'étage de la cascade d'extracteurs) en régime permanent dans les sections de séparation U/Pu et de lavage au solvant du flux aqueux de Pu(III) d'un cycle de séparation U/Pu. On observe que, bien que les phénomènes chimiques mis en jeu soient d'une extrême complexité, avec existence de très nombreux couplages, un excellent accord entre calcul (courbes) et expérience (points) est observé, ce qui prouve, là encore, la puissance des méthodes de la chimie analytique des solutions.

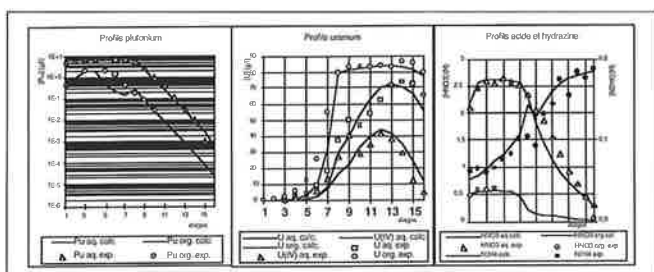


Figure 3 - Procédé PUREX : profils de concentration des solutés dans la cascade de mélangeurs-décanteurs lors de la séparation uranium/plutonium.

Vers une nouvelle gestion des combustibles nucléaires usés ?

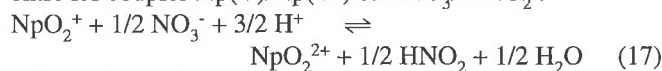
Généralités

La loi du 30 décembre 1991, dite loi Bataille, demande aux « acteurs du nucléaire », organismes de recherche et industriels, comme par exemple le CEA, le CNRS, la COGEMA, l'ANDRA et EDF, de considérer pendant une période de 15 ans (rendez-vous est pris en 2006) la gestion des déchets nucléaires issus des activités de production d'énergie électrique, en proposant, le moment venu, de nouvelles méthodes de gestion de ces déchets. Ainsi, l'axe 1 de la loi (qui en comprend 3) demande que des méthodes nouvelles soient définies permettant de séparer les déchets nucléaires (actuellement mélangés dans les déchets de haute activité soumis à la vitrification qui assure leur inertage) en deux catégories : les déchets comprenant des radionucléides à courtes périodes de demi-vie ($t_{1/2} \leq 30$ ans) toujours justifiables d'un conditionnement d'inertage, des déchets comprenant des radionucléides à plus longue vie, qui, après séparation, pourront faire, en particulier, l'objet d'une transmutation en radionucléides à vie courte ou bien encore en nucléides stables. La Direction du cycle du combustible du CEA est donc engagée dans le développement de procédés de séparation des éléments comprenant des radionucléides à longue période de demi-vie, parmi lesquels, en particulier, les actinides mineurs, Np, Am, Cm, et le césium. La stratégie de développement des recherches consiste ainsi, tout d'abord, à exploiter les potentialités du procédé PUREX pour des séparations complémentaires à celles de U et Pu actuellement opérées industriellement, puis à définir de nouvelles méthodes pour les éléments dont la séparation ne peut être envisagée avec le procédé PUREX, comme par exemple l'américium, le curium ou encore le césium. A ce jour, l'essentiel des efforts consentis a concerné le développement de procédés d'extraction liquide-liquide, renouvelant de la sorte l'importance de la chimie analytique des solutions [4].

Afin d'illustrer l'importance de ce mode de raisonnement à la résolution des nouveaux problèmes de séparation, j'ai retenu le cas de l'extraction du neptunium, que l'on peut envisager dans le cadre d'un procédé PUREX « aménagé ».

Extraction du neptunium selon le procédé PUREX

Le neptunium existe dans les liqueurs de dissolution des combustibles nucléaires sous forme Np(V), peu extractible par le TBP, et Np(VI), extractible par le TBP (voir tableau V). L'extraction quantitative du neptunium par le TBP nécessite donc son oxydation totale en Np(VI). La réaction chimique, clé de l'extraction quantitative du Np, est la réaction redox suivante se déroulant en phase aqueuse entre les couples Np(V)/Np(VI) et HNO_3/HNO_2 :



La maîtrise de cette réaction est délicate car :

- HNO_2 est le **catalyseur** dont la présence est nécessaire à l'oxydation rapide de Np(V),

- **trop de HNO_2 s'oppose à la quantitativité** de l'oxydation de Np(V) (déplacement de l'équilibre (17) vers la gauche),

- une « balance » subtile entre cinétique et thermodynamique de la réaction (17) est donc nécessaire.

Des études approfondies de la réaction (17) ont été réalisées ces dernières années au CEA/Marcoule, au cours desquelles ses aspects cinétiques et thermodynamiques ont été « revisités » (cette réaction a fait l'objet par le passé de nombreuses études, tant aux États-Unis, qu'en France, en Allemagne et au Japon) en prenant en compte de manière rigoureuse les phénomènes d'écart à l'idéalité thermodynamique [5]. Les résultats de ces études ont été utilisés pour interpréter les résultats de séparation du neptunium selon un schéma du procédé PUREX, obtenus au cours des années 70 au CEA/Fontenay-aux-Roses, à l'aide d'une version nouvelle du code informatique PAREX [6]. La figure 4 montre qu'il existe un excellent accord calcul/expérience pour les profils de concentration du neptunium dans les solutions organiques et aqueuses circulant dans les sections d'extraction et de lavage d'un cycle d'extraction réalisé en absence d'uranium. Ces résultats de calcul sont en très nets progrès par rapport à ceux du passé. Par contre, lorsque l'uranium (VI) est présent dans la solution contenant le neptunium, l'accord calcul/expérience est médiocre. En conséquence, des études de chimie analytique des solutions sont encore nécessaires pour identifier le ou les phénomènes responsables de cette mauvaise modélisation du neptunium lors de la réalisation d'un premier cycle d'extraction du procédé PUREX. Il ne fait par contre aucun doute, aux acteurs de cette recherche, que la solution aux problèmes identifiés viendra d'une compréhension plus fine de la chimie analytique de ces solutions complexes.

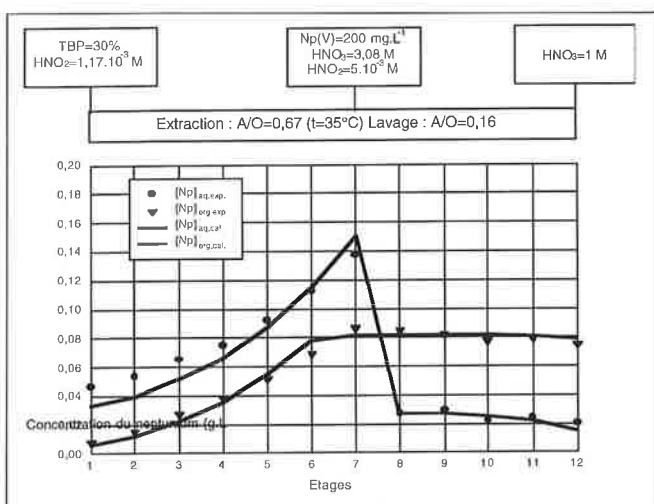


Figure 4 - Procédé PUREX : profil de concentration du neptunium dans la cascade de mélangeurs-décanteurs.

Conclusions

La chimie analytique des solutions, où s'est brillamment illustré le professeur Bernard Trémillon, s'est révélée une

discipline chimique essentielle à la conception et la maîtrise des opérations chimiques de traitement des combustibles nucléaires usés. Des progrès sont encore attendus dans la précision des prédictions du code informatique du procédé par la prise en compte des phénomènes d'écart à l'idéalité thermodynamique des solutés concernés, tant en phase aqueuse qu'en phase organique, ce dernier point étant encore à ce jour resté assez obscur.

Dans le futur, la gestion des combustibles nucléaires sera peut être confrontée à de nouveaux défis, tels ceux consistant en la séparation des éléments comprenant des radionucléides à longue période de demi-vie. De nombreuses recherches sont actuellement en cours dans ce domaine à la Direction du cycle du combustible du CEA, qui concernent le développement de procédés hydrométallurgiques de séparation, pour lesquels les raisonnements de la chimie analytique des solutions constituent toujours le cadre conceptuel en vue d'actions de recherche. Il est néanmoins clair qu'une association des méthodes de raisonnements de la chimie analytique des solutions avec celles d'autres domaines de la chimie, telles les chimies structurale, de coordination et de la modélisation moléculaire, permettra une approche plus rationnelle du développement de nouveaux procédés de séparation, dont la mise en œuvre industrielle sera peut-être requise dans le futur.

Remerciements

Je profite de l'occasion qui m'est donnée de remercier chaleureusement le professeur Trémillon, qui a été mon maître lors de la préparation de mes doctorats de 3^e cycle (1967) et d'État (1975), pour le soutien et la confiance qu'il m'a toujours accordés.

Références

- [1] Bourgeois M., Retraitement du combustible, *Techniques de l'ingénieur, Traité mécanique et chaleur*, 1994, B 3650, p. 1-36.
- [2] *Revue Générale Nucléaire*, numéro spécial, août 1998.
- [3] (a) Boullis B., Baron P., *Proceedings of Extraction'87, Downreay, (UK), June, 22-26, 1987*, I. CEM.E Symposium Series n° 103, Ed. Pergamon Press, 1987, p. 323-330 ; (b) Baron P., Duhamet J., *Proceedings of ISEC'88, Moscow (SSSR), July, 18-24, 1988*, p. 204-206 ; (c) Dinh B., Mauborgne B., Baron P., Mercier J.P., *Proceedings of the OECD/NEA CSNT Specialist Meeting on Safety and Risk Assessment in Fuel Cycle Facilities, Tokyo (Japan), October, 7-11, 1997* ; (d) Dinh B., Mauborgne B., Baron P., *Proceedings of ESCAPE2, Toulouse (France), October, 5-7, 1992*.
- [4] Boullis B., *Les déchets nucléaires. Un dossier scientifique*, Ed. R. Turlay, Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1997, p. 69-92.
- [5] (a) Gaquer I., thèse de doctorat, université Paris XI, Orsay, 1996 ; (b) Gaquer I., Moisy Ph., Madic C., *Proceedings of NRC4, St Malo (France), September, 8-13, 1996* ; (c) Moisy Ph., Rapport scientifique CEA/DCC, 1997, p. 108-113.
- [6] Travail réalisé à Marcoule au CEA/DCC par B. Dinh, H. Roussel, C. Sorel et P. Baron. Je remercie B. Dinh de m'avoir fourni les informations présentées ici relatives aux cycles d'extraction du procédé PUREX.

Note

- 1 Dans le nouvel atelier R4 de La Hague, un seul cycle de purification du plutonium sera suffisant pour obtenir les performances requises.

Chimie des solutions et semi-conducteurs

De la précipitation hétérogène à l'industrie photovoltaïque

Daniel Lincot* directeur de recherche, responsable de l'équipe films et interfaces

Summary : *Solution chemistry and semiconductors : from heterogeneous precipitation to photovoltaic industry*

Etching, surface treatments and synthesis of semiconductors from solutions are attracting a renewed attention due to their increasing utilization in the optoelectronic industry, as for instance for the fabrication of thin film solar cells based on CdTe or CuInSe₂.

Chemical deposition in solution and electrodeposition are emerging as a low cost, low temperature and large scale alternative to vapor phase deposition techniques for the elaboration of chalcogenide and oxides films. It is shown how solution chemistry concepts (complexation/precipitation, oxydo-reduction/precipitation) can provide a rational understanding of underlying growth mechanisms (CdS, CdTe, ZnO) and new routes for material synthesis. The fundamental role of the free energy of formation is pointed out to explain auto regulation processes of the composition observed during the growth and the high quality of the resulting films as illustrated by the possibility of epitaxial growth at near room temperature.

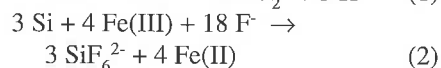
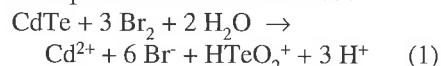
Mots clés : *Semi-conducteurs composés, décapage, dépôt chimique en solution, dépôt électrochimique, cellules photovoltaïques, chimie des solutions, épitaxie.*

Key-words : *Compound semiconductors, chemical bath deposition, electrodeposition, solar cells, solution chemistry, epitaxy.*

Chimie des solutions et semi-conducteurs appartiennent encore très souvent à deux mondes séparés géographiquement et culturellement, héritage de la division des sciences entre chimie et physique heureusement en cours de dépassement. Deux mondes pourtant historiquement liés dans la synthèse, par les chimistes, des éléments ou molécules toujours plus purs nécessaires à l'élaboration des matériaux semi-conducteurs (Si, Ge, GaAs, InP) par les physiciens. Depuis les débuts de l'électronique à semi-conducteurs, les physiciens font aussi appel à la chimie des solutions pour les préparations de surface. A côté de ces associations traditionnelles se développent depuis plusieurs années des synergies nouvelles entre les deux disciplines pour façonner, fonctionnaliser, construire des semi-conducteurs à

l'aide ou à partir de solutions et ce de façon raisonnée. **Le dénominateur commun à ces nouveaux domaines est l'utilisation d'une propriété fondamentale des interfaces solide/solution : les transferts de matière.** L'objectif de cet article est d'illustrer ces évolutions et d'indiquer les perspectives qu'elles ouvrent aussi bien sur le plan fondamental que sur celui de l'innovation technologique. Nous nous intéresserons aux exemples complémentaires du décapage des semi-conducteurs et de leur synthèse à partir de solutions. Nous traiterons plus en détail les applications émergentes dans le domaine de la conversion photovoltaïque, axe de recherche sur lequel nous travaillons depuis plusieurs années.

II-VI : CdTe, ZnTe, ZnSe, ZnS...) sont généralement préparés sous forme de monocristaux à partir des méthodes de fusion à haute température. La réalisation des dispositifs nécessite ensuite de découper mécaniquement des plaquettes, entraînant un écrouissage en surface sur plusieurs dizaines de microns. On élimine cette zone pleine de défauts par un traitement chimique oxydant illustré pour le tellure de cadmium et le silicium par les réactions suivantes :



Cette réaction d'enlèvement de matière a l'avantage vis-à-vis des procédés mécaniques de dégager un matériau non perturbé car l'attaque se fait uniquement par rupture de liaisons chimiques superficielles. Ce résultat met en œuvre des processus élémentaires complexes, objets d'études approfondies [1], dont le contrôle nécessite des caractéristiques particulières du milieu oxydant. La plus évidente concerne la possibilité d'évacuation des produits de réactions, il faut donc que ceux-ci soient solubles, c'est

**Décapage et traitements
de surface des semi-conducteurs
en solution :
du polissage chimique
à la nanotexturation**

Les semi-conducteurs élémentaires (Si, Ge) ou binaires (III-V : GaAs, InP... ;

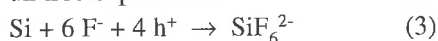
Exposé présenté à la Journée scientifique du 24 septembre 1998 à l'ENSCP, organisée en l'honneur de B. Trémillon.

* Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (UMR CNRS n° 7575), École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.55.42.63.77. Fax : 01.44.27.67.50.
E-mail : lincot@ext.jussieu.fr

le cas en milieu suffisamment acide pour le CdTe. Par contre pour le silicium, compte tenu de la solubilité très faible de Si(IV), il est nécessaire d'ajouter des ions fluorures fortement complexants. Si la solubilité des produits de réactions est trop grande, alors l'étape cinétique limitante devient la vitesse d'arrachement des atomes, ce qui à pour conséquence de révéler des plans cristallographiques particuliers et donc de texturer la surface. Pour éviter cette perte de planéité, il faut alors faire en sorte que la cinétique soit contrôlée par la dissolution d'une couche interfaciale des produits de réaction (oxydes ou hydroxydes par exemple) indépendante de l'orientation cristallographique, ce qui impose que le milieu ne soit pas trop solubilisant [2]. Ainsi se dessine une science du décapage faisant intervenir les aspects thermodynamiques (oxydo-réduction/solubilité) et des aspects cinétiques complexes (liés aux processus interfaciaux, à la diffusion dans des couches intermédiaires de surface et aux spécificités de la structure électronique des semi-conducteurs).

Dans les travaux actuels, l'étude des relations entre la chimie de surface résultant des traitements en solution et les propriétés électroniques des dispositifs occupe une place de plus en plus importante. L'amélioration des dispositifs à base d'arséniure de gallium après un simple trempé des surfaces en milieu sulfure d'ammonium est un excellent exemple [3].

Une autre évolution remarquable dans le domaine du décapage des semi-conducteurs est le façonnage superficiel. Contrairement aux décapages classiques, il s'agit de promouvoir une attaque hétérogène permettant de réaliser des structures superficielles (2D ou 3D) à l'échelle micrométrique ou nanométrique inaccessibles par les techniques classiques de gravure. Pour cela, les chercheurs utilisent de préférence l'attaque électrochimique où l'oxydant en solution est remplacé par un trou superficiel :



La présence de trous en surface est contrôlée par le potentiel pour les semi-conducteurs de type p et par l'illumination pour les semi-conduc-

teurs de type n. L'utilisation de la lumière permet de réaliser des structures modulées en projetant seulement leur image, comme l'illustre la figure 1 où une surface d'InP de type n plongée en milieu HCl sous potentiel est éclairée localement par un faisceau laser. En quelques minutes, on retrouve la réplique en négatif de la distribution spatiale de l'intensité lumineuse du laser. Suivant ce principe, des travaux ont montré la possibilité de graver des réseaux de diffraction à l'échelle micrométrique ou des microlentilles sur des circuits intégrés.

Plus étonnante est l'influence du caractère semi-conducteur sur les morphologies d'attaque avec la découverte, dans certaines conditions de polarisation et de milieu, il est possible de réaliser une attaque hétérogène conduisant à la formation de structures micro ou nanoporeuse (dont la surface développée peut atteindre plusieurs centaines de m^2 par cm^3). La figure 2 montre un exemple de macroporosité obtenue sous illumination (homogène contrairement à la figure 1) sur une électrode de CdTe. Ce phénomène dont l'interprétation n'est pas encore complètement établie (distribution du champ électrique, effet des dopants...) est particulièrement étudié dans le cas du silicium en milieu HF [4]

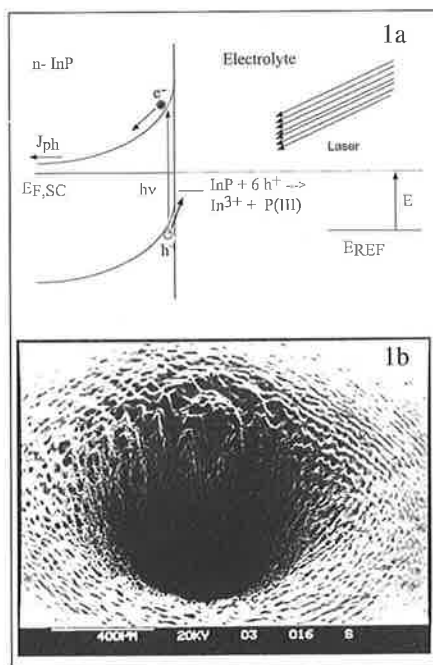


Figure 1 - Gravure photoélectrochimique dans du phosphure d'indium de type n par impact laser ($0,633 \mu\text{m}$) en milieu HCl 1M en régime potentiostatique. a) principe, b) résultat vu au MEB. D. Lincot, études non publiées (1987).

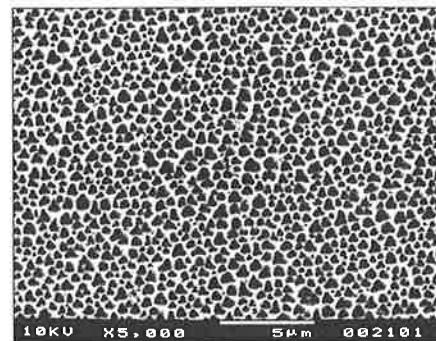


Figure 2 - Macroporosité photoélectrochimique d'une surface de CdTe de type n orientée (111) en milieu HClO_4 1M, éclairage polychromatique blanc homogène. D. Lincot, C. Kertesz études non publiées (1987).

où il apparaît dans des domaines très étroits de potentiel (type p) ou d'illumination (type n). Il semble que ce mécanisme d'attaque puisse se généraliser à d'autres semi-conducteurs (ex : GaP, GaAs). Il ouvre de nombreuses perspectives d'applications compte tenu des propriétés spécifiques des matériaux poreux (luminescence, capteurs).

Du décapage à la synthèse de semi-conducteurs à partir de solutions

Les méthodes en solution se sont développées depuis très longtemps pour le dépôt de couches de métaux et d'alliages métalliques, par voie électrolyse et par voie électrochimique. Elles se sont imposées dans de nombreux domaines industriels allant de revêtements à l'échelle micrométrique du m^2 ou plus pour les revêtements anti-corrosion [1]. Outre les fonctions conduction électrique et protection, des dépôts très sophistiqués (composition, structures multicouches) sont aussi utilisés pour des fonctions spécifiques comme les mémoires magnétiques [1]. En comparaison, le dépôt de semi-conducteurs en solution est resté quasi inexistant alors que s'imposaient les méthodes de dépôt à partir de la phase vapeur, comme l'évaporation (PVD pour physical vapor deposition) et le dépôt chimique (CVD pour chemical vapor deposition). On assiste aujourd'hui à l'émergence de cette approche, que nous nous proposons maintenant de présenter.

Le dépôt chimique en solution

La précipitation de solides dans des conditions hautement spécifiques est une spécialité de la chimie des solutions développée à des fins d'analyse par séparation ou de préparation de produits de base très purs sous forme de poudres [5]. On joue alors sur la très grande affinité des cations métalliques pour de nombreux anions entraînant la formation de composés définis dont la solubilité est minimale dans les conditions choisies. Ces composés ioniques sont pour la plupart des semi-conducteurs (tableau I), certains sont très connus comme les chalcogénures et oxydes (sulfures, séléniures, tellures), d'autres le sont beaucoup moins comme les thiocyanates, les halogénures par exemple. Cependant, alors que pour l'analyse quantitative l'objectif visé est la formation de précipité en solution en minimisant les dépôts adhérents sur les parois du becher... c'est précisément l'opposé de l'objectif recherché maintenant pour la formation de couches minces sur des substrats !

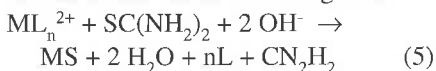
Les différents mécanismes de formation de couches minces sont présentés dans la figure 3. Le dépôt peut s'effectuer atome par atome (ou ion par ion) (a), par agglomération de clusters formés en solution (b), ou par un mécanisme mixte (c). Chaque type de dépôt peut être intéressant, les dépôts de type (b) ou (c) par exemple peuvent permettre d'élaborer des films particuliers avec des grains de taille nanométrique possédant des propriétés (optiques par exemple) spécifiques. Le mécanisme de dépôt est gouverné au premier ordre par les lois classiques de la précipitation (homogène et hétérogène).

La précipitation d'un composé suivant la réaction globale :



est contrôlée par le produit ionique $PI = [M^{2+}][S^{2-}]$ en solution. La précipitation s'effectue lorsque celui-ci est supérieur au produit de solubilité PS . Dans la réalité, la précipitation se fait lorsque la sursaturation ($S=PI/PS$) atteint une valeur critique S^* permettant la nucléation en solution (précipitation homogène). Pour des valeurs inférieures, la solution est en situation métastable et la précipitation s'effectue uniquement sur

des sites de nucléation préexistants aux interfaces solide/liquide présents en solution (précipitation hétérogène) suivant le mécanisme atome par atome. Pour utiliser ce mécanisme en vue de la formation de couches minces sur des substrats, il faut pouvoir contrôler précisément le degré de sursaturation tout en ayant un réservoir suffisant de réactifs en solution pour que la réaction puisse se faire avec une vitesse suffisante. La chimie des solutions offre alors toute une panoplie de ligands permettant le masquage des cations métalliques par formation de complexes. Pour les anions comme les ions sulfures, par exemple, les choix sont plus limités, le masquage le plus courant étant la complexation avec les protons (H_2S , HS^-). Bien que les dépôts soient possibles comme le montre l'exemple extraordinaire des synthèses minérales naturelles ou artificielles par voie hydrothermale utilisant un déséquilibre du potentiel chimique créé par un gradient de température [6], ils sont assez difficiles à contrôler et généralement lents. La « rupture technologique » est venue par un masquage plus efficace des ions sulfures à l'aide de molécules organiques hydrolysables comme les thiocarbamides, utilisées initialement pour améliorer les procédés de séparation [7]. Emerson-Reynolds [8] notait, dès 1884, que la précipitation du PbS en milieu ammoniacal avec la thiourée conduisait à la formation de films très adhérents et spéculaires sur les parois du becher suivant la réaction globale :



où L est un ligand. Cette méthode est devenue la méthode de base pour la fabrication de détecteurs infrarouges à base de PbS à partir des années 30, utilisée encore aujourd'hui par les fabricants de composants infrarouges.

Sur le plan du principe cette méthode est strictement l'équivalent en solution du dépôt chimique en phase vapeur, c'est pourquoi elle est maintenant appelée CBD ou CSD pour **chemical bath/solution deposition**. C'est avec dans l'esprit cette analogie, et le développement fulgurant de la CVD, que nous avons entrepris dès 1989 au laboratoire son étude approfondie avec pour composé de référence le CdS .

Le milieu de dépôt de base est le milieu ammoniacal, qui permet de complexer les cations et de fixer précisément le pH en jouant sur le couple NH_3/NH_4^+ . En présence de thiourée, le dépôt a lieu suivant la réaction globale (5). L'étude systématique de la vitesse de croissance, mesurée *in situ* par la

Tableau I - Propriétés semi-conductrices et produits de solubilité de quelques composés obtenus par précipitation.

Composé	Produit de solubilité pK_s	Largeur de bande interdite type électrique
CdS	26,1	2,4 - n
CdSe	34,2	1,75 - n
CdTe	42	1,5 - n, p
ZnO	16,7	3,3 - n
ZnS	24,3	3,8 - n
ZnSe	26,4	2,7 - n, p
ZnTe	33,1	2,3 - p
Cu_2O	14	2,17 - n, p
Cu_2S	47	1 - p
$CuSCN$	12,7	3,3 - p
CuI	12	3 - n, p
NiO	17	2,1 - p
PbO	16	2,7 - n

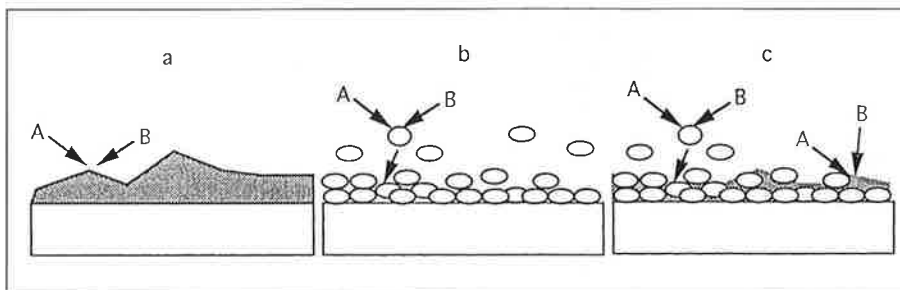
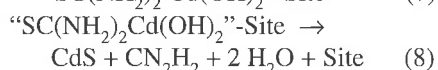
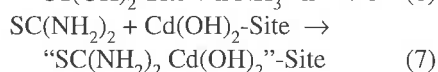
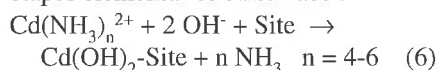


Figure 3 - Représentation des différents mécanismes possibles de dépôt chimique d'une couche mince. a) croissance atome par atome, b) croissance par agglomération de clusters formés en solution, c) croissance mixte par combinaison des mécanismes précédents.

technique de microgravimétrie à quartz [9], a permis d'établir l'équation globale de vitesse et de la lier à un mécanisme de réaction mettant en jeu des étapes élémentaires en surface :



Ce mécanisme autocatalytique fait apparaître de façon explicite l'importance des sites réactifs de surface et la formation d'un intermédiaire réactionnel entre la thiourée et les molécules d'hydroxyde de cadmium adsorbées. Ces étapes de surface sont cinétiquement limitantes, ce qui a pour conséquence de rendre le dépôt indépendant du régime hydrodynamique et favorise l'obtention de films présentant une excellente homogénéité latérale. Une autre conséquence est que les concentrations de réactifs en surface sont à l'équilibre et correspondent à celle prévues par les équilibres en solution. C'est ainsi qu'il est possible de prévoir aussi bien l'influence du pH que celle des concentrations d'ammoniaque ou de cadmium. Ces résultats ont été très importants car ils ont montré le caractère hautement prédictif et contrôlable du dépôt chimique en solution, condition nécessaire à une utilisation pratique.

Le mécanisme de croissance atome par atome est très favorable à l'obtention de dépôts d'excellente qualité structurale. Nous avons ainsi pu démontrer qu'il était possible

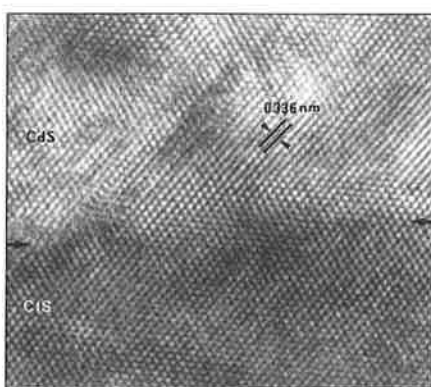


Figure 4 - Coupe transverse d'une interface CuInSe_2 (obtenue par MBE) / CdS (obtenue par CBD) réalisée par microscopie électronique à transmission à haute résolution montrant l'excellente qualité de l'épitaxie du CdS déposé chimiquement à 85 °C (d'après [12]).

d'atteindre un régime de croissance épitaxiale lorsque le substrat est lui même monocristallin (InP [10], GaP [11], CuInSe_2 [12]) comme l'illustre (figure 4) le cliché de diffraction électronique à transmission montrant la qualité de l'interface entre CuInSe_2 et CdS . L'épitaxie est obtenue y compris en présence d'un fort désaccord des paramètres de maille (CdS/GaP [11]). Cette possibilité de croissance épitaxiale pratiquement à basse température (dès 60 °C) apparaît comme une caractéristique majeure des croissances en solution vis-à-vis des dépôts en phase vapeur. Il est intéressant de noter que la notion d'épitaxie est d'ailleurs née à partir d'expériences en solution avec l'observation des caractéristiques structurales des cristaux d'halogénures alcalins obtenus par précipitation hétérogène sur des monocristaux de mica [13]. En phase vapeur, l'abaissement des températures de dépôt est un objectif constant qui explique l'utilisation de plus en plus fréquente de précurseurs organométalliques comme le présente un article récent [14]. L'épitaxie résulte d'une capacité de reconnaissance des sites par les espèces réactives en surface et d'une certaine mobilité superficielle leur permettant de s'y rendre. On peut penser que l'environnement électrolytique favorise une croissance ordonnée grâce à des échanges plus aisés avec la solution du fait de la solubilisation sous forme ionique (analogie avec les mécanismes de dissolution/précipitation). L'existence d'énergies de liaison élevées entre les éléments des composés a aussi un effet décisif dans la sélectivité des sites de croissance. Là encore, les processus naturels nous fournissent l'exemple des capacités de synthèse de matériaux multinaires hautement organisés. Notons, aussi dans ce cadre, les structures cristallines remarquables associées au monde vivant... et obtenues à 37 °C pour nous ! [15]

Au-delà de caractéristiques structurales, les films obtenus par CBD présentent généralement, dès formation, des propriétés semi-conductrices (optiques, électriques) compatibles avec des applications optoélectroniques.

Comme nous l'avons décrit récemment [16], les travaux sur le dépôt chimique des semi-conducteurs couvrent maintenant de nombreux composés

comme le montre le tableau II. Ceux-ci concernent principalement les sulfures et les séléniures binaires. Le choix des précurseurs chalcogénures est très varié, incluant d'ailleurs des espèces ioniques, comme le montre le tableau III. Au sein d'une même famille, il est possible d'agir sur la réactivité en jouant sur la nature des groupements chimiques, c'est ainsi que le caractère donneur de soufre augmente lorsqu'on passe de l'allylthiourée à la thiourée et à la thioacétamide. Un axe intéressant de recherche a trait au dépôt de ternaires qui permet une adaptabilité accrue des propriétés semi-conductrices. Par exemple, des films de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ont des propriétés adaptables suivant x entre celles de CdS ($E_g^a \approx 2,4 \text{ eV}$) et celles de ZnS ($E_g^a \approx 3,6 \text{ eV}$).

Tableau II - Couches minces semi-conductrices obtenues par dépôt chimique en solution.

As_2S_3 , Ag_2S , Bi_2S_3 , CdS , CoS , Cu_xS , In_2S_3 , MnS , NiS , PbS , PdS_2 , Sb_2S_3 , SnS_x , ZnS , Bi_2Se_3 , CdSe , CoSe , Cu_xSe , NiSe , PbSe , Sb_2Se_3 , SnSe , ZnSe , CdTe (Cd,PbS), (Cd,ZnS), CuInS_2 , (Hg,PbS), (Cd,ZnSe), CuInSe_2 , Cd(S,Se) , Zn(S,Se) , In(S,OH) , Sn(S,OH) , Zn(S,OH)

Tableau III - Précurseurs utilisables pour la synthèse de couches minces de semi-conducteurs chalcogénures (sulfures et séléniures).

Thiourée : $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$
 Thioacétamide : SCNH_2CH_3
 Éthylthiourée : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCSNH}_2$
 Allylthiourée : $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NHCSNH}_2$
 Ions thiosulfate : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 Séléniourée : $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$
 Diméthyl séléniourée : $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{CSe}$
 Sélénosulfate : SeSO_3^{2-}

Le dépôt électrochimique

Les recherches sur le dépôt électrochimique de semi-conducteurs ont commencé il y a une vingtaine d'années. Actuellement, de nombreux chalcogénures binaires et ternaires (essentiellement tellurures et séléniures) ont été déposés avec succès [17] (tableau IV). Sur le plan fondamental, ces recherches ont été marquées par les travaux et les concepts de Kröger *et al.* sur le dépôt cathodique de CdTe en milieu acide [18, 19] suivant la réaction globale :

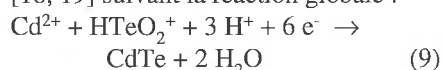
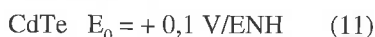
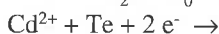
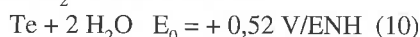


Tableau IV - Quelques exemples de semi-conducteurs déposés par électrolyse,

CdS, ZnS, ZnSe, ZnTe, ZnO, CdSe, CdTe, Cd(Se,Te), Cd _x Hg _{1-x} Te, Cu ₂ Se, Cu ₂ S, Cu ₂ O, In ₂ Se ₃ , CuInSe ₂ , CuInTe ₂ , CuSCN

La particularité du dépôt de CdTe est la possibilité d'obtenir, dès formation, des films présentant des caractéristiques semi-conductrices de type n avec une bande interdite bien marquée et bien cristallisée [20]. La composition des films apparaît très proche de la stœchiométrie dans un large domaine de potentiel de dépôt et de composition de la solution, dès lors que la concentration en cadmium est en excès par rapport à celle du tellure. Cela permet de décomposer la réaction globale en deux réactions consécutives :



On constate que la formation de tellure entraîne la formation de CdTe à un potentiel plus positif que celui du dépôt de cadmium métallique ($E_0 = -0,4 \text{ V}$) comme l'illustre le cas 1 du schéma de la figure 5. Cette différence provient de l'effet de l'énergie libre de formation du CdTe ($\Delta E = -\Delta G_f^0/2 F = 0,5 \text{ V}$) qui permet un dépôt sous potentiel du cadmium [18, 20]. On peut imaginer dans certains cas que le dépôt du composé se fasse avant l'élément le plus noble (cas 2 de la figure 5). Cet effet fondamental permet d'expliquer le phénomène d'autorégulation de la composition et la qualité structurale des films. Nous avons montré, pour la première fois, que, dans des conditions optimisées, il était possible d'obtenir une croissance épitaxiale de films de CdTe électrodéposés [21]. Ce phénomène de dépôt sous potentiel est valable pour la plupart des semi-conducteurs chalcogé-

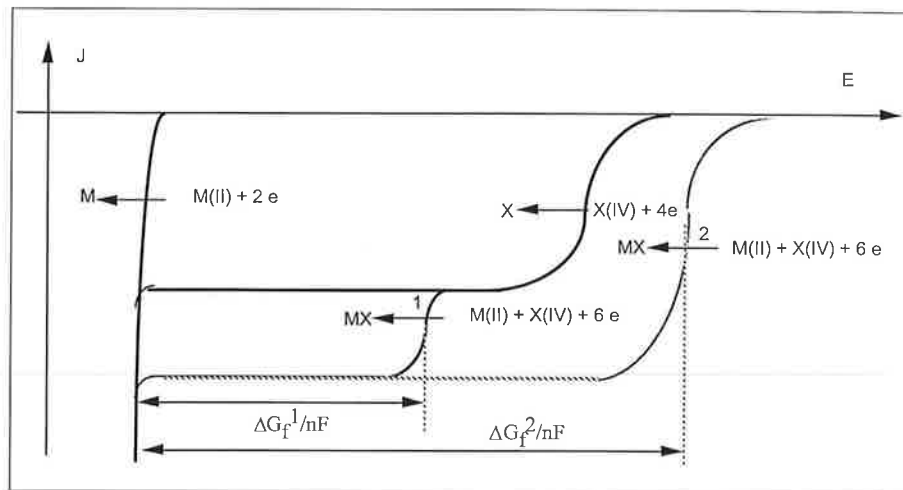


Figure 5 - Allure théorique des caractéristiques courant-potential pour le dépôt cathodique d'un composé MX suivant la valeur de l'énergie libre de formation dans deux cas caractéristiques, expliquant le mécanisme d'autorégulation de la composition. Le dépôt de X est supposé sous contrôle diffusionnel. Le dépôt de CdTe en milieu acide correspond au cas 1.

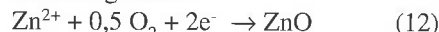
nures et oxydes comme l'illustre le tableau V. Récemment, la croissance épitaxiale a été aussi démontrée pour CdSe [22]. Cette approche peut être généralisée à des solvants non aqueux comme nous l'avons montré pour le CdS en milieu DMSO [23]. Ce type de mécanisme de croissance permet d'expliquer la pureté des matériaux dans la mesure où d'autres espèces (autres ions, molécules de solvant) sont rejetées du réseau cristallin.

Dans le cas de matériaux ternaires comme CuInSe₂, il est encore difficile de faire jouer à plein le phénomène de régulation de composition [24] et les films obtenus ne présentent généralement pas de caractéristiques semi-conductrices après formation. Celles-ci peuvent être obtenues après un recuit thermique. Dans ce cas, la composition du film précurseur peut être ajustée en jouant à la fois sur le potentiel et la composition de la solution [24]. Le dépôt électrochimique offre dans ce cas aussi une grande souplesse d'utilisation. Le point à souligner est qu'il s'agit d'un procédé en deux étapes (dépôt du précurseur + recuit fonctionnalisant) qui

peut s'avérer économiquement compétitif avec les procédés traditionnels en une étape (par évaporation par exemple). Cette approche est bien illustrée par les travaux de notre groupe sur le CuInSe₂ [24-25] qui avaient été d'ailleurs sélectionnés dans la revue *Chemistry and Industry* [26].

Le dépôt électrochimique d'oxydes

Lorsque l'on considère l'influence de l'anion chalcogénure sur l'énergie libre de formation, on constate que les conditions les plus favorables pour les dépôts autorégulés sont obtenues pour les oxydes (tableau V). C'est ainsi que l'oxyde de zinc, par exemple, peut être obtenu théoriquement à partir de près d'un volt au-dessus du potentiel de dépôt du zinc métallique en utilisant la réaction globale :



Nous avons voulu étudier ce cas spécifiquement comme cas d'exemple, d'autant plus important d'ailleurs que l'oxyde de zinc est un matériau non seulement intéressant pour ses propriétés semi-conductrices (semi-conducteur à grande bande interdite, donc transparent dans le visible, pouvant aussi être très conducteur), mais aussi pour ses propriétés catalytiques et luminescentes. Très rapidement, il nous est apparu que malgré la simplicité de la réaction 1, il n'était pas immédiat de déposer du ZnO, et ce en milieu

Tableau V - Comparaison des conditions théoriques de formation de chalcogénures et oxyde de zinc par électrodépôt cathodique.

Composé	ΔG_f^0 kJ.mol ⁻¹	$\Delta G_f^0/2F$ V	E_0 (Zn/Zn ²⁺)	E_0 (ZnX/Zn ²⁺ X)	E_0 (X(IV)/X)
ZnTe	-117,7	0,73	-0,76	-0,15	0,55
ZnSe	-137	0,71	"	-0,05	0,74
ZnS	-193	1	"	0,24	0,45
ZnO	-318	1,64	"	0,93	-

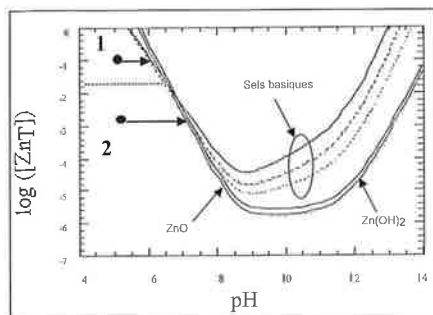
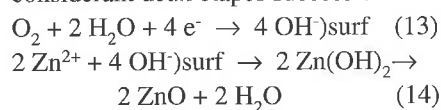
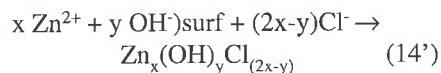


Figure 6 - Principe du dépôt d'oxyde de zinc ou de sels basiques par électroprécipitation de surface due à la réduction de l'oxygène dissous, en fonction de la concentration de zinc (II) en milieu chlorure : (1) formation de sels basiques, (2) formation de ZnO (à chaud) ou Zn(OH)₂ (à température ambiante). D'après [27].

aqueux, la plupart des traités de chimie analytique ne mentionnent que l'existence de l'hydroxyde. En effet, les dépôts obtenus étaient le plus souvent des hydroxydes et des hydroxydes complexes contenant aussi des anions du milieu (sels basiques). En milieu chlorure, par contre, nous avons pu obtenir le composé, mais dans des conditions particulières de composition de la solution et seulement pour des températures supérieures à 50 °C [27]. L'aspect très intéressant et particulièrement pédagogique est que l'ensemble des résultats s'interprète en utilisant directement des concepts de chimie des solutions (entrant dans le cas des précipitations compétitives décrit par B. Trémillon [5]), qui n'apparaissent pas lorsque l'on écrit simplement (12). Pour cela, il faut tenir compte de la question de la solubilité. La figure 6 présente la solubilité conditionnelle des corps solides susceptibles de se former en milieu chlorure en fonction du pH. La réaction de dépôt de ZnO peut s'interpréter en considérant deux étapes successives :



ou



elle s'effectuerait par augmentation du pH local à la surface et précipitation.

Ce mécanisme d'électroprécipitation se voit sur les différentes trajectoires représentées sur la figure pour différentes concentrations [Zn(II)_T] conduisant soit à la formation des sels basiques pour les concentrations élevées (cas 1) ou à ZnO au-dessous d'un certain seuil (cas 2) en parfait accord

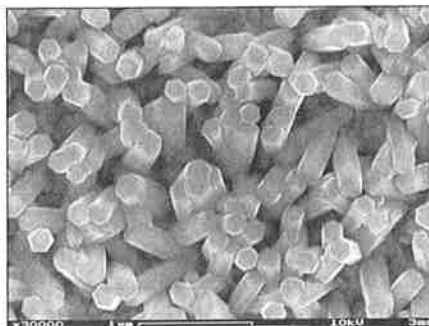


Figure 7 - Vue au microscope électronique de cristaux d'oxyde de zinc obtenus par électroprécipitation.

avec les résultats expérimentaux. Ainsi, contrairement aux autres chalcogénures qui sont très insolubles, le cas du ZnO est un exemple de dépôt dans des conditions locales (en surface) thermodynamique d'équilibre. Ceci devrait favoriser encore plus la capacité d'arrangement structural des couches grâce aux phénomènes de dissolution précipitation. C'est, en effet, le cas comme le montre la figure 7 où les cristallites de ZnO monocristallins apparaissent, dont la taille peut atteindre plusieurs microns. La structure de dépôt peut être obtenue ouverte comme ici, ou compacte, suivant les conditions de nucléation sur le substrat. Comme on peut l'attendre, les couches présentent d'excellentes propriétés optiques et sont de type n. Il est intéressant de noter que les possibilités de dépôt électrochimique d'oxydes sont très ouvertes - la réduction catalytique des ions nitrates permet également les dépôts cathodiques [28] - mais il existe également des possibilités de jouer sur les degrés d'oxydation du métal, dont l'un conduit à un composé insoluble. C'est le cas, par exemple, du dépôt de Cu₂O à partir de sels cuivriques en réduction ou de AgO en oxydation. Il apparaît également que les matériaux formés sont également d'excellente qualité structurale.

Applications photovoltaïques

Les méthodes de dépôt en solution se sont progressivement imposées dans le domaine de la fabrication de cellules photovoltaïques en couches minces au côté des méthodes traditionnelles en phase gazeuse. La figure 8 montre les structures des cellules actuellement en passe d'être commercialisées, les cellules à base de CdTe (a) et les cellules à

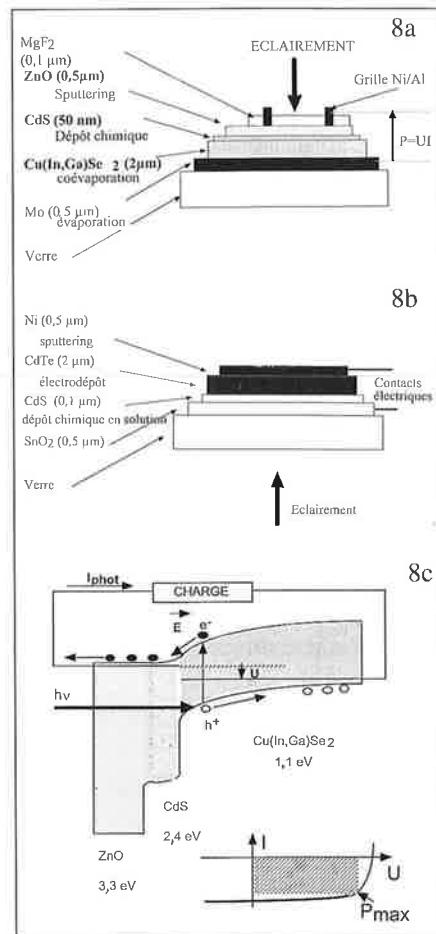


Figure 8 - Structure des cellules photovoltaïques en couches minces à base de CdTe (a) et à base de CuInSe₂(b). Principe de fonctionnement des cellules au CuInSe₂(c).

base de CuInSe₂ (noté CIS, les couches contiennent en fait 10-20 % de gallium) (b), ainsi que le principe de fonctionnement (c). La progression des rendements est impressionnante comme le montre la figure 9 (adaptée de [29]) et rend ces filières crédibles vis-à-vis des filières actuelles au silicium (silicium amorphe en couche mince, figure 9, mais aussi le silicium massif polycristallin dont le rendement record est 17-18 %). Les cellules CIS en particulier viennent d'atteindre un rendement record de 18,8 % [30] et il est probable qu'elles franchiront la barre des 20 % prochainement. Le point intéressant est que la fabrication de ces cellules fait non seulement appel aux techniques traditionnelles de dépôt de couches minces en phase vapeur, mais aussi aux techniques de dépôt en solution. En effet, les couches de sulfure de cadmium situées au cœur de la zone active des cellules au CIS sont faites par CBD (notre groupe a participé de façon déterminante à ces travaux), de même

les couches de CdS utilisées pour les cellules à base de CdTe peuvent être également préparées par CBD. Cela prouve la qualité des couches ainsi déposées en accord avec les caractéristiques décrites précédemment. Des panneaux à base de CIS sont actuellement en cours de commercialisation par la société Siemens, avec des rendements annoncés de 11,8 % pour des modules de 0,36 m². L'utilisation de la technique CBD tend à s'élargir maintenant à d'autres couches en remplacement du CdS [31]. D'excellents résultats sont obtenus en utilisant des couches d'hydroxysulfure de zinc ou d'indium, récemment des couches de ZnSe déposées par CBD ont aussi permis d'atteindre de hauts rendements. L'utilisation de CdS CBD s'avère également très intéressante pour la formation de jonctions de haut rendement sur des monocristaux d'InP avec des rendements proches de 17 %. Notons que l'utilisation de la méthode CBD apparaît également pour la passivation des surfaces des dispositifs électroniques à commutation rapide basés sur les composés III-V. C'est ainsi que d'excellents résultats ont été obtenus avec une couche de CdS interfaciale pour des structures MISFET à base d'InP [32]. Dans ce cas, le CdS aurait pour effet de passiver les défauts électroniques de surface associés chimiquement à des lacunes de phosphore.

Parallèlement aux dépôts chimiques, le dépôt électrochimique prend également une importance de plus en plus grande pour la fabrication de cellules photovoltaïques. C'est ainsi que le dépôt par électrolyse de CdTe, en combinaison avec le dépôt de CdS par CBD, est maintenant utilisé industriellement par la compagnie BP qui commence la commercialisation de modules [33].

Dans ce cas, le CdTe est soumis après dépôt à un traitement thermique qui a pour effet de convertir le matériau en type p. Les cellules à base de CdTe sont un exemple remarquable d'utilisation des méthodes de dépôt en solution des semi-conducteurs. Compte tenu des avantages de ces méthodes sur le plan industriel (simplicité, faibles coûts, effets d'échelle) largement démontrés par l'industrie des revêtements métalliques, des efforts soutenus sont mainte-

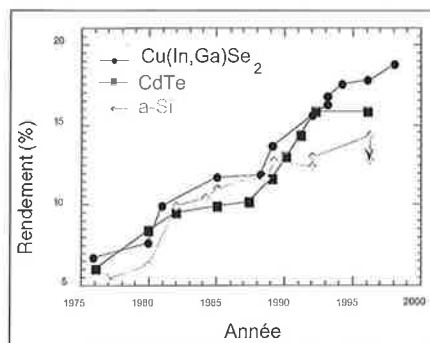


Figure 9 - Évolution du rendement de trois cellules en couches minces (d'après [29]).

nant engagés pour tenter d'adapter cette méthode à la filière CIS. Dans ce cas, les difficultés sont plus grandes comme nous l'indiquons dans la section précédente pour obtenir, dès formation, des films de bonne qualité. Heureusement, cet inconvénient est compensé par d'excellentes propriétés de fonctionnalisation par traitement thermique, qui font que, à l'issue de ces deux étapes, les propriétés en volume des couches tendent vers celles des couches coévaporées. Les limitations sont actuellement liées au contrôle des propriétés de surface. Les travaux actuels aux États-Unis montrent que si la surface est reingénierée en phase vapeur, les rendements obtenus s'approchent de ceux obtenus avec le dépôt sous vide uniquement (14,8 % [34]). Notre laboratoire travaille activement dans le développement d'une filière CIS par électrolyse [25].

Les perspectives d'utilisation des synthèses en solution des semi-conducteurs en couches minces ne se limitent pas aux chalcogénures mais peuvent s'étendre aux oxydes comme nous l'avons illustré pour le ZnO. Nous avons voulu voir s'il était possible de

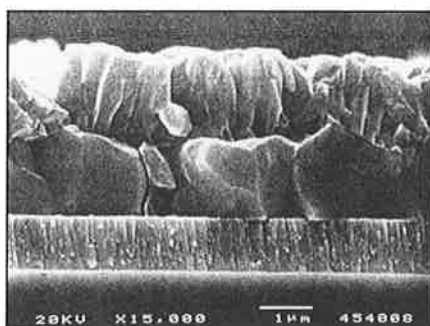


Figure 10 - Vue en coupe transverse au MEB d'une cellule CuInSe₂/ZnO où le ZnO a été déposé par électrolyse. Le rendement obtenu est proche de 10 %.

réaliser des jonctions à base de CIS utilisant une fenêtre de ZnO électrodéposé. Ces essais ont été couronnés de succès puisque des rendements proches de 10 % ont été obtenus à la suite d'une première campagne d'essais [35]. La cellule réalisée est montrée en coupe transverse dans la figure 10 (structure verre, Mo, CuInSe₂ coévaporé à l'université de Stuttgart - Dr H. W. Schock, ZnO électrodéposé). La voie est ainsi ouverte à la réalisation de structures complètes majoritairement à partir de méthodes en solution.

Conclusions

Dans cet article, nous avons voulu montrer l'actualité des méthodes de synthèse en solution pour l'élaboration de matériaux semi-conducteurs. Contrairement à une opinion communément admise, ces méthodes sont aptes à concurrencer et à compléter les méthodes traditionnelles de dépôt sous vide pour la réalisation de dispositifs performants. Il est ainsi probable que, dans un futur proche, se développeront des technologies avancées de dépôt en solution de semi-conducteurs et, de façon plus large, de couches non métalliques (oxydes en particulier) qui, à l'instar de leurs aînées consacrées aux revêtements métalliques, offriront les possibilités de production à grande échelle nécessaire à une industrie de masse comme devrait le devenir le photovoltaïque. Ces ouvertures vers les applications doivent stimuler un approfondissement nécessaire des études fondamentales autour de la croissance et de la réactivité des semi-conducteurs en solution. Nous avons mis en relief, aussi bien dans les dépôts chimiques qu'électrochimiques, le rôle essentiel joué par l'énergie libre de formation élevée de ces composés dans la capacité d'autoorganisation des matériaux. La possibilité d'utiliser de façon raisonnée la nature du milieu (aqueux, non aqueux, acide, basique, complexants, additifs...) autour de principes de bases de la chimie des solutions (complexation précipitation, oxydo-réduction précipitation) offre un champ largement inexploré et extrêmement vaste pour l'ingénierie des semi-conducteurs en solution.

Remerciements

Ces recherches doivent beaucoup au travail d'équipe avec Jacques Vedel durant de nombreuses années, que je remercie tout particulièrement en cette occasion. Mes remerciements vont aussi aux autres membres permanents de l'équipe (Pierre Cowache, Jean-François Guillemoles). Je tiens à souligner le rôle essentiel, tout au long de ces recherches, des étudiants et doctorants formés au DEA de chimie analytique dirigé par Bernard Trémillon. C'est aussi l'occasion de remercier l'ADEME et le programme ECODEV du CNRS pour leur soutien constant ainsi que la communauté européenne et nos partenaires dans le cadre des programmes JOULE sur les énergies renouvelables.

Références

- [1] *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, H. Gerischer, C. Tobias Editeurs, VCH, volume 3, 1994 ; a) dissolution des semiconducteurs : W. P. Gomes, H. H. Goosens, 1-55, b) dépôts électroless : Y. Okinaka, T. Osaka, c) mémoires magnétiques : P. C. Andricacos, L. T. Romankiw.
- [2] L. McGhee, S. G. McMeekin, I. Nicol, M. Robertson, J. M. Winfield, *J. Mat. Chem.*, 1994, 4, p. 29.
- [3] R. Iyer, R. R. Chang, D. L. Lile, *Applied Physics Letters*, 1988, 53, p. 134.
- [4] *Properties of Porous Silicon*, Leigh Canham Ed., EMIS Data reviews series n° 18, INSPEC London, 1997.
- [5] B. Trémillon, *Électrochimie analytique et réactions en solutions*, tomes 1 et 2, Masson, 1993.
- [6] A.E.D.M. van der Heijden, G.M. van Rosmalen, *Industrial Mass Crystallisation, Handbook of Crystal Growth*, vol. 2, D. T. J. Hurle, Elsevier, 1994, p. 318.
- [7] E. Swift, E. A. Butler, *Analytical Chem.*, 1956, 28, p. 146.
- [8] J. Emerson-Reynolds, *J. Chem. Soc.*, 1884, 45, p. 162.
- [9] R. Ortega-Borges, D. Lincot, *J. Electrochemical Society*, 1993, 140, p. 3464.
- [10] D. Lincot, R. Ortega-Borges, M. Froment, *Applied Physics Letters*, 1994, 64, p. 569.
- [11] D. Lincot, B. Mokili, R. Cortès, M. Froment, *Microscopy Microanalysis and Microstructure*, 1996, 7, p. 217-224.
- [12] M. Furlong, M. Froment, R. Cortès, A. N. Tiwari, M. Krejci, H. Zogg, D. Lincot, *J. Cryst Growth*, 1998, 193, p. 114.
- [13] D. W. Pashley, *Adv. Phys.*, 1956, 5, p. 173.
- [14] L. Valade, F. Teyssandier, *L'Actualité Chimique*, 1999, 2, p. 14.
- [15] D. Perl-Treves, *La Recherche*, 1998, 305, p. 34.
- [16] D. Lincot, H. Cachet, M. Froment, *Advances in Electrochemical Engineering*, vol. 6, D. Kolb and R. Alkire Ed., Wiley-VCH, 1999.
- [17] G. Hodes, Electrodeposition of II-VI semiconductors, *Physical Electrochemistry*, I. Rubinstein Editor, M. Dekker Inc., New York, 1995, p. 515.
- [18] F. A. Kröger, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 125, p. 2028.
- [19] C. Sella, P. Boncorps, J. Vedel, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 133, p. 2910.
- [20] A. Kampmann, P. Cowache, B. Mokili, J. Vedel, D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 387, p. 53.
- [21] D. Lincot, A. Kampmann, B. Mokili, J. Vedel, R. Cortès, M. Froment, *Applied Physics Letters*, 1995, 67, p. 2355.
- [22] H. Cachet, R. Cortès, M. Froment, G. Maurin, *J. Solid State Electrochem.*, 1997, 1, p. 100.
- [23] M.J. Furlong, D. Lincot, M. Froment, R. Cortes, *Proceedings of the Electrochemical Society Proceedings*, vol. 97-27, p. 106.
- [24] L. Thouin, S. Massaccesi, S. Sanchez, J. Vedel, *J. Electroanalytical Chem.*, 1994, 374, p. 81.
- [25] J. F. Guillemoles, P. Cowache P., A. Lussou, K. Fezzaa, F. Boisvion, J. Vedel, D. Lincot, *J. Appl. Phys.*, 1996, 79, p. 7293-7302 ; *Advanced Materials*, 1994, 5, p. 376 et 379.
- [26] *Chemistry and Industry*, août 1994, p. 604.
- [27] S. Peulon, D. Lincot, *Advanced Materials*, 1996, 8, p. 166-169 ; *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145, p. 864-874.
- [28] J. A. Switzer, *Am. Ceram. Bull.*, 1987, 66, p. 1521.
- [29] H. W. Schock, A. Shah, *Proceedings 14th EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Stephens & Ass. Ed, 1997, p. 2000. Références citées.
- [30] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, F. Hasoon, R. Noufi, *Progress in photovoltaic*, sous presse.
- [31] D. Lincot, J. F. Guillemoles, P. Cowache, A. Marlot, C. Lepiller, B. Canava, E. B. Yousfi, J. Vedel, *Proceedings 2nd World Conf. on photovoltaic solar energy conversion*, 1998, p. 440, et références citées.
- [32] K. Vaccaro, H. M. Dauplaise, A. Davis, S. M. Spaziani, J. P. Lorenzo, *Applied Physics Letters*, 1995, 67, p. 527.
- [33] M. E. Özsan, D. R. Johnson, D. W. Lane, K. D. Rogers, *11th European Photovoltaic Conf.*, 1994, p. 1600.
- [34] R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, H. Wiesner, F. Hasoon, J. E. Granata, K. Ramanathan, J. Alleman, J. Keane, A. Mason, R. J. Matson, R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145, p. 3435.
- [35] D. Lincot, B. Canava, S. Quenet, S. Peulon, H. W. Schock, *14th European photovoltaic solar energy Conference*, 1997, p. 2168.

Le programme Matériaux du CNRS

Les Assises Matériaux, tenues en décembre 1997 à l'INSA de Lyon, ont mobilisé la communauté scientifique avec plus de sept cents participants, dont de nombreux industriels. Elles se sont notamment traduites par la publication des conclusions formulées par l'ensemble des groupes de travail et leurs coordinateurs dans différents secteurs relevant de la science et du génie des matériaux¹. C'est sur la base de leurs recommandations que, suite à la création du programme Matériaux^{*} et², le comité de pilotage³ a défini sa politique scientifique, exposée à cette occasion, et précisé les modes d'intervention du programme⁴.

Le programme a mis progressivement en œuvre ces différents modes d'intervention depuis février dernier, date de l'installation dans les locaux de la délégation régionale de Paris A. L'une des préoccupations premières a été le lancement des appels d'offres prévus dans plusieurs domaines jugés prioritaires à l'issue de la réflexion d'ensemble évoquée ci-dessus. D'une part, la communauté scientifique avait exprimé le souhait de voir rapidement mis en place un cadre permettant l'émergence de nouveaux projets interdisciplinaires. D'autre part, les concertations préalables au démarrage des autres actions, qui impliquent pour la plupart un partenariat avec des organismes ou des entreprises, imposaient en pratique un délai. Ces raisons nous ont donc conduits, en 1998, à privilégier la procédure d'appels d'offres.

Un an après la tenue des Assises, le temps est venu de tracer un premier bilan des activités du programme, notamment à l'attention des nombreuses équipes qui ont soumis des projets. C'est l'objectif de ces quelques pages, adressées également aux directeurs d'unités, et que nous vous invitons à communiquer autour de vous... en nous faisant part de vos réactions.

L'appel d'offres matériaux

L'écho suscité par la publication de l'appel d'offres Matériaux a été considérable, puisque environ 270 propositions, regroupant plus de 850 contributions des laboratoires, ont été soumises en mars dernier. La répartition des propositions, indiquée au tableau I, montre un intérêt équilibré des équipes pour chacun des trois grands thèmes retenus, qui concernaient, d'une part, le continuum élaborations/microstructure/propriétés pour les matériaux fonctionnels (thème 1.1) et pour les matériaux de structure (thème 1.2) et, d'autre part, les relations structure/propriétés spécifiques (thème 2).

Tableau I - Thèmes de l'appel d'offres Matériaux 1998.

	Projets reçus	Projets préselectionnés	Projets retenus
1- Exploiter et valoriser l'architecture des matériaux à ses différentes échelles			
<i>11. Matériaux fonctionnels : De nouvelles structures pour créer de nouveaux dispositifs</i>			
1.1.a. les matériaux nanostructurés	82	22	13
1.1.b. les matériaux adaptatifs	13	4	1
1.1.c. autres, divers	4	1	0
	99	27	14
<i>12. Matériaux de structure : Mieux comprendre leur comportement pour mieux les utiliser</i>			
1.2.a. détermination des propriétés locales et approches multi-échelle	43	17	8
1.2.b. réponses à des sollicitations fortes/couplées	12	5	2
1.2.c. comportement mécanique des systèmes enchevêtrés	5	1	1
1.2.d. autres, divers	13	1	0
	73	24	11
2- Inventer de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques améliorées			
2.0.a. les matériaux pour le stockage et la transformation chimique de l'énergie	19	6	2
2.0.b. les nouveaux matériaux pour l'optique	54	22	12
2.0.c. les matériaux moléculaires et polymères pour le magnétisme et l'optique	19	4	1
2.0.d. autres, divers	8	2	0
	100	34	15
Total	272	85	40

* Coordonnées du programme Matériaux :
Centre National de la Recherche Scientifique,
Délégation Paris A, 27, rue Paul Bert, 94204
Ivry-sur-Seine Cedex. Fax : 01.49.60.41.46.
- Jean François Baumard.
Tél. : 01.49.60.40.42.
E-mail : deviller@drl.cnrs.fr
- Mireille Fouletier. Tél. : 01.49.60.41.14.
E-mail : mireille.fouletier@drl.cnrs.fr
Helena Devillers. Tél. : 01.49.60.40.43.
E-mail : deviller@drl.cnrs.fr

Les contrats de programme de recherche (CPR)

Les contrats de programme de recherche (CPR) associent des partenaires industriels et/ou institutionnels sur des recherches à objectifs communs, dont les coûts sont partagés. Un CPR a souvent pour finalité la mise en place d'un dispositif susceptible de répondre à une sollicitation d'origine socio-économique, et à un besoin de recherche amont dans un secteur d'activités donné. Il s'agit alors de traduire des impératifs techniques ou technologiques en enjeux scientifiques, qui appellent la mise en commun de compétences disponibles dans les unités de recherche. A l'inverse, il peut s'agir de compléter, dans le cadre d'un partenariat, l'ensemble des connaissances acquises sur tel ou tel matériau, ou sur sa mise en œuvre, de façon par exemple à valoriser les avancées des laboratoires dans le domaine des matériaux « nouveaux ». La démarche, si les conditions sont réunies, aboutit à la signature d'un contrat entre le CNRS, les établissements universitaires tutelles des laboratoires, et les partenaires, définissant les modalités de fonctionnement, et en particulier les clauses de confidentialité, de propriété intellectuelle et d'exploitation des résultats.

Trois contrats de programme de recherche sont actuellement en cours d'exécution, tandis que quatre autres sont en phase de conclusion. Ces contrats mobilisent au total une quarantaine d'équipes.

Enfin, le montage d'actions de recherche coordonnées avec des partenaires du CEA est en cours, dont la première, portant sur le vieillissement des polymères sous irradiation, a pu démarrer à l'automne. Un comité thématique Matériaux CNRS-CEA a été constitué afin d'assurer la coordination des actions communes. Il a récemment lancé une enquête auprès des directeurs d'unités sur les compétences matériaux disponibles dans les laboratoires. Vous êtes naturellement invité, si vous ne l'avez déjà fait, à répondre à cette enquête dont les résultats vous seront communiqués.

Pour plusieurs sous-thèmes de cet appel d'offres (les matériaux nanostructurés, l'analyse multiéchelle des propriétés des matériaux de structure, les matériaux pour l'optique), le nombre de propositions confirme une actualité scientifique déjà soulignée lors des Assises. Le programme a également vocation à favoriser l'émergence de projets sur des sujets qui ne sont pas moins d'actualité, bien que moins abordés dans les laboratoires, et dont la mise en œuvre requiert une approche pluridisciplinaire (comme le comportement des matériaux de structure sous sollicitations fortes ou couplées). Au vu des réponses reçues, l'écho a été plutôt favorable, même si, au regard de leur importance économique, certains thèmes (comme par exemple le comportement mécanique des systèmes enchevêtrés ou les matériaux adaptatifs) restent délaissés.

La procédure adoptée pour l'évaluation et la sélection des projets

Par anticipation d'un nombre élevé de réponses, nous avons adopté la procédure suivante pour l'examen des propositions :

- Dans une première phase, présélection des projets par le comité de pilotage et appel à la rédaction des dossiers définitifs. Quelques incitations à des regroupements de projets ont alors été formulées par le comité.

- Dans une seconde phase, évaluation de chacun des dossiers par deux

experts, en très grande majorité des membres du comité de programme, c'est-à-dire les représentants désignés par les sections du Comité National ou les coordinateurs des cahiers de synthèse Matériaux.

- Synthèse des évaluations lors d'une réunion générale du comité de programme (tenue indépendamment du comité de pilotage).

- Décision finale prise par le comité de pilotage au vu des conclusions émises à l'issue de l'évaluation.

Cette procédure a pu être mise en œuvre dans des délais relativement courts, grâce en particulier à la disponibilité des experts. L'évolution du nombre de projets en examen pour chacun des thèmes est indiquée sur le *tableau I*. In fine, 40 projets d'une durée de deux ans et regroupant 143 équipes ont été retenus pour un financement prévisionnel de 12 MF. Malgré le nombre élevé de propositions initiales, le comité de pilotage a maintenu la politique affichée en faveur d'un financement de ces actions incitatives à un niveau significatif (300 kF et 85 kF respectivement en moyenne par projet et par équipe). La liste des projets retenus et des unités impliquées figure sur le site Web du Programme⁵.

Un bref retour sur les critères d'évaluation des projets

Malgré les informations qui ont été fournies à de nombreuses reprises, il n'est sans doute pas inutile de revenir

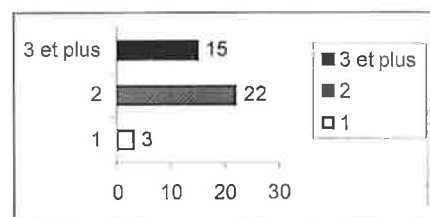


Figure 1 - Répartition du nombre de projets suivant le nombre de départements scientifiques de rattachement des unités.

sur les critères qui ont présidé à la sélection des propositions.

De la lecture du *tableau I*, il ressort qu'environ un projet sur trois a été présélectionné lors de la première phase, et ensuite qu'un sur deux a été finalement retenu. Nous nous sommes efforcés, par des courriers personnalisés, de porter l'essentiel des remarques formulées par les experts lors de la seconde phase à la connaissance des coordinateurs. Pour des raisons matérielles (simplement liées au nombre de projets), un tel retour en direction des coordinateurs était hors de portée, à notre regret, à l'issue de la première étape.

La qualité scientifique des dossiers n'a pas été, sauf exception, mise en cause. Pour essentielle qu'elle soit, elle

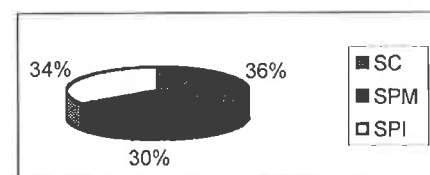


Figure 2 - Répartition des unités participant aux projets retenus selon le département scientifique de rattachement.

ne constituait cependant que le premier d'un ensemble de critères d'évaluation annoncés dans le texte de l'appel d'offres. Ont ainsi été pris en considération :

- l'originalité et le caractère innovant du projet,
- la conformité aux thèmes de l'appel d'offres,
- le caractère interdisciplinaire et interdépartemental,
- la faisabilité dans les délais impartis,
- l'organisation de la collaboration,
- la pertinence de la demande de financement.

Une attention particulière a été portée au caractère structurant, et certains projets sont d'ailleurs en cours d'évolution sous forme de GdR ou de réseau. Concrètement, la prise en compte des critères d'évaluation s'est souvent traduite par des interrogations, les plus fréquentes étant :

- Le projet ne se situe-t-il pas dans la droite ligne des activités des équipes concernées ? Quelle sera la valeur ajoutée d'un financement par le programme ?

- Cette collaboration n'est-elle pas amorcée depuis plusieurs années ?

- Le projet est-il interdisciplinaire sous le motif qu'il met en jeu des techniques de caractérisation complémentaires ?

- Le contenu du projet ne présente-t-il pas un caractère « amont » au point de ne laisser entrevoir aucun caractère d'applicabilité, même à terme, indissociable de la notion de matériau ?

- Dans combien de projets telle ou telle unité est-elle impliquée ?

Le comité de pilotage a été confronté par ailleurs à des choix difficiles, face au nombre parfois élevé de propositions émanant d'un même laboratoire ou d'un même groupe de laboratoires, qui, s'il confirme l'intérêt porté à cette action, traduit certaines limites inhérentes à la procédure d'appel d'offres.

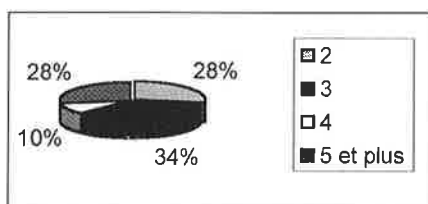


Figure 3 - Répartition des projets selon le nombre d'équipes impliquées.

Le taux de retour sur l'ensemble des propositions (15 %) est sans doute faible, mais similaire à ceux enregistrés à l'étranger pour des actions de ce type.

Un dernier commentaire concerne la répartition des projets retenus entre les départements scientifiques de rattachement des unités de recherche. Cette répartition est proche d'une distribution statistique entre les départements SPM, SPI, SC⁶, ce qui ne constitue pas en soi une surprise, puisque dans leur grande majorité les projets associaient des unités relevant de deux départements ou plus.

L'appel d'offres CNRS-INSERM

Suite aux conclusions du Colloque de Mulhouse, de nouveau présentées lors des Assises Matériaux, l'appel d'offres CNRS-INSERM Adhésion Cellules-Matériau, qui est par ailleurs le premier programme commun entre les deux établissements, a permis le démarrage de douze projets dès juin 1998. La cinquantaine de propositions a également été soumise à une double expertise, les décisions finales étant prises par un comité paritaire commun, dans lequel figuraient, pour le CNRS, des personnalités scientifiques des départements SPM, SPI, SC et SDV⁷. Les 12 projets d'une durée de trois ans concernent 19 unités CNRS, sur un total de 30 laboratoires participants. Le

budget global s'élève à 3 MF, avec un financement paritaire entre les deux organismes. La liste des projets figure également sur le site Web du Programme⁵.

En résumé et en conclusion

Le programme s'était donné pour objectifs premiers de permettre, après une phase de lancement, le démarrage rapide d'actions interdisciplinaires, et d'établir une concertation avec des partenaires industriels et institutionnels naturels qui, compte tenu de l'importance économique des matériaux, sont appelés à être interlocuteurs privilégiés du CNRS dans ce domaine.

C'est ainsi que des initiatives ont été prises en direction du CEA et de l'INSERM pour les matériaux à usage nucléaire et les biomatériaux.

Par ailleurs, les contacts noués avec les entreprises devraient permettre la signature de nouveaux contrats de programme de recherche financés à partir de 1999.

Une importance croissante devrait être accordée à ces engagements au cours de l'année prochaine. Le budget CNRS 1998 du programme s'élevait à 15,8 MF d'A.P. La plus grande part a été notifiée à l'occasion des deux appels d'offres (12 MF pour l'appel d'offres Matériaux,

Le comité de programme 1998 Représentants des sections du Comité National

Alain Fort	Section 4	IPCMS, Strasbourg
Bernard Carrière	Section 5	IPCMS, Strasbourg
Georges Kamarinos	Section 8	LPCS ENSERG, Grenoble
Michel Piecuch	Section 6	Physique des Matériaux, Nancy
Marcel Berveiller	Section 9	LPMC, Metz
Pascale Gillon	Section 10	EPM Matformag, Grenoble
Jean-Yves Cavaille	Section 15	GEMPPM, Villeurbanne
Gérard Ferey	Section 19	IREM, Versailles

Coordinateurs des cahiers de synthèse

Yves Brechet	LTPCM, Grenoble
Pierre Chavel	IOTA, Orsay
Dominique Givord	Laboratoire Louis Néel, Grenoble
Philippe Monod	LPMC, Paris
Bernard Sillion	LMOPS, Vernaison
Henri van Damme	CRMD, Orléans
Michel Tournoux	IMN, Nantes

1,5 MF pour l'appel d'offres commun CNRS-INSERM). Au total, ce sont plus de 180 équipes qui auront bénéficié cette année d'un financement par l'intermédiaire du programme. Ce nombre d'équipes est en fait du même ordre de grandeur que le nombre d'unités CNRS recensées au titre de leurs activités Matériaux.

Les travaux financés à l'occasion des deux appels d'offres « Matériaux » et « Adhésion Cellules-Matériau » feront l'objet de rencontres ou de colloques à mi-parcours, vraisemblablement en octobre 1999. L'annonce en sera faite ultérieurement.

Notes

- 1 - Les *Cahiers de synthèse pour une stratégie du CNRS en science et génie des matériaux* sont disponibles sur le site Web du CNRS.
- 2 - Le programme Matériaux a été officiellement créé en juin 1997 pour une durée de quatre ans. Il est placé sous la direction scientifique de Jean-Claude Bernier (département SC) et la responsabilité de Jean-François Baumard.
- 3 - Le responsable du programme et l'adjoint au responsable, Mireille Fouletier, sont assistés d'un comité de pilotage comprenant François Gautier (département SPM), Thierry Bretheau (département SPI) et Marc Condat (département SC).

Le comité de programme Matériaux comprend des représentants de neuf sections du Comité National (4, 5, 6, 8, 9, 10, 15, 19, 22) et des membres nommés en raison de leur compétence (coordinateurs des *Cahiers de*

Synthèse). Le comité de programme s'est notamment réuni lors de la phase d'expertise des projets soumis dans le cadre de l'appel d'offres Matériaux.

Le nouveau comité de programme du domaine scientifique « Matériaux et Technologies » a été nommé en décembre dernier. Sa composition est présentée sur le site Web du CNRS.

- 4 - Il s'agit essentiellement :
 - du lancement d'appels d'offres,
 - de la mise en place de contrats de programme de recherche (CPR),
 - de la formation de réseaux ou de groupements de recherche,
 - de l'organisation d'écoles thématiques.
- 5 - <http://www.cnrs.fr/Organisation/programmes/materiaux.html>
- 6 - SPM : sciences physiques et mathématiques, SPI : sciences pour l'ingénieur, SC : sciences chimiques.
- 7 - SDV : sciences de la vie.

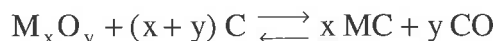
Représentations thermodynamiques des systèmes solides réactifs

Application à la réduction carburante de divers oxydes

Alexandre Maitre* attaché temporaire d'enseignement et de recherche
Pierre Lefort* professeur

Summary : *Thermodynamic diagrams of reactive solid systems : application to the carbothermic reduction of several oxides*

The classical representations used for describing thermodynamics of reactions carbon/metallic oxides following :



have been studied. On examples concerning systems TiO_2/C , ZrO_2/C , WO_3/C and Al_2O_3/C , it is shown that the diagrams of Ellingham, pressure vs temperature and composition vs temperature give static representations, more or less complete, for equilibriums at the end of the reaction. The only volatility diagrams open the way to a dynamic interpretation in terms of reaction mechanisms. For this, they are the most relevant in reactivity of solids, particularly for the carburizing of metallic oxides.

Mots clés : *Thermodynamique, réduction carbothermique, oxyde métallique, domaine d'existence.*

Key-words : *Thermodynamic, carbothermic reduction, metallic oxide, stability area.*

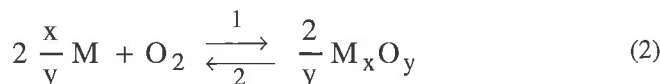
La prévision des réactions donne lieu à de nombreux calculs thermodynamiques qui utilisent les données fournies par les tables de référence [1] pour connaître la nature des phases finales en fonction des conditions réactives générales. Dans le cas de la synthèse industrielle des poudres, on se situe souvent dans le cas des mélanges solides pulvérulents pour lesquels il est important de savoir quelles sont les phases présentes à l'équilibre selon la température et la pression. C'est en particulier le cas pour la synthèse des carbures à partir des oxydes, mode de loin le plus utilisé pour leur production en raison, notamment, du faible coût des matières premières. Pour avoir une vision globale de tels systèmes, plusieurs représentations sont souvent proposées telles que les diagrammes d'Ellingham ou de volatilité. Chacune présente un intérêt, mais on ne trouve jamais d'étude comparative : c'est ce que nous avons cherché à faire, sur la base de la réduction carburante des oxydes, en prenant soin de présenter des systèmes diversifiés (TiO_2/C , ZrO_2/C , Al_2O_3/C et WO_3/C) tout en demeurant dans le cadre de la production des carbures par des réactions du type :



Les diagrammes d'Ellingham

Principe de construction : cas de deux réactifs

Le cas le plus simple de la réaction solide/gaz met en présence, par exemple, un métal M et le dioxygène dans un réacteur fermé selon :



La variation d'enthalpie libre $\Delta G_T(2)$, rapportée à une mole de dioxygène, qui accompagne la réaction spontanée de formation de l'oxyde, est liée à la variation d'enthalpie libre standard $\Delta G_T^\circ(2)$ à la pression partielle d'oxygène P_{O_2} et à la température T par :

$$\Delta G_T(2) = \Delta G_T^\circ(2) + RT \ln \frac{P^*}{P_{O_2}} \quad (3)$$

où P^* est la pression de référence (10^5 Pa ou 1 bar). Lorsque l'équilibre est atteint ($P_{O_2} = P_{O_2}^e$) alors $\Delta G_T(2) = 0$ et la relation (3) devient :

$$\Delta G_T^\circ(2) = RT \ln \frac{P_{O_2}^e}{P^*} \quad (4)$$

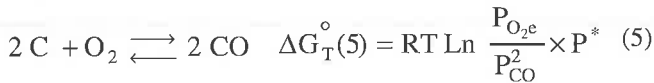
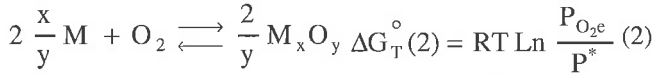
La représentation $\Delta G_T^\circ(2) = f(T)$ est linéaire et, lorsque le métal présente plusieurs degrés d'oxydation, on

* Laboratoire science des procédés céramiques et traitements de surface, 123, av. Albert-Thomas, 87060 Limoges Cedex. Tél. : 05.55.45.74.61. Fax : 05.55.45.75.86. E-mail : lefort@unilim.fr

peut donc tracer une droite pour chaque sous-oxyde, la valeur de ΔG° étant toujours rapportée à une mole de dioxygène. Le réseau ainsi obtenu constitue le diagramme d'Ellingham propre au système métal/oxygène considéré.

Systèmes réactifs simples avec 3 éléments

Gardons l'exemple du dioxygène qui peut réagir à la fois avec le métal M et avec le carbone selon :



On étudie le cas limite où la pression partielle de monoxyde de carbone dans le réacteur est fixée et proche de la pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'expression (5) peut s'écrire, par approximation, sous la forme :

$$\Delta G_T^\circ(5) = RT \ln \frac{P_{CO}^2}{P^*} \quad (6)$$

la réaction (5) étant caractérisée par sa variation d'enthalpie libre standard $\Delta G_T^\circ(5)$. Le diagramme d'Ellingham se présente à la figure 1 sous la forme de deux droites sécantes à la température T_1 . A la température T, si l'enthalpie libre standard $\Delta G_T^\circ(5)$ est inférieure à $\Delta G_T^\circ(2)$ (soit $T > T_1$), le carbone peut réduire l'oxyde selon l'équation :

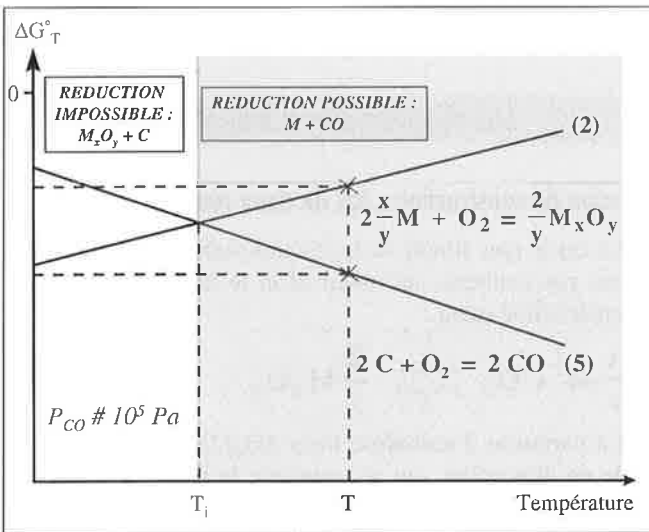
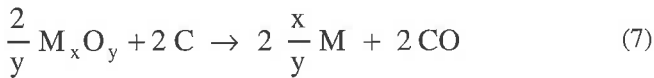


Figure 1 - Schématisation des conditions de réduction d'un oxyde métallique M_xO_y dans un diagramme d'Ellingham.

En effet, cette réaction est formellement la somme de l'équation (5) et de l'équation (2) inversée et possède une enthalpie libre $\Delta G_T^\circ(7)$ de la forme :

$$\Delta G_T^\circ(7) = \Delta G_T^\circ(5) - \Delta G_T^\circ(2) = \Delta G_T^\circ(5) - \Delta G_T^\circ(2) + RT \log \frac{P_{CO}^2}{P^*} \quad (8)$$

Pour une pression partielle de CO proche de 10^5 Pa, on peut écrire :

$$\Delta G_T^\circ(7) = \Delta G_T^\circ(5) - \Delta G_T^\circ(2) < 0 \quad (9)$$

ce qui signifie que l'équilibre (7) évolue spontanément dans le sens de la réduction de l'oxyde dans la zone grisée de la figure 1. A l'inverse, au-dessous de T_1 , les espèces stables sont l'oxyde et le carbone.

L'une des applications directes les plus classiques est la comparaison de la réactivité d'oxydes métalliques vis-à-vis du carbone. La figure 2 présente les systèmes Ti/TiO₂ et Zr/ZrO₂ dans la représentation d'Ellingham, très illustrative de la meilleure réactivité du rutile que de la zircone : sous une pression atmosphérique de monoxyde de carbone, le premier réagit au-dessus de 2 060 K alors que le second nécessite des températures de plus de 2 452 K.

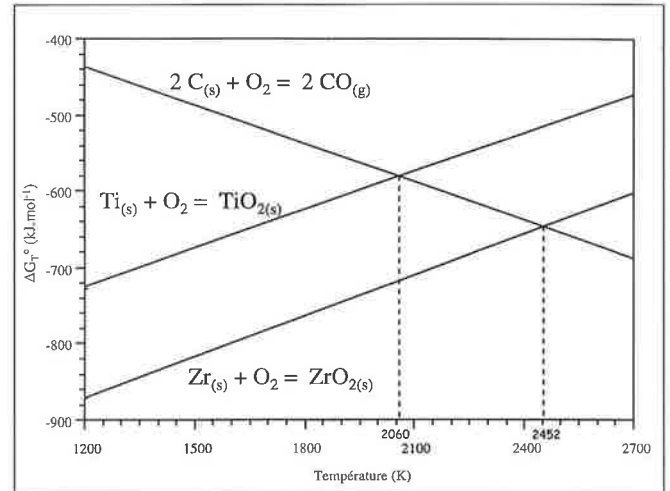


Figure 2 - Diagrammes d'Ellingham relatifs aux équilibres C/CO, Zr/ZrO₂ et Ti/TiO₂ sous une pression atmosphérique de monoxyde de carbone.

Systèmes réactifs complexes

Dès lors qu'il existe, pour un même métal, plusieurs sous-oxydes, présents parfois sous forme solide et gazeuse, le diagramme d'Ellingham devient extrêmement touffu. C'est le cas du système Ti/O, dont le diagramme d'Ellingham est proposé à la figure 3, tracé sur la base des données numériques fournies par les tables JANAF [1], et encore s'est-on limité, dans cette figure aux seules formes solides des oxydes de titane.

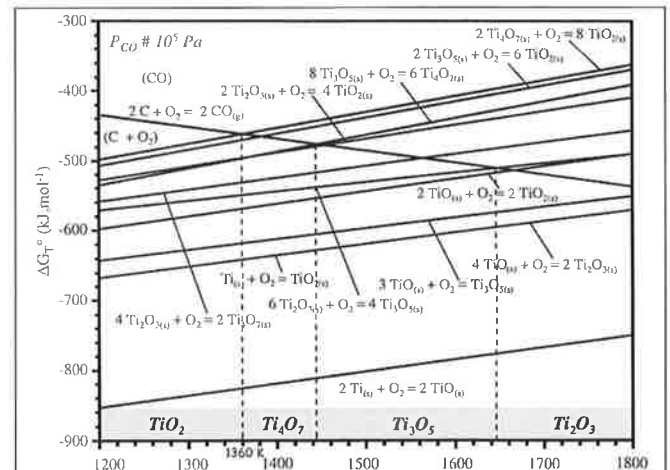


Figure 3 - Diagramme d'Ellingham relatif aux phases solides du système Ti/O sous une pression atmosphérique de monoxyde de carbone et leur stabilité en présence de carbone.

On voit cependant que la droite représentative de l'équilibre de synthèse du monoxyde de carbone coupe celles des oxydes de titane à des températures croissantes au-dessus de 1 360 K. Ceci permet de définir des domaines de stabilité des oxydes sur le modèle de la *figure 1*. C'est ainsi que l'on peut établir l'ordre d'apparition des sous-oxydes et leurs plages de stabilité en température sous 10⁵ Pa de monoxyde de carbone : elles sont indiquées dans la partie grisée en bas de la *figure 3*. On constate qu'un certain nombre de droites d'équilibre ne sont pas utiles, par exemple la suivante :



puisque elle coupe la droite du carbone en dehors de la zone de stabilité de ces deux sous-oxydes.

A la lumière de cet exemple, il est évident que l'intérêt des diagrammes d'Ellingham se limite à la visualisation des températures d'inversion des réactions ainsi que des domaines de stabilité des phases réactives pour des conditions de pressions données. C'est pour cela qu'ils sont finalement peu utilisés en chimie du solide et ils n'apportent rien dans l'étude des mécanismes réactionnels.

Les diagrammes pression-température

Reprenons l'exemple de la réaction (7) que nous avons suivie dans le cas simple où elle se fait sous une pression de monoxyde de carbone de 10⁵ Pa. Que se passe-t-il si cette pression change ? Il ne s'agit pas uniquement d'une question théorique, mais aussi d'un cas très fréquent parmi les systèmes réactifs réels : il est très intéressant de suivre en même temps les deux paramètres intensifs du système que sont la pression de monoxyde de carbone et la température. La représentation utile d'un tel système a donc pour coordonnées P_{CO} et T. On peut entrer dans le cadre de systèmes soit fermés, soit ouverts à pression atmosphérique en présence d'un autre gaz non réactif.

Plaçons nous dans un nouveau système, celui des oxydes de tungstène dans le cas d'un réacteur fermé. Les réactions participant à la construction du diagramme pression-température du système W/O et leurs enthalpies libres standards (ΔG°(i)) sont rapportées au *tableau 1* d'après les tables de référence [1] pour les phases répertoriées suivantes : WO₃, WO_{2,96}, WO_{2,90}, WO_{2,72}, WO₂, W. Pour chacune des réactions (i) considérées, il est possible d'exprimer la pression partielle de monoxyde de carbone (seule phase gazeuse présente) à l'équilibre P_{COe} en fonction de la tem-

pérature sur la base de l'équation (11) directement issue de la relation (4) appliquée au cas présent :

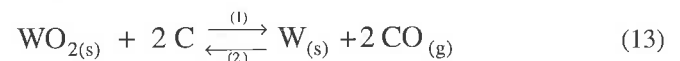
$$\text{Ln} \frac{P_{\text{COe}}}{P^*} = \frac{-\Delta G_T^\circ(i)}{\gamma(i) RT} \quad (11)$$

ou, pour P_{COe} exprimée en pascal et en logarithmes décimaux :

$$\text{Log} P_{\text{COe}} = \frac{-\Delta G_T^\circ(i)}{2,3 \gamma(i) RT} + 5 \quad (12)$$

où γ(i) est le coefficient stœchiométrique du monoxyde de carbone.

La courbe Log P_{COe} = f(T) est ainsi tracée à la *figure 4* pour chacune des réactions (i) du *tableau 1* à l'aide des valeurs numériques qu'il contient. Considérons par exemple l'équilibre :



à 1 400 °C (point A de la *figure 4* donnant P_{COe} = 10^{7,45} Pa).

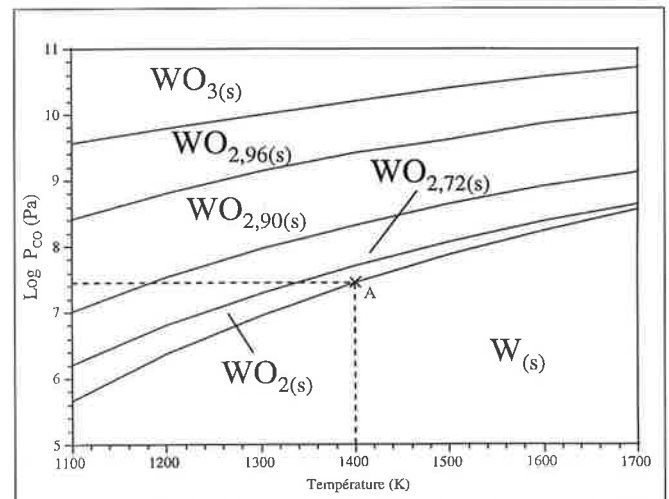


Figure 4 - Diagramme pression de monoxyde de carbone-température pour le système W/O.

Pour P_{CO} < 10^{7,45} Pa l'équilibre (13) est déplacé dans le sens de la formation du tungstène métallique et, à l'inverse, si P_{CO} > 10^{7,45} Pa, alors on forme l'oxyde WO₂. La courbe représentative de l'équilibre WO₂/W de la *figure 4* délimite donc les domaines de prédominance des deux espèces solides WO₂ et W. Il en est de même pour les autres courbes et la *figure 4* fournit ainsi les domaines de prédominance des

Tableau I - Enthalpies libres standards des réactions intervenant dans la construction du diagramme pression-température du système W/O.

Réactions répertoriées	ΔG _T [°] (i) (kJ.mol ⁻¹)						
	1 100 K	1 200 K	1 300 K	1 400 K	1 500 K	1 600 K	1 700 K
WO _{2(s)} + 2 C _(s) → W _(s) + 2 CO _(g)	-28,05	-62,67	-97,04	-131,19	-165,12	-198,84	-232,34
WO _{2,72(s)} + 0,72 C → WO _{2(s)} + 0,72 CO _(g)	-18,38	-29,77	-41,07	-52,29	-63,46	-74,56	-85,62
WO _{2,90(s)} + 0,18 C → WO _{2,72(s)} + 0,18 CO _(g)	-12,96	-15,76	-18,53	-21,30	-23,78	-26,79	-29,51
WO _{2,96(s)} + 0,06 C → WO _{2,90(s)} + 0,06 CO _(g)	-2,55	-3,49	-4,42	-5,47	-6,27	-7,18	-8,09
WO _{3(s)} + 0,04 C → WO _{2,96(s)} + 0,04 CO _(g)	-3,85	-4,40	-4,98	-5,58	-6,20	-6,83	-7,47

oxydes de tungstène solides selon la température et la pression de monoxyde de carbone dans un réacteur fermé à l'équilibre.

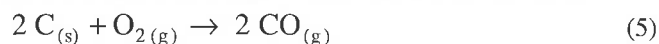
Il faut insister sur le fait qu'une telle représentation ne concerne que les phases solides et ne donne, en conséquence, qu'une image encore incomplète de la réalité puisque les espèces gazeuses potentiellement actives, nombreuses dans le cas du système qui nous intéresse (W_2O_6 , W_3O_8 , W_3O_9 , W_4O_{12} ...) ne peuvent y figurer.

Diagrammes composition-température

Pour tout système réactif, il est possible de calculer les fractions molaires de ses constituants à l'équilibre pourvu que soient fixés les paramètres intensifs nécessaires pour que la variance soit nulle. En effet, à l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre du système atteint son minimum et il suffit de calculer, par exemple à une température donnée, quelles sont les valeurs des fractions molaires correspondantes de ses constituants. Ce type de calcul n'est jamais simple, même lorsqu'il y a peu de composants car leur interdépendance crée des systèmes non linéaires qui requièrent des calculs itératifs complexes. Mais il existe maintenant, assez couramment, des programmes informatiques qui permettent des résolutions rapides sur la base des valeurs d'enthalpie libre des banques de données de référence JANAF [1] par exemple. On présente successivement, pour illustrer le principe, le cas simple du système carbone/oxygène puis celui, beaucoup plus complexe, de la synthèse du carbure d'aluminium Al_4C_3 à partir de l'alumine.

Système carbone-oxygène

On recense 6 variétés dont 5 gaz (C, O, O_2 , CO, CO_2) et un solide (C), soit un nombre de phases égal à 2. La composition initiale en carbone et en oxygène correspond aux proportions stœchiométriques de la réaction de base choisie :



soit ici 2 moles de carbone et 1 mole de dioxygène.

La variation d'enthalpie libre pour un nombre de moles n (avec $n = \sum_{i=1}^v n_i$) dnG d'un système fermé est fonction de la température (T), de la pression totale (P) et du nombre de moles (n_i) de chaque variété i ($i \in [1, v]$) selon :

$$d(nG) = \left(\frac{\partial nG}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial nG}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^v \left(\frac{\partial nG}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} dn_i \quad (14)$$

Si l'on introduit, dans cette expression, le potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial nG}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq i} \quad (15)$$

pour chaque variété i solide ou gazeuse, la relation (14) devient :

$$d(nG) = \left(\frac{\partial nG}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial nG}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^v \mu_i dn_i \quad (16)$$

Pour obtenir la composition à l'équilibre d'un système chimique fermé, à température et pression données ($dT = dP = 0$), on doit calculer la fraction molaire de chaque variété x_i ($x_i = n_i/n_i$) telle que l'enthalpie libre du système :

$$G = \sum_{i=1}^v x_i \mu_i \quad (17)$$

soit minimum. Les tables thermodynamiques permettent le calcul des potentiels chimiques de chaque variété i solide (μ_i^s) et gazeuse (μ_i^g) en fonction des enthalpies H et des entropies S standards de formation par :

$$\mu_i^s = G_i^s(T, P^*) = H_i^s(T, P^*) - T S_i^s(T, P^*) \quad (18)$$

$$\mu_i^g = G_i^g(T, P^*) + RT \ln x_i^g P \quad (19)$$

avec :

$$G_i^g(T, P^*) = H_i^g(T, P^*) - T S_i^g(T, P^*) \quad (20)$$

où P est déjà définie comme la pression totale du réacteur. En reportant les expressions (18) et (19) dans l'équation (17), on peut calculer l'enthalpie libre du système en fonction des fractions molaires de chaque espèce i :

$$G = \sum_g x_i^g G_i^g(T, P^*) + RT \sum_g x_i^g \ln x_i^g P + \sum_s x_i^s G_i^s(T, P^*) \quad (21)$$

Pour le système C/O qui nous intéresse, l'expression (21) peut prendre la forme suivante à la température T sous une pression de fonctionnement de 10^5 Pa :

$$G = x_{CO}^g G_{CO}^g + x_{CO_2}^g G_{CO_2}^g + x_O^g G_O^g + x_{O_2}^g G_{O_2}^g + x_C^g G_C^g + x_C^s G_C^s + RT \ln (x_C^x x_{CO}^x x_{CO_2}^x x_O^x x_{O_2}^x) \quad (22)$$

avec :

$$G_i(T) = H_i(T) - T S_i(T) = H_i^0(T) - H_i^0(298,15) \quad (23)$$

$$+ \Delta H_f^0(298,15) - T \left(\int_{298,15}^T \frac{C_{pi}}{T} dT + S_i^0(298,15) \right)$$

où $H_i^0(298,15)$, $\Delta H_f^0(298,15)$ sont respectivement l'enthalpie standard de formation à 298,15 K et la variation d'enthalpie standard de formation entre 0 et 298,15 K. C_{pi} est la capacité calorifique à pression constante pour la variété i. Ces données thermodynamiques sont fournies pour chaque variété et à différentes températures dans les tables de référence [1].

On impose deux contraintes supplémentaires à la recherche du minimum de la fonction enthalpie libre G du système soit :

- la conservation de la masse de chaque élément :

$$\sum_{i=1}^v m_{ij} x_i = m_j \quad \text{avec } j \in [1, a] \quad (24)$$

où a représente le nombre d'éléments chimiques, m_{ij} la masse de l'élément j mis en jeu dans une phase i et m_j la masse de l'élément j initialement présente dans le mélange. Dans le cadre du système C/O on a : a = 2 (carbone et oxygène) et $i \in [1, 6]$ (6 variétés).

- la température et la pression (fixées).

La minimisation de G est réalisée en appliquant l'algorithme de la plus grande pente [2] sur la fonction de Lagrange obtenue à partir du développement du second

ordre de l'enthalpie libre à partir de l'équation (22), en prenant en compte l'équation de conservation de la matière (éq. (24)). Des itérations sont effectuées tant que la différence relative entre deux fractions molaires de la variété solide ou gazeuse n'est pas inférieure à 10^{-6} . Les calculs sont effectués tous les 10 K. Par commodité, les espèces dont la fraction molaire est inférieure à 10^{-6} sont omises. Pour l'illustration concernant le carbone, on considère que la réaction de départ (5) s'effectue sous une pression totale de 10^5 Pa d'oxygène.

Le diagramme de la figure 5 rend compte de l'évolution de la fraction molaire des différentes variétés du système C/O en fonction de la température. On constate que les seules phases stables entre 300 et 2 700 K sont le monoxyde et le dioxyde de carbone ainsi que le carbone solide. Par ailleurs, les fractions molaires du carbone solide et du gaz carbonique sont sensiblement identiques entre 300 et 2 300 K. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on considère que les fractions molaires des espèces $\text{CO}_{2(g)}$ et $\text{C}_{(s)}$ sont imposées par la réaction (5) jusqu'à 900 K environ puis au-delà par l'équilibre de Boudouard :



Aux plus hautes températures, l'apparition du carbone gazeux par sublimation du carbone solide a pour effet de perturber l'équilibre entre le gaz carbonique et $\text{C}_{(s)}$ qui a disparu complètement au-dessus de 2 700 K.

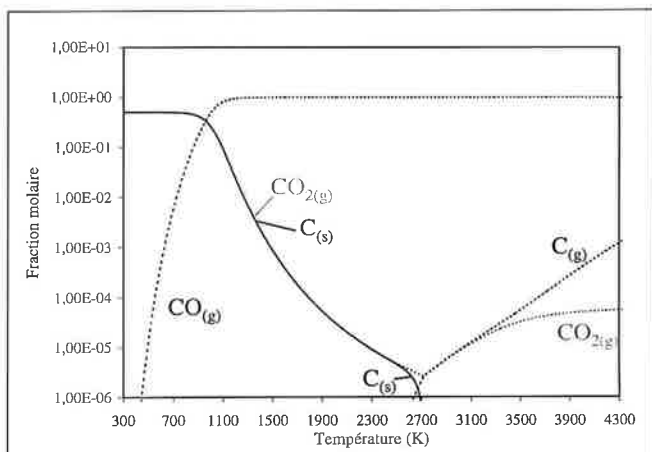


Figure 5 - Évolution en fonction de la température de la fraction molaire des différentes espèces d'un mélange de 2 moles de carbone pour 1 mole de dioxygène sous pression atmosphérique.

Formation du carbure Al_4C_3 à partir de l'alumine

Ici, le nombre de phases existant ou susceptibles de se former est beaucoup plus grand : $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{C}_{(s)}$, $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ et $\text{CO}_{(g)}$, réactifs et produits de la réaction suivie :



Mais de nombreux autres corps simples ou composés peuvent apparaître au cours de la réaction : $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{C}_{(g)}$, $\text{O}_{(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{Al}_{(s)}$, $\text{Al}_{(g)}$, $\text{AlO}_{(g)}$, $\text{AlO}_{2(g)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ et $\text{Al}_2\text{O}_{2(g)}$, ceci en négligeant les oxycarbures $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ et Al_2OC puisque aucune donnée thermodynamique les concernant n'est fournie par les tables de référence. On admettra que la réaction se fait sous pression atmosphérique en introduisant 5 moles d'argon. Les calculs, dont le principe reste identique à celui employé dans le cadre du système C/O, sont effectués tous

les 10 K tandis que les espèces dont la fraction molaire est inférieure à 10^{-12} ne sont pas prises en compte. La composition initiale du mélange est définie par le nombre de moles des éléments Al, O, C (respectivement 4, 6 et 9) qui découlent de la stoechiométrie de la réaction de base (26).

La figure 6 donne le diagramme correspondant des fractions molaires en fonction de la température. A partir de 1 190 K, $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ devient stable mais demeure très minoritaire tandis que $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ ne disparaît totalement qu'à 2 210 K. La formation du carbure entraîne une augmentation de la pression partielle de CO et l'apparition des phases gazeuses $\text{Al}_{(g)}$ et $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$. Les autres phases gazeuses contenant l'aluminium telles que $\text{AlO}_{(g)}$ et $\text{Al}_2\text{O}_{2(g)}$ apparaissent successivement au-delà de 1 590 K. Aux hautes températures, le carbure $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ est la phase aluminée majoritaire.

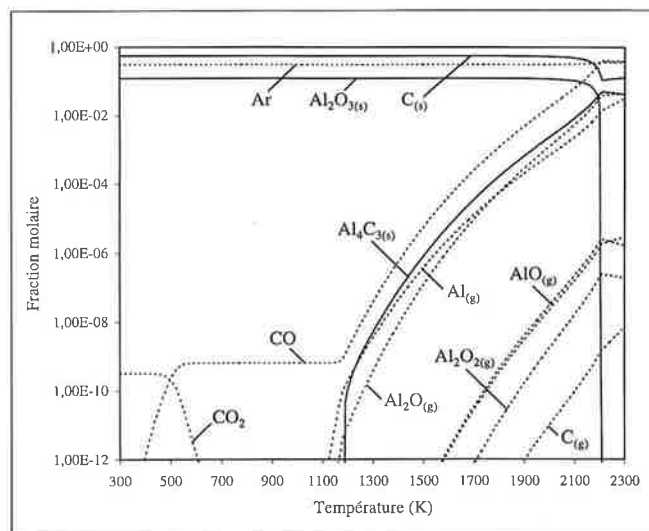


Figure 6 - Composition d'un mélange $2\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{C}$ en fonction de la température sous pression atmosphérique avec 5 moles d'argon.

Cette représentation est particulièrement intéressante par rapport aux précédentes en ce qu'elle donne une « photographie » complète du résultat espéré pour des conditions de réaction fixées et permet, en plus, un balayage immédiat du comportement en fonction de la température. Son inconvénient principal est de ne fournir aucun renseignement sur la façon dont on arrive au résultat en occultant totalement les réactions et, en conséquence, elle est très pauvre en renseignements sur les mécanismes réactionnels.

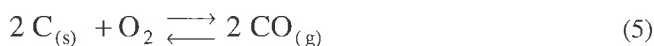
Les diagrammes de volatilité

Principe de construction

Ces diagrammes, construits eux aussi à partir des données des tables thermodynamiques, définissent les domaines de stabilité théoriques des phases solides ou gazeuses répertoriées pour le système considéré à une température donnée. Ce type de représentation a été publié pour certains systèmes carbonés (Al-O-C [3], Si-O-C [4], Ti-O-C [5]) et nitrurés (Si-N-C [4]).

Ils sont établis dans le cas d'un système fermé où l'équilibre thermodynamique est obtenu en tout point. Le diagramme de volatilité relie les pressions des phases gazeuses

propres du système M-G considéré (ou M est un métal et G un gaz) en fonction de la pression d'un gaz réactif (par exemple O₂, CO₂, N₂...). Il se trace de manière analogue au diagramme de Pourbaix (potentiel/pH) où la grandeur Log P_{MG(g)} jouerait le rôle du potentiel et Log P_{G(g)}, le rôle du pH. Pour chaque réaction possible, on considère la constante d'équilibre relative aux pressions K_i, ce qui permet d'exprimer les pressions des phases gazeuses les unes en fonction des autres. Ainsi, pour reprendre le cas simple de la formation du CO, à titre d'exemple, selon l'équation (5) :



à 1 200 K, la constante d'équilibre K₅ qui vaut 18,94 (réf. atm.) [1] s'exprime par :

$$K_5 = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2} \times P^*} \quad (27)$$

d'où :

$$\text{Log } P_{CO} \text{ (Pa)} = 9,47 + \frac{1}{2} \text{Log } P_{O_2} \text{ (Pa)} + 2,5 \quad (28)$$

La représentation correspondante du diagramme de volatilité de la figure 7a se traduit par une droite (repérée par le numéro de l'équilibre considéré, ici (5)) de pente + 1/2 en coordonnées Log P_{COx} = f(Log P_{O₂}) (avec en l'occurrence ici x = 1). Une augmentation de P_{O₂} déplace l'équilibre dans le sens de la formation de CO : le domaine de stabilité du carbone est donc à gauche de la ligne et celui de CO à droite.

Si l'on introduit maintenant le dioxyde de carbone, il faut prendre en considération l'équilibre conduisant à sa formation :



que l'on associe à une droite de pente +1 sur la base de la relation :

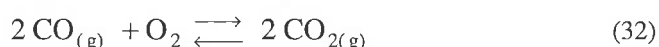
$$\text{Log } P_{CO_2} = \text{Log } K_{29} + \text{Log } P_{O_2} \quad (30)$$

avec Log K₂₉ = 17,27 [1], K₂₉ étant la constante de l'équilibre (29) définie par :

$$K_{29} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} \quad (31)$$

Comme précédemment, le carbone solide est situé à gauche de la ligne de la figure 7a et le dioxyde à droite.

La séparation des domaines d'existence du monoxyde et du dioxyde de carbone gazeux est obtenue en considérant l'équilibre entre ces deux phases :



Cet équilibre correspond à une verticale (Log P_{O₂} (Pa) = - Log K₃₂ = -10,52 [1]) sur le diagramme de la figure 7a puisque les pressions partielles de monoxyde et de dioxyde de carbone sont égales sur la ligne de séparation de leurs domaines de prédominance (CO₂ étant à droite et CO à gauche).

En définitive, il est possible de tracer pour toutes les réactions susceptibles de se produire dans le système C/O (elles sont recensées au tableau II), une droite d'équilibre qui délimite les domaines des phases solides ou gazeuses, réduites ou oxydées (figure 7a) dont l'équation figure aussi dans le tableau II.

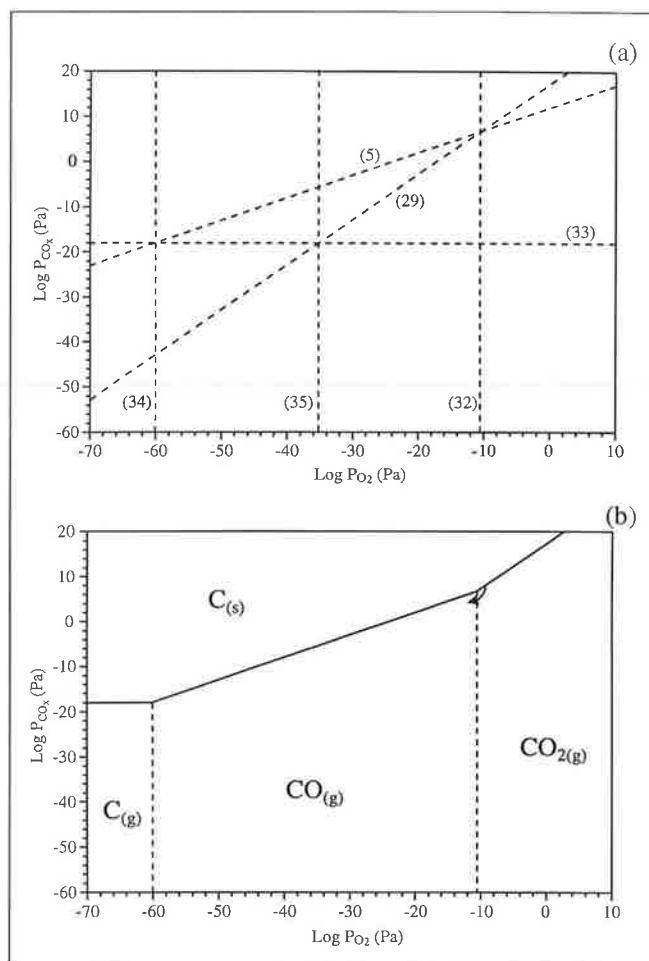


Figure 7 - Construction du diagramme de volatilité des oxydes de carbone à 1 200 K (a) et domaines d'existence des phases carbonées en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1 200 K (b).

Tableau II - Réactions possibles dans le système C/O avec équations correspondantes relatives aux pressions (Pa) et leurs constantes d'équilibre à 1 200 K d'après [1].

Réaction	Équation	Log K _i (référence atm.)
2 C _(s) + O ₂ → 2 CO _(g) (5)	Log P _{CO} = 1/2 Log P _{O₂} + 1/2 Log K ₅ + 2,5	18,94
C _(s) + O ₂ → CO _{2(g)} (29)	Log P _{CO₂} = Log P _{O₂} + Log K ₂₉	17,24
2 CO _(g) + O ₂ → 2 CO _{2(g)} (32)	Log P _{O₂} = 5 - Log K ₃₂	15,52
C _(s) → C _(g) (33)	Log P _C = 5 - Log K ₃₃	-23,03
2 C _(g) + O ₂ → 2 CO _(g) (34)	Log P _{O₂} = 5 - Log K ₃₄	65,01
C _(g) + O ₂ → CO _{2(g)} (35)	Log P _{O₂} = 5 - Log K ₃₅	40,26

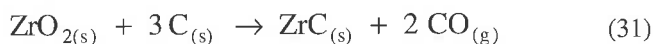
Cependant, seuls les segments de droites délimitant les domaines de stabilité des phases gazeuses prédominantes, soit celles qui présentent les plus fortes pressions d'équilibre pour une pression partielle d'oxygène donnée (carbone, monoxyde et dioxyde de carbone), doivent être retenus. Par exemple, la verticale (35) de la figure 7a qui devrait séparer les domaines de stabilité du carbone gazeux et du dioxyde de carbone ne doit pas être prise en compte car elle est en dehors de la zone d'existence du carbone gazeux (voir la droite (34)). Le diagramme définitif est présenté à la figure 7b.

L'interprétation de ce diagramme trouve tout son intérêt pour les systèmes réactifs en quasi-équilibre, c'est-à-dire en cours d'évolution suffisamment lente pour qu'on puisse considérer par approximation que tous les équilibres (thermiques, thermodynamiques...) sont obtenus en tout point. Dans l'exemple retenu, si l'on suit l'oxydation du carbone dans l'oxygène, on peut affirmer que c'est majoritairement le dioxyde de carbone qui sera formé à 1 200 K tant que la pression d'oxygène demeure supérieure à $10^{-10,5}$ Pa. A cette température, le monoxyde de carbone ne se forme principalement qu'aux très faibles pressions d'oxygène. L'équilibre de Boudouard est représenté par le point triple C/CO/CO₂.

Il semble, à première vue, qu'il existe une incohérence évidente avec le diagramme de composition de la figure 5 : celle-ci indique une présence très prédominante de monoxyde de carbone à 1 200 K. La contradiction n'est qu'apparente, naturellement : cela signifie simplement que, dans un réacteur fermé, dans les conditions de composition initiales de la figure 5 et après achèvement de la réaction, lorsque l'équilibre final sera atteint, l'espèce carbonée stable sera le monoxyde de carbone. Le diagramme de volatilité montre que la réaction passe, tant qu'il y a suffisamment d'oxygène, par la formation intermédiaire du dioxyde CO₂ qui évolue, au final, vers le monoxyde de carbone en suivant le schéma réactionnel marqué par la flèche de la figure 7b.

Cas du système Zr/O/C

On se place ici dans le cas de la réduction carburante de la zircone par réaction avec le carbone à 1 700 K [5] selon la réaction :



La réaction produisant du monoxyde de carbone, le diagramme de volatilité ($\text{Log } P_{\text{ZrO}_x} = f(\text{Log } P_{\text{CO}})$) de la figure 8 permet de visualiser selon la pression de CO toutes les phases thermodynamiquement stables à cette température, répertoriées dans les tables de référence JANAF [1]. Le tracé des domaines de stabilité des phases solides ou gazeuses du système Zr-O-C repose sur la méthode présentée plus haut pour la réaction entre le carbone et l'oxygène.

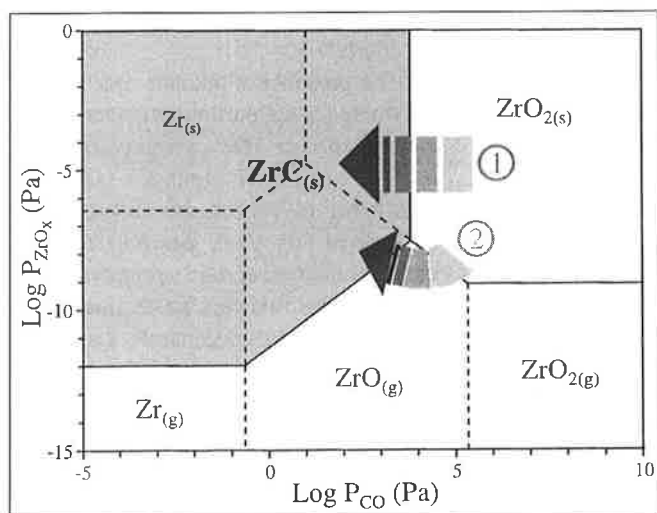


Figure 8 - Diagramme de volatilité des phases ZrO_xC_y en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone à 1 700 K.

Comme précédemment, on peut d'emblée ébaucher des hypothèses concernant le mécanisme réactionnel des réactions suivies. Nous pouvons, par exemple, observer qu'il existe un point triple entre les phases ZrC_(s), ZrO_{2(s)} et ZrO_(g) qui nous permet l'hypothèse de deux sortes de mécanismes réactionnels possibles du côté oxyde [6] :

- la voie directe $\text{ZrO}_{2(s)} \rightarrow \text{ZrC}_{(s)}$ (flèche 1 sur la figure 8) pouvant impliquer la réaction solide/solide ZrO₂/C ou bien mettant en jeu des gaz intermédiaires CO ou CO₂ ;
- la voie indirecte $\text{ZrO}_{2(s)} \rightarrow \text{ZrO}_{(g)} \rightarrow \text{ZrC}_{(s)}$ (flèche 2 sur la même figure) qui rend notamment possible une réaction en phase gazeuse avec le monoxyde de carbone avec dégagement d'oxygène.

De même, ce diagramme nous permet d'exclure a priori toute réduction intermédiaire de la zircone en zirconium métallique solide puisque sa zone de stabilité est entièrement recouverte par celle du carbure ZrC.

Conclusion

Il est apparu clairement au cours de ce travail que les représentations thermodynamiques classiques telles que les diagrammes d'Ellingham ou pression-température présentent un intérêt restreint. En effet, ces représentations peu utilisées en réactivité du solide ne fournissent qu'un seul paramètre thermodynamique (pression d'un gaz à température donnée par exemple) et ne sont pas en conséquence suffisantes pour représenter un système isotherme réactif en quasi-équilibre lorsque peuvent intervenir des gaz issus des solides, ce qui est un cas fréquent tant dans les études cinétiques qu'en production industrielle, en particulier lors de la carburation des oxydes. Par ailleurs, leur interprétation devient délicate pour des systèmes complexes comportant un grand nombre de phases solides ou gazeuses tel que par exemple le système TiO₂/C.

A contrario, les diagrammes de volatilité et composition-température donnent une lecture très synthétique des domaines de stabilité des principales phases réactives. On peut cependant considérer que les diagrammes de volatilité sont les plus intéressants parce qu'ils ouvrent la porte à l'interprétation des mécanismes des réactions, comme illustré pour les réductions carbothermiques des oxydes métalliques.

Remerciements à Jacques Aubreton, chargé de recherche CNRS dans l'équipe « plasma-laser-matériaux » du laboratoire de l'UMR 6638 du CNRS (Science des procédés céramiques et traitements de surface) pour son aide dans l'utilisation du programme de minimisation de l'enthalpie libre.

Références

- [1] Chase M.W., Davies C.A., Donney J.R., Frurip D.J., Mc Donald R.A., Syverud A.N., *JANAF Thermomechanical tables, 3rd edition*, éd. Am. Ceram. Soc. and Inst. Phys. for the N.B.S., New York, 1986.
- [2] White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B., *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, p. 751.
- [3] Lefort P., Tetard D., Tristant P., *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1993, 12, p. 123.
- [4] Heuer A.H., Lou V.L.K., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73, p. 2785.
- [5] Tristant P., Aubreton J., Lefort P., *High Temp. Chem. Processes*, 1994, 3, p. 375.
- [6] Maitre A., Lefort P., *Solid State Ionics*, 1997, 104, p. 109.

« Les Doctoriales » à l'université de Lille I

Une expérience positive d'aide à l'insertion professionnelle

Michelle Delporte* secrétaire section Nord du Groupe Français des Polymères, correspondante SUAIO pour la chimie

Les premières Doctoriales de Lille ont eu lieu en avril 1997 sous l'impulsion du professeur Bertrand Escaig** du Laboratoire de structures et propriétés de l'état solide. Elles ont été suivies par deux autres en avril et septembre 1998. Deux sessions sont programmées pour 1999 : 28 mars au 2 avril et 5 au 10 septembre. Ces séminaires résultent d'une collaboration entre l'Association Bernard Grégory, et le SUAIO (Service Universitaire d'Accueil d'Information et d'Orientation) de l'université de Lille I. Les Doctoriales sont un séminaire résidentiel d'une semaine qui a pour but d'aider les doctorants à acquérir des notions de base sur l'entreprise. Chaque séminaire est prévu pour 70 doctorants environ en 2^e année de thèse venant de toute la France et de disciplines variées (mathématiques, physique, mécanique, chimie, biologie, biochimie, informatique, électronique, économie).

Le nombre de doctorants a augmenté considérablement ces dernières années et les débouchés traditionnels à l'université ou dans la recherche fondamentale des organismes publics sont largement insuffisants. Les doctorants doivent de plus en plus envisager l'entreprise comme le débouché le plus probable après la thèse. Mais quelle est la culture générale d'entreprise qu'a pu acquérir le doctorant après 2 ou 3 années dans un laboratoire d'université ? En général, elle est très faible si ce n'est nulle. Le but des Doctoriales est de faire découvrir aux participants avec des exemples concrets la vie de

l'entreprise, sensibiliser aux notions de gestion financière, marketing, communication, etc., faire apparaître la variété des rôles que peuvent avoir les doctorants dans le monde industriel.

Le programme peut être rapidement résumé en 4 points :

- Le fonctionnement de l'entreprise : gestion de projets incluant les fonctions de l'entreprise autres que la recherche, notions de gestion financière (bilan, plan de financement, compte d'exploitation), introduction à la gestion des ressources technologiques.

- Des études de cas en travail de groupe avec mise en situation concrète, encadrées par des spécialistes de la dynamique de groupe et des professionnels ou des consultants en transfert de technologies.

- Une connaissance de la vie des entreprises par des visites et des témoignages de docteurs en entreprise depuis plusieurs années.

- Des exercices de communication par exposé ou affiche.

- Une simulation d'entretien.

Le coût des Doctoriales est voisin de celui d'un colloque. Afin de permettre à un grand nombre de laboratoires d'envoyer des thésards, des subventions sont accordées. A chaque participant, il est demandé une contribution personnelle de 200 francs. Le coût pour le laboratoire est de 1 000 francs pouvant être pris en charge par l'école doctorale. En aucun cas, elle n'est à la charge du doctorant.

L'évaluation du séminaire est faite à partir de documents remplis par les participants : une première fiche à l'arrivée le « Questionnaire de préévaluation » permet de définir les attentes et les craintes des doctorants par rapport à la session. Les participants viennent pour mieux connaître le secteur privé, sou-

haitent apprendre comment valoriser leur formation afin d'intéresser l'entreprise, se familiariser avec les notions de management, prendre conscience des débouchés de la thèse. Des inquiétudes apparaissent dans les fiches : les doctoriales présentent-elles réellement un intérêt ? Ne va-t-on pas perdre son temps, ne pas comprendre le discours des intervenants ? Pendant toute la durée du séminaire, les participants ont à remplir chaque jour un journal de bord appelé « Journal personnel d'auto-évaluation » où ils expriment leurs impressions par rapport aux différentes activités. L'analyse des questionnaires de septembre 1998 a permis de dégager un certain nombre d'éléments.

- Pour la quasi-totalité des doctorants, on assiste à une véritable découverte de l'entreprise : « *Ma méconnaissance du monde économique est plus grande que je ne l'imaginai* ».

- L'analyse des projets d'innovation fait apparaître un certain nombre de réalités qui débouchent sur des pistes à approfondir : « *Mes lacunes en gestion-finance sont importantes mais pas catastrophiques : je dois parvenir à les combler* ».

- La présence d'anciens, qui avaient été invités, a été particulièrement appréciée : « *Bonne idée ce repas avec des anciens* ». Leur témoignage a permis de conforter la valeur des docteurs en entreprise aux yeux des participants, ceci amenant un certain optimisme.

- Les doctoriales se terminent et c'est la satisfaction générale. Les participants suggèrent : « *étaler ce type de sensibilisation sur les 3 années de thèse* », « *avoir une idée de l'entreprise dès la première année de thèse* », « *faire de la publicité auprès des doctorants* », « *indiquer ce type d'information sur le web* ».

* Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

** Responsable du comité d'organisation des Doctoriales, à qui s'adresser pour information. E-mail : Bertrand.Escaig@univ-lille1.fr

Le doctorat, plus haut diplôme universitaire, peut et doit mener à l'emploi. Pour cela, il faut que les doctorants prennent conscience qu'une préparation à la recherche d'emploi doit être abordée le plus tôt possible. Il s'agit d'une phase aussi importante que le travail de thèse en cours. Il ne faut pas attendre le diplôme pour commencer à s'intéresser

aux techniques de recherche d'emploi. Mener de front les deux est tout à fait possible et conduira à un avenir post-doctoral plus facile. Nous, enseignants chercheurs, avons la possibilité et le devoir de leur en faire prendre conscience. Le but des Doctoriales est de révéler aux doctorants leurs énormes capacités d'adaptation dans un monde

économique où ils ont de réelles chances de réussite. Le témoignage d'une doctorant de Nancy exprime que le but est parfaitement atteint : « *Je voulais vous remercier pour avoir organisé les Doctoriales. Grâce à vous, je suis fière de ma formation et je sais maintenant comment la valoriser* ».

3 C CONSEIL

M. Alain CHRISMENT

19, rue des Balkans - 75020 PARIS

Tél. : 01 53 27 30 30 - Fax : 01 40 09 10 50

Un « pro » de la catalyse

Jean-Charles Gérard* journaliste

Procatalyse est une société française spécialisée dans les catalyseurs et les adsorbants pour le raffinage du pétrole, la pétrochimie et le traitement du gaz naturel. Elle emploie trois cents personnes et réalise un chiffre d'affaires de 500 millions de francs (1998). Souhaitant élargir son activité, Procatalyse entreprend depuis quelques années des investissements importants dans l'hydrotraitement, l'une des principales unités de raffinage pétrolier.

Coup sur coup, Procatalyse a été racheté à 100 % par ISIS (janvier 1999) et a pris possession d'Acreon Catalysts (en mars). Auparavant, cette société spécialisée dans les catalyseurs et les adsorbants était détenue pour moitié par Rhodia. Et Acreon Catalysts, qui commercialise des catalyseurs en Amérique du Nord, appartenait à 50 % au groupe américain Engelhard Corporation. Par ces deux opérations, la catalyse devient un axe de développement majeur du groupe français ISIS, dont l'actionnaire majoritaire est l'Institut Français du Pétrole (IFP).

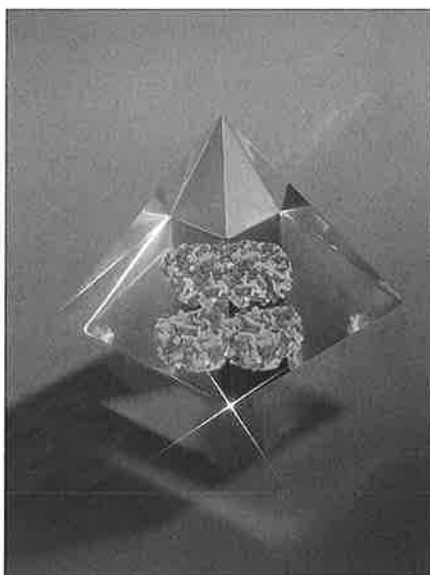
Un mariage technique entre l'IFP et Pechiney

Procatalyse a vu le jour en 1959 ; fruit d'une collaboration entre Pechiney et l'IFP. Ce fut un mariage technique : d'un côté, Pechiney fournissait la matière première (l'alumine qui est le principal support des catalyseurs) produite sur le site de Salindres, dans le Gard, et apportait sa connaissance de l'alumine. De l'autre, l'IFP étudiait les réactions et les catalyseurs pour le raffinage du pétrole.

Procatalyse était alors une force commerciale. Elle ne vendait que des catalyseurs sous licence IFP, pour

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

** Procatalyse, 212/216, avenue Paul Doumer, 92500 Rueil-Malmaison.
Tél. : 01.47.14.21.03.
Fax : 01.47.51.87.95.



Un exemple de catalyseur.

l'essentiel utilisés dans les unités de raffinage IFP. Néanmoins, l'Institut Français du Pétrole est le deuxième bailleur de licences de procédés de raffinage au monde, derrière l'américain UOP. Il dépose 1 300 brevets par an, et possède 14 000 brevets « vivants », c'est-à-dire qui peuvent rapporter des royalties. Le chiffre d'affaires de Procatalyse a ainsi pu atteindre rapidement 100 millions de francs.

C'est au début des années 90 que Procatalyse s'est tourné vers le marché extérieur et a pu vendre ses catalyseurs dans des unités non licenciées par l'IFP.

Procatalyse a alors investi dans des installations d'extrusion (procédé qui

permet de réaliser le support sous forme de bâtonnet) et d'imprégnation (technique de dépôt des phases actives sur le support) à Salindres.

En 1992, à Houston, Procatalyse a fondé, en collaboration avec Engelhard Corporation, la société Acreon Catalysts, pour vendre des catalyseurs aux États-Unis.

Trois ans plus tard, fut implantée en Géorgie (à Savannah) une usine de production de gel d'alumine dédiée aux spécifications de purification et de porosité des catalyseurs de la société.

Dans le raffinage pétrolier, Procatalyse est ainsi devenu un des leaders mondiaux pour les catalyseurs Claus. Ces catalyseurs transforment l'hydrogène sulfuré en soufre solide. Certains ont la particularité d'être parfaitement recyclables en fin de vie. « Ce sont des catalyseurs verts » explique Jean-Pierre Franck, le président de la société. « C'est un super produit à base d'oxyde de titane ». Les unités Claus sont devenues indispensables dans les raffineries, d'autant plus que les normes en soufre, dans les carburants, sont de plus en plus sévères.

Procatalyse est aussi leader dans les hydrogénations sélectives, unités qui interviennent largement dans les chaînes de transformation pétrochimique. L'hydrogénation sélective transforme, par exemple, l'acétylène en éthylène à l'aide d'hydrogène. Elle est sélective car elle ne transforme pas l'éthylène en éthane.

Procatalyse est dans les trois premiers en reformage catalytique. Ces catalyseurs facilitent, par exemple, la transformation des hydrocarbures naphthéniques et paraffiniques de l'essence lourde en aromatiques à haut indice d'octane. On génère ainsi une excellente base carburant et de l'hydrogène très recherché pour les hydrotraitements. Les autres acteurs principaux sont UOP et Criterion.

La société a une position unique dans les catalyseurs homogènes utilisés en pétrochimie. Ce sont des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel.

En dix ans, le chiffre d'affaires de la société est ainsi passé de 100 à 673 millions de francs en 1997. La moitié de son CA s'effectue aujourd'hui en dehors des procédés IFP. 85 % de son activité se réalise à l'exportation, dont 35 % en Europe, 20 % aux États-Unis et 5 % au Moyen-Orient. Procatalyse emploie trois cents personnes. Il existe sept cents raffineries à travers le monde (dont deux cents aux États-Unis), la firme française est capable de répondre à 80 % de leurs besoins.

Un catalyseur, « c'est comme une voiture, ce n'est jamais mort »

Cependant, depuis deux ans, son activité baisse. Son chiffre d'affaires en 1998 est de l'ordre de 500 millions de FF. Procatalyse doit en effet faire face à deux problèmes principaux :

Tout d'abord, les catalyseurs ont une durée de vie de plus en plus longue. « Comme une voiture, un catalyseur n'est jamais mort » explique Jean-Pierre Franck. « Tant que ça roule, ça marche. ». On est capable de régénérer plusieurs fois les catalyseurs et de quasiment retrouver, à chaque fois, l'activité catalytique potentielle. « Aujourd'hui, c'est un réel problème » constate le président. « On ne compte plus les clients qui ne changeront pas leurs catalyseurs d'ici l'an 2000, alors que, sans régénération, ils devraient être renouvelés ».

La régénération hors site est une activité qui a pris de l'ampleur depuis trois ans, à cause des nouvelles spécifications sur les gazoles et d'un élargissement sans précédent de la gamme des catalyseurs régénérés. 95 % des catalyseurs d'hydrotraitement sont

aujourd'hui régénérés.

Coup du sort, c'est également une filiale d'ISIS, la société Eurecat, qui est le leader européen dans la régénération et le recyclage des catalyseurs. Elle réalise un chiffre d'affaires de 113,4 millions de FF (1997).

Le deuxième problème est celui des secteurs d'activité. Procatalyse n'est en effet pas présent sur tous les marchés des catalyseurs.

Elle est absente de la post-combustion. Ce sont en grande partie les pots catalytiques intégrés sur les automobiles, mais aussi les produits de dépollution des fumées des usines...

Absente également de la chimie. Ce sont les catalyseurs utilisés pour la polymérisation, la synthèse des monomères, de l'urée et de l'ammoniac...

Procatalyse n'est présent que dans le secteur pétrolier (raffinage, pétrochimie et traitement du gaz naturel). Marché mondial évalué à 12 milliards de francs.

De surcroît, la société n'intervient pas sur toutes les unités de raffinage. Procatalyse est ainsi absente du craquage catalytique, le plus gros marché des catalyseurs évalué à 400 000 tonnes et 8 milliards de francs. Dans les années 60, « on a considéré qu'il y avait déjà trop d'acteurs. Dorénavant, le ticket d'entrée est excessif » explique Jean-Pierre Franck. Les recherches coûteuses imposent en effet d'investir énormément d'argent pour fabriquer de tels catalyseurs.

Procatalyse ne détient également que 7% du marché mondial de l'hydrotraitement. Ce marché, dominé par Criterion et Akzo Nobel, est évalué à 80 000 tonnes et 3,5 milliards de francs.

Procatalyse est en fait bien implantée dans des niches technologiques comme « l'hydrocracking » (15 000 tonnes et 1,5 milliard de FF), le reformage catalytique (5 000 tonnes et 500 millions), l'hydrogénation sélective (1 500 tonnes et 150 millions), et les catalyseurs Claus (300 millions). « Sur ces marchés, on est d'ailleurs plusieurs à se battre » constate le président.

Procatalyse se positionne dans l'hydrotraitement

Pour élargir ses ambitions,

Procatalyse a donc décidé d'intensifier ses efforts dans l'hydrotraitement. Ce secteur constitue actuellement 20 % de son activité ; il représentera 40 % dans peu de temps.

Premier avantage de l'hydrotraitement : c'est un secteur majeur du raffinage. En terme de volume et de chiffre d'affaires, il est le deuxième marché après le craquage catalytique. Il intervient à beaucoup d'endroits dans la chaîne de raffinage. On traite à l'hydrogène les paraffines, les cires, les huiles blanches, les coupes lourdes (résidu, résidu atmosphériques), et les coupes légères... Il sert à enlever le soufre, l'azote ou les métaux des différents produits pétroliers...

Deuxièmement, c'est un marché en pleine expansion, « et pour de nombreuses années encore » se réjouit Jean-Pierre Franck. Ces unités sont en effet nécessaires pour répondre aux nouvelles contraintes environnementales. Rien que pour le soufre dans le gazole et les essences, on tolérait plusieurs milliers de ppm il y a dix ans. En l'an 2000, les normes seront de 350 ppm. En 2005, 50 ppm ! Ces normes, toujours plus sévères, conduisent à une croissance de l'industrie des catalyseurs d'hydrotraitement de 5 à 7 % par an. A eux seuls, les catalyseurs de désulfuration représentent un marché (CA) équivalent à celui des catalyseurs FCC (craquage catalytique en lit fluidisé).

Pour relever ce défi, Procatalyse a déjà développé une nouvelle gamme de catalyseurs (HR400). Ces catalyseurs abaissent de 10 °C la température nécessaire à la réaction. Le support d'alumine a également une surface spécifique supérieure de vingt à trente m² par gramme. Ces caractéristiques diminuent le coût de traitement de l'unité de raffinage, augmentent la durée de vie du catalyseur, et améliorent son activité. Bref, « on a fait un pas de géant » estime Olivier Clause, directeur de la division Catalyse à l'IFP.

« Les chercheurs ne pensent qu'à publier, nous qu'à breveter »

Les recherches sur l'HR400 ont été effectuées par l'IFP et Rhône-Poulenc, comme la plupart des études depuis quarante ans. La reprise à 100 % par ISIS de Procatalyse a quelque peu

changé la donne, car l'IFP assure aujourd'hui seul les recherches.

L'institut travaille régulièrement avec des laboratoires extérieurs, même si « *les préoccupations des chercheurs ne sont pas les mêmes que les nôtres* » constate Jean-Pierre Franck. « *Les chercheurs ne jurent que par le prix Nobel, nous que par l'application industrielle; ils ne pensent qu'à publier, nous qu'à breveter* » poursuit-il. « Je cherche, je trouve, je protège ». Plus l'IFP brevète, moins ses adversaires peuvent se positionner sur le marché.

« *Ainsi, le brevet d'un concurrent nous a posé les plus grands soucis pendant des années* » se navre-t-il. Pourtant, à l'origine, il n'avait aucune valeur. Il était trop restrictif. « *Mais nous n'avons pas déposé de brevet à côté, notre adversaire l'a fait à notre place* ».

« *Avec des brevets, on mine le terrain. Avec des publications, on le laboure et les autres n'ont qu'à récolter les fruits de nos catalyseurs* ». Il faut breveter tout ce qui est visible : le produit, la formule, la matière première... Et garder secret, le savoir-faire. « *Et non publier à tout va pour satisfaire un quelconque besoin de reconnaissance* ».

D'autant plus que les catalyseurs, en terme de composition, ont très peu évolué. « *On utilise toujours de l'alumine, du cobalt ou du molybdène pour fabriquer des catalyseurs dans l'hydrotraitement* » explique Jean-Pierre Franck.

En revanche, les performances des catalyseurs ont énormément progressé. Ils sont plus stables, résistent mieux à la température et aux diverses agressions. En vingt ans, le rendement des catalyseurs de reformage catalytique est ainsi passé de 80 à 90 % pour les bases carburants et de 2 à 4 % pour l'hydrogène. Doubler le rendement d'hydrogène est important car il est utilisé ensuite dans les unités d'hydrotraitement. « *Il n'existe plus qu'une fenêtre de progrès pour passer à un rendement 95 % de carburants et 5 % d'hydrogène* », constate Jean-Pierre Franck.

« *Ces évolutions sont pour beaucoup dues au développement des outils analytiques et de production,*

Principaux catalyseurs dans le secteur pétrolier

Application	Produits actifs + supports
• Raffinage	
Craquage catalytique.....	zéolithes sur alumine
Hydrotraitements.....	sulfures de molybdène, cobalt, ou nickel sur alumine
Reformage catalytique.....	platine sur alumine et promoteurs
Procédé Claus.....	alumine activée, oxyde de titane
Hydrocracking.....	zéolithe dans matrice oxyde et des sulfures de métaux (groupe VIII et VI A)
• Pétrochimie et gaz naturel	
Purification de coupes.....	nickel ou métaux oléfiniques nobles sur alumine
Procédés Fischer-Tropsch.....	fer ou cobalt sur supports (silice, alumine, oxyde de titane)
Synthèse de méthanol.....	oxydes mixtes et d'alcools supérieurs (zinc, cuivre, aluminium, cobalt)
Synthèse de l'ammoniac.....	oxydes de fer

de la science au sens large » explique le directeur. « *On est allé vers l'infiniment petit* ». En reformage catalytique par exemple, on imprègne des « clusters » d'agents actifs inférieurs à 10 Å, c'est-à-dire une résolution inférieure à la résolution des meilleurs microscopes. On augmente ainsi considérablement la surface spécifique active du catalyseur pour maximiser le contact avec les réactifs.

On maîtrise aussi de mieux en mieux la conception et le fonctionnement du site (support, catalyseur) catalytique. A l'IFP, trois cents chercheurs travaillent sur les catalyseurs ! Dans le département d'Olivier Clause, l'IFP réalise entre cinq et dix thèses par an. Il a développé une trentaine de catalyseurs pour le raffinage du pétrole et une vingtaine en pétrochimie.

Procatalyse ne fait pas de recherche, elle produit la matière première et fabrique les catalyseurs. Pour le site de production de Salindres, Procatalyse emploie des techniciens « *qui ont un sens pratique devant les grosses machines* ». Ils ont une formation classique allant du baccalauréat au BTS.

Les cadres sortent pour la plupart d'une grande école de chimie ou génie chimique, puis pour certains passent par l'ENSPM, l'École du Pétrole et des Moteurs de l'IFP. Cette école d'ingénieurs assure une forma-

tion spécialisée dans le domaine du pétrole et du gaz (exploration et gisement), de la pétrochimie et des moteurs.

Le cursus idéal pour intégrer le « staff » Procatalyse est d'étudier à l'ENSPM, puis d'effectuer une thèse en catalyse, si possible dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie ; passer deux ans sur le site de Solaize et de Rueil-Malmaison ; enfin, acquérir une stature industrielle, « plus business », pendant un an. Là, « *c'est du pain béni* » s'enthousiasme Jean-Pierre Franck. « *On a des ingénieurs de 30-35 ans dans la pleine force de l'âge* ».

Le président de Procatalyse a d'ailleurs grosso modo effectué un tel parcours. Il est ingénieur de l'ENSPM, docteur ès sciences (thèse sur l'oxydation), et diplômé de l'Institut de Contrôle de Gestion. En 1968, il a intégré l'IFP où il fut successivement ingénieur, chargé de recherche, et responsable de la R & D de grands projets de raffinage et pétrochimie à partir de 1983. Il intégra Procatalyse en 1989 en tant que directeur général. A 57 ans, il a été nommé président directeur général au début de l'année.

Vauquelin (1763-1829)

Un savant mêlé contre son gré aux turbulences de son époque

Alain Queruel* responsable communication à CFPI

Summary : *Vauquelin (1763-1829), a scientist involved against his will in the turbulence of his time*

Both Fourcroy and Vauquelin lives are linked in the French Revolution time : even if Fourcroy is particularly well-known (he was an excellent professor in chemicals and participated with Lavoisier, Guyton de Morveau, and Berthollet in writing the « chemicals classification » in 1787), Nicolas-Louis Vauquelin has to be regarded as the best expert in the chemical analysis. Vauquelin wrote around three hundred surveys in all the different chemical areas, and discovered the chromium and the beryllium. Despite his relation with Fourcroy who will be rather active in the political field, Vauquelin, however, will stay working all his time in his laboratory and will not be concerned at all by the historical events.

After Fourcroy death (1809), he will be elected to the Faculty of Medicine. In 1822, after a lot of trouble committed by the students since 1819, the power (kingdom has been back since 1815, and Louis XVIII after a liberal time, decided to be more repressive...) used this opportunity to turn some Professors out of the Faculty.

Vauquelin was one of those...

In 1827, though he was never interested in the political area as we said before, he was elected as a Deputy (for the constituency where he was born) to the French Parliament. This election had to be considered more or less as a compensation. He will die, two years later, in 1829.

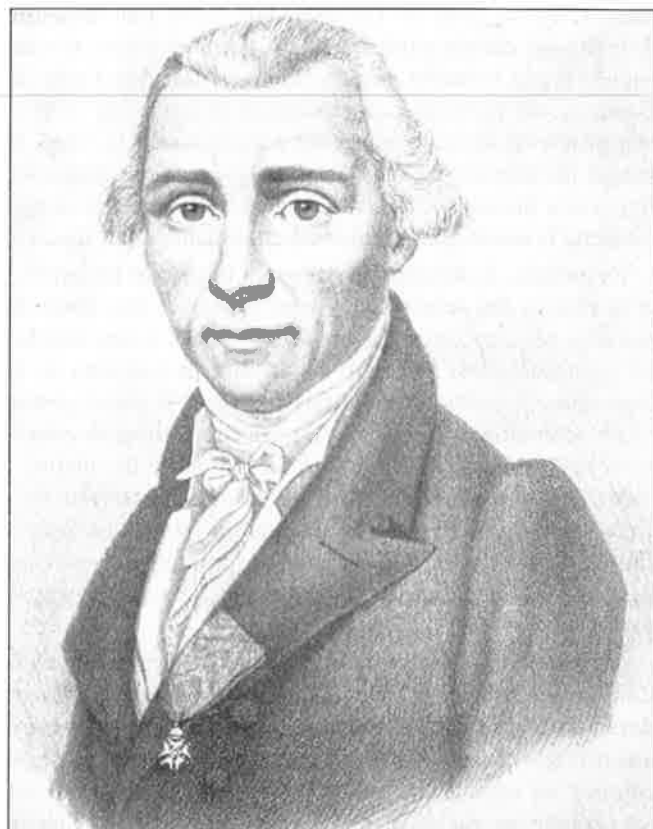
Mots clés : *Histoire des sciences, Fourcroy, Haüy, Orfila, Laënnec, analyse chimique, chrome, béryllium.*

Key-words : *Science history, Fourcroy, Haüy, Orfila, Laënnec, chemical analysis, chromium, beryllium.*

Sa vie

Nicolas-Louis Vauquelin ayant à la fois traversé la Révolution tout court ainsi que celle des sciences, il est bien difficile, au milieu de tels chambardements, de séparer son cheminement personnel de son œuvre en général, tant les deux sont interdépendants.

Cet immense savant est pourtant né dans un milieu fort modeste, en 1763 : ses parents étaient fermiers à Saint-André d'Hébertot dans le Calvados et travaillaient la terre possédée par la famille d'Aguesseau (dont un des membres fut chancelier sous Louis XV). Ils étaient bien considérés par leur seigneur, ce dernier leur ayant concédé une « cour », à savoir quelques arpents pour leur usage personnel. Après une scolarité écourtée, mais où il manifeste cependant très vite des dons pour l'étude, il se retrouve placé, en raison de ses goûts, dans une pharmacie rouennaise. Des divergences avec son patron (trouvant qu'il lui était inutile de se perfectionner !) l'amènent à quitter cette officine et à se rendre dans la capitale où les pharmaciens parisiens lui témoigneront un peu plus de compréhension. Un surmenage important ainsi que des conditions de vie pénibles le conduisent à l'hôtel-Dieu d'où il ne réchappe que par miracle.



Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1829). DR.

* CFPI, 28, bd. Camélinat, BP 75, 92233 Gennevilliers Cedex.
Tél. : 01.40.85.50.34. Fax : 01.40.85.50.21.

Toute sa vie, il aura des soucis de santé ; mais, bizarrement, cet épisode dramatique va se transformer de façon bénéfique. Un des médecins l'ayant soigné et connaissant ses activités professionnelles lui recommande la pharmacie de Chéradame : c'est la chance de son existence car, non seulement ce dernier est un saint homme, mais en outre il est le cousin du chimiste Fourcroy. Pour Vauquelin, cette rencontre est capitale car elle lui donne l'accès à un laboratoire, et par conséquent les moyens d'acquérir une formation pratique en chimie. Sa carrière et une amitié de trente ans avec Fourcroy commencent, alors que de gros nuages politiques s'appêtent à éclater sur le pays...

Si la Révolution va bientôt supplanter Louis XVI, elle est, dans les sciences, opérationnelle en cette fin de XVIII^e siècle depuis quelques années. Bien que l'époque soit généralement qualifiée du vocable de « Siècle des lumières », elle peut être en revanche dénommée comme une chape de plomb dans la chimie jusqu'aux années 1770-1780 en raison de la domination du « phlogistique » censé être la solution aux phénomènes de carbonatation des solides demeurant alors inexplicables : sans se perdre dans des détails qui nous éloigneraient fortement de Vauquelin, précisons que Stahl, l'initiateur de la théorie, suggérait qu'un principe analogue au « feu » régissait ces réactions chimiques (d'où l'appellation de phlogistique) et quoique ses explications nébuleuses fussent plus que superficielles, elles apportaient un peu de clarté dans la terminologie alchimique imagée alors en vigueur. Dans la deuxième partie du XVIII^e, un début de résolution apparut avec la découverte des gaz (l'hydrogène et l'oxygène) effectuée par les Anglais Black et Cavendish ainsi que par le suédois Scheelé, mais ces brillants savants ne virent pas les conséquences de leurs travaux. C'est au génie de Lavoisier que revint tout le mérite de créer une chimie moderne, dite « pneumatique », accompagnée d'une nouvelle nomenclature édifiée avec l'aide de Fourcroy, de Berthollet et de Guyton de Morveau (1787), peu différente de celle enseignée actuellement [1]. Dans le sillage du fermier général, d'autres savants vont s'engouffrer, entre autres Leblanc à l'origine de l'aventure industrielle de la soude qui se terminera cependant par un fiasco.

Désormais, la Révolution occupera beaucoup les esprits, et la plupart des scientifiques vont s'engager aux côtés du nouveau régime, mettant leurs compétences à son service. Ils assureront ainsi, par leur savoir-faire, le maintien de la toute jeune République en lui faisant gagner la guerre contre l'Europe coalisée : la maîtrise du salpêtre (nitrate de potassium nécessaire à la fabrication de la poudre de qualité à laquelle les savants les plus éminents apporteront leur contribution en rédigeant un manuel de fabrication accessible à tous) et l'utilisation des ballons afin de surveiller les lignes ennemies constitueront des facteurs essentiels pour le succès des armes.

Mais revenons à Vauquelin qui poursuit son œuvre dans l'ombre de Fourcroy... tout au moins provisoirement car, devenu « maître en pharmacie », il gère pour peu de temps une officine et cache un garde suisse poursuivi par les sans-culottes lui évitant ainsi un sort funeste. On ignore si cet acte courageux fut découvert..., mais, en tout cas, il reçoit peu après une lettre anonyme lui intimant l'ordre de cher-

cher du salpêtre en Indre-et-Loire, lui laissant le choix entre cette nouvelle affectation... et la guillotine ! La Terreur prenant fin, les choses reprennent un cours plus harmonieux et notre homme peut se consacrer entièrement aux sciences, et à l'analyse chimique dont il va devenir le spécialiste incontesté. Les travaux s'accumulent, et les honneurs aussi : inspecteur des Mines en 1794 [2], il devient instituteur-adjoint à l'école centrale des travaux publics (la future École polytechnique) et réussit l'agrégation au collège de pharmacie.

Si Fourcroy est la rencontre-clé de son existence, Haüy en est une autre tout aussi importante pour Vauquelin. Cet éminent spécialiste en cristallographie aura une influence bénéfique sur Nicolas-Louis et c'est dans ces années couvrant le Directoire (1795-1799) qu'il obtiendra la consécration comme on le verra ultérieurement. Désormais, Nicolas-Louis fait partie du gotha de la chimie d'alors ; intéressé par les questions touchant à « La Monnaie », il sollicite un poste dans cette institution et se voit opposer un refus. C'est la première et dernière fois qu'il demandera une faveur ! Cet insuccès ne semble apparemment pas l'avoir troublé, et il retourne à ses autres travaux comme si de rien n'était. Paraît alors, en 1799, un ouvrage anonyme intitulé : « Manuel de l'Essayeur » contenant des informations pratiques très concrètes pour l'utilisateur et qui, visiblement, est l'œuvre d'un connaisseur [3] : toute la communauté des sciences s'interroge et tente d'en identifier l'auteur... qui n'est autre, bien entendu que Vauquelin et qui deviendra quelques années plus tard le directeur de La Monnaie. Simultanément, il se lance en compagnie de Fourcroy dans un projet industriel de « Manufacture de Produits et Réactifs Chimiques, sans but lucratif » [4], une aventure qui durera trente ans se concluant par une catastrophe financière dans laquelle il engloutira quasiment toute sa fortune (il ne se sentira jamais concerné par les problèmes d'argent). Son aura de chimiste et sa formation de pharmacien le conduiront tout droit à la fonction de directeur de l'école de pharmacie, assurant ainsi la réussite de la réforme des études suite à la loi du 21 germinal an IX [5].

Les années vont ainsi se succéder entre un labeur intensif et beaucoup d'affection : Nicolas-Louis ne se mariera pas, mais son ménage sera tenu en tout bien tout honneur par les sœurs de Fourcroy qui le guériront de ses nombreuses rechutes de maladie, leur vie commune n'étant interrompue que par la mort. C'est dans ce contexte qu'il faut saluer son intervention pour sauver un de ses élèves favoris, Orfila, de nationalité espagnole, qui est évidemment *persona non grata* au moment de la guerre d'Espagne. A la fin de l'année 1809, il aura la douleur de perdre Fourcroy, âgé de 55 ans. Il est considéré, à juste titre, comme son successeur naturel...

Pourtant, pour faire partie de la faculté de médecine, Vauquelin se doit d'être médecin, ce qu'il n'est pas. Malgré sa collaboration avec Fourcroy et l'estime de tous, il est dans l'obligation de soutenir sa thèse (elle n'ajoutera rien à sa gloire) pour se retrouver à la place de son maître. L'année suivante, en 1812, outre ses nouvelles fonctions de professeur à l'école de médecine, rappelons qu'il est toujours directeur de l'école de pharmacie, qu'il continue ses activités de recherche qu'il présente régulièrement à l'Institut, et qu'il s'occupe également de la Manufacture... C'est en

menant de front toutes ces tâches qu'il va devoir affronter un premier chahut des étudiants en médecine le 1er décembre 1819, ceux-ci manifestant contre un manque de libertés évident : malgré la répression s'en suivant, la contestation reprendra un an après (le 15 mai 1820) et se transformera en foyer d'agitation permanente jusqu'en 1822.

L'affaire de 1822

Nous l'avons volontairement dissociée du reste car elle occupe une place prééminente jusqu'à la mort de notre personnage [6].

Cet épisode prend naissance deux ans avant la mort de Louis XVIII, et survient donc dans la période la plus réactionnaire de son règne : après un intermède relativement libéral, les événements ont durci la politique en cours et les nouveaux responsables de l'université, l'évêque Frayssinous et l'abbé Nicolle, sont loin d'être des progressistes.

Lors de la séance inaugurale de rentrée universitaire (18 novembre 1822), l'usage veut qu'un enseignant fasse l'éloge d'un savant disparu dans l'intervalle la séparant de l'année précédente. Cet honneur échoit à Desgenettes, brillant médecin ayant participé à l'expédition d'Égypte et connu pour ses opinions républicaines, qui fait alors un discours vibrant sur Hallé, lui-même médecin (du Comte d'Artois). Desgenettes en profite pour mentionner que les convictions religieuses d'Hallé n'étaient pas forcément des plus profondes : immédiatement les étudiants provoquent un tohu-bohu et les ecclésiastiques présents dans l'assistance sont obligés de quitter précipitamment la faculté sous les lazzi. Presque dans la foulée, la sanction s'abat : suppression et réorganisation de la faculté, pression sur les étudiants afin d'amener la division et le renvoi de certains professeurs... dont Vauquelin [7].

Ce dernier point mérite une explication, car on ne perçoit pas apparemment de lien entre les deux faits. En réalité, le discours de Desgenettes et le monôme des étudiants servirent de prétexte au pouvoir pour entreprendre une action dans deux directions : neutraliser les étudiants d'une part, et chasser les professeurs « qui ne plaisaient pas » de l'autre, Nicolas-Louis étant du nombre [8].

On peut avancer trois explications à ce propos :

- Le rôle d'Orfila [9], que l'on avait croisé auparavant élève de Vauquelin, est assez trouble : par un jeu de permutations, il va occuper la chaire de chimie médicale de son maître. Il l'en avertira cependant ; mais il est tout à fait plausible qu'il se joua de la naïveté de notre ami. Dans l'intervalle, Orfila, si sa valeur scientifique s'était en tous points confirmée, avait aussi cultivé ses relations et réussi à entrer dans le cercle des « médecins courtisans » proche du monarque. Or, comme il sera facile de le constater, ce sont ces derniers que l'on retrouvera aux commandes de la faculté après l'épuration.

- A la demande du ministre Corbières, Laënnec réorganisera la faculté. En désignant pour cette besogne l'inventeur du stéthoscope, c'était en réalité un homme de la « Congrégation » et des jésuites qui était mis sur le devant de la scène [10]. Ayant reçu une éducation républicaine, ce breton devint un catholique fervent, pour ne pas dire fana-

tique, à la suite des relations orageuses entre Napoléon et Pie VII. En outre, si ses compétences étaient réelles, elles n'étaient pas encore reconnues, et il ne possédait pas tous les diplômes lui ouvrant les portes de la faculté..., ce que la « restructuration » lui apportera. Les pressions qu'il subit, la maladie l'obligeant à aller se reposer en Bretagne et qui finalement l'emportera quatre ans plus tard, ainsi que l'ampleur du travail eurent comme résultat de mettre à la tête de la faculté des personnalités du « sérail ». Fut-il manipulé, ou agit-il selon sa conscience de pratiquant dévoué ? La question reste entière.

- Car, néanmoins, une refonte de l'Université s'imposait, des abus s'étant institués au fil du temps. Certains s'étaient auto-proclamés « professeurs » sans en détenir le titre, et Nicolas-Louis s'était prononcé avec d'autres pour le rétablissement des concours. De plus, il n'avait rien d'un courtisan et ne se mêlait pas de politique. Sur ce plan, sa relation avec Fourcroy le faisait passer pour un « libéral » suspect aux yeux de la royauté restaurée et suscitait de ses dignitaires une hostilité marquée.

Si « le départ » de certains professeurs pouvait se justifier (âge avancé ou incompétence), cela n'était absolument pas le cas pour Vauquelin qui fut mortifié par cette décision inique. Comme il l'a affirmé lui-même, lorsqu'il faisait son cours, il était troublé de s'asseoir là où Fourcroy posait son séant. L'homme sortit brisé de l'épreuve à tel point que cet épisode peut s'apparenter à « sa première mort » qui ne surviendra que sept ans après.

Lui qui, tout au long de son existence, s'était désintéressé de la politique, sera élu le 17 novembre 1827 député du IV^e arrondissement du Calvados, ce que tous considéreront comme une compensation à son éviction... pour le moins regrettable [11]. S'il parla peu à l'Assemblée, on sait par des documents qu'il effectua ce travail consciencieusement.

L'affaire prendra fin définitivement en 1830 : non seulement le décès de Laënnec, mais aussi le changement de régime permettra de réhabiliter tous les professeurs. Vauquelin, mort l'année précédente, ne connaîtra pas ce privilège.

Son œuvre

La postérité n'a pas retenu, à sa juste valeur, le caractère omniscient de Vauquelin qui a souffert de la comparaison avec les sommités du moment. S'il n'est pas un théoricien comme Lavoisier ou Haüy..., il demeure un « touche-à-tout de génie », s'étant intéressé aux formes les plus diverses de la chimie, et les quelques trois cents rapports qu'il nous a laissés en font foi : par leur diversité, Nicolas-Louis montre son éclectisme. Curieux de tout et ne sachant rien refuser à des collègues qui ne cesseront de solliciter son concours tout au long de sa vie professionnelle, il s'est trop éparpillé et n'est pas associé dans l'histoire des sciences à un domaine d'études précis. De plus, sa timidité naturelle ne l'a jamais poussé à se mettre en avant ; et même ses découvertes du chrome et du béryllium, aussi importantes soient-elles, passent quasiment inaperçues dans le foisonnement scientifique de son époque au point qu'il ne sera connu que de quelques initiés [12]. On passe aussi bien des expériences sur les gaz à des expertises sur la soude (il prêtera son concours à

Leblanc [13], en vain malheureusement) qu'à des travaux sur le palladium, l'osmium, ou l'iode... Ce dernier point (car, si cette découverte fut attribuée à Courtois, Vauquelin n'y fut pas tout à fait étranger [14]...) mérite qu'on s'attarde sur l'honnêteté intellectuelle de Nicolas-Louis qui se manifesta dans de nombreuses circonstances : on peut ainsi indiquer les références aux résultats obtenus par ses élèves qu'il n'omet jamais de mentionner [15].

S'il est donc impossible de résumer les travaux de Nicolas-Louis du fait d'un manque de ligne directrice, nous voudrions à titre d'exemple évoquer le rapport écrit en 1821 à l'attention de l'Académie des sciences « sur les moyens de dénaturer le sel » [16] car il démontre que Vauquelin ne reste pas confiné dans son laboratoire et qu'il est également un homme ouvert sur le monde : cette synthèse destinée à combattre la fraude sur le sel, en dehors des solutions préconisées à résoudre un problème ponctuel, est intéressante car elle développe, déjà, les premiers rudiments des « assurances qualités » fleurissant un peu partout aujourd'hui tout en instaurant une politique de filière avec des mesures techniques (sur la coloration du sel et la qualité des soudes), administratives (certificat à la sortie), ou encore logistiques (réglementation du transport, contrôle dans les entrepôts) qui ne sont absolument pas obsolètes si l'on veut se lancer dans une comparaison avec ce qui se pratique actuellement dans les entreprises.

Afin d'oublier ses « déconvenues » dans l'affaire de la faculté de médecine, il est patent de constater, chez Vauquelin, une volonté de s'étourdir dans le travail dans la période s'étalant de 1822 jusqu'à sa mort (avec la réserve qu'une partie de son temps est consacrée à la députation dès 1827) : cette boulimie se traduit par de nombreuses notes ayant trait à ce qu'on pourrait appeler « la chimie de la vie » avec des analyses sur le tartre, sur le diabète, le sang, le suc gastrique, mais aussi la chimie minérale où ses études sur le tungstène (wolfram) et les différents types de phosphates font autorité... (la liste est loin d'être exhaustive !).

Conclusion

Une telle diversité [17] devait conduire Vauquelin à remplir les charges d'enseignement les plus variées (on a cité plus haut l'école des Mines et la future École polytechnique, mais il faut aussi rappeler ses débuts difficiles au « Lycée » [18] et, plus tard, ses leçons au Collège de France sans oublier, dans l'intervalle, son passage au Muséum d'Histoire Naturelle comme titulaire de la chaire de chimie) et à recevoir des distinctions honorifiques (Académie des sciences, Institut...) même au-delà des frontières (il était également membre honoraire de la Société des Naturalistes de Moscou, de la Société de Philosophie de Philadelphie ou de la Société Royale de Londres pour les sciences naturelles...).

Cette renommée confirmée par les régimes successifs (le Premier Consul le fera chevalier de la Légion d'honneur, ce qui n'empêchera pas sa nomination de chevalier de l'ordre de Saint-Michel par Louis XVIII...) n'affectera aucunement son humilité ; jusqu'à la fin de sa vie, sa simplicité et sa cordialité demeureront ses traits de caractère principaux, attestant de sa qualité « d'honnête homme » au sens le plus noble du terme.

Références et notes

- [1] Pour ce qui est de la nomenclature chimique : Bensaude-Vincent B. (Orsay), A propos de méthode de nomenclature chimique (texte de 1787), *Les cahiers d'histoire et de philosophie des sciences*.
- [2] La nouvelle affectation de Vauquelin aux Mines date du 18 juillet 1794 (Archives Nationales, carton F/14/2739).
- [3] L'additif de D'Arcet, un des plus grands chimistes du moment, est joint à l'édition de 1799 et est libellé ainsi : « *Ce petit ouvrage (il comporte soixante-seize pages) me paraît renfermer tout ce qui est essentiel ou utile aux essayeurs des bureaux de garantie de connaître : il est fait pour eux, et remplit son objet ; clair et précis, il est écrit sans faste et sans luxe de doctrine ni d'érudition. Cependant, il contient beaucoup d'observations fines, placées à propos, et qui font voir que l'auteur est un homme exercé, et dont les connaissances vont beaucoup au-delà. Je suis d'avis que cet ouvrage soit imprimé, afin qu'il soit dans les mains des essayeurs des bureaux de garantie surtout pour lesquels il est composé, et auxquels je pense qu'il peut être d'un grand secours et d'une grande utilité* ». Le *Manuel de l'essayeur* sera réédité en 1812 par les éditions Klostermann.
- [4] Pour l'épisode relative à la fabrique, on peut consulter : les Archives Nationales cote AB (XIX) 1751 : lettre à Napoléon le 14 juillet 1806.
- [5] Suite à sa nomination à la direction de l'École de Pharmacie, il est possible de lire la lettre de remerciement que Vauquelin adressa, le 30 vendémiaire an XII, à Chaptal, ministre de l'Intérieur, pour être transmise au Premier Consul.
- [6] La version officielle de cette séance mémorable, paradoxalement, manque aux archives (Cf. Archives Nationales, série AJ/16) ; toutefois, il est possible de consulter le carton AJ/16 /6494 où l'on retrouve le déroulement de toute l'affaire.
- [7] Les sources sur l'ordonnance abondent, non seulement dans les archives mentionnées précédemment, mais également dans *Le Moniteur Universel* du 23 novembre 1822, ainsi que dans le journal de la Société de Médecine...
- [8] Cf. l'étude d'Alfred Rouxeau sur Laënnec intitulé : *Laënnec après 1806 : 1806-1828*, Librairie Baillière, 1920, où il est précisé que Vauquelin, mais aussi ses collègues Moreau, Dubois, Desgenettes, étaient de « ceux auxquels le gouvernement était le plus hostile ».
- [9] Sur Orfila, on peut prendre en compte l'éloge lu à la séance publique annuelle de l'Académie Impériale de Médecine le 6 décembre 1853. Voir aussi son dossier aux Archives de l'Académie des sciences, et *L'Affaire Orfila* par P. Astruc dans la revue *Le Progrès Médical* du 24 février 1848.
- [10] Concernant Laënnec, la documentation abonde ; il est possible de se reporter à la conférence prononcée par le professeur R. Rullière : Laënnec cardiologue : le bon grain et l'ivraie dans la *Revue du Palais de La Découverte*, août 1981, n° spécial consacré à Laënnec, ou à la thèse de doctorat de médecine rédigée par Mme Roux de Reilhac soutenue le 9 juin 1980 : La correspondance de Laënnec de 1822 à 1826 (université de Nantes, UER de médecine et techniques médicales de Nantes). On lira aussi avec intérêt le livre de P. Sarradon : *Le Dr Laënnec*, Robert Laffont, 1949.
- [11] Pour l'élection de Vauquelin, voir aux Archives Nationales le carton C/1183.
- [12] A titre de contre-exemple, signalons que Vauquelin était néanmoins connu de... Balzac, puisque l'écrivain le mit en situation dans son célèbre roman *César Birotteau*, collection Nelson, 1957, p. 126.
- [13] Le procédé Leblanc (bien que la postérité lui en attribue la paternité, le « véritable » inventeur est plutôt Dizé...) de la fabrication industrielle de la soude est un long feuillet qui mériterait un article à lui tout seul et qui, surtout, finit lamentablement par d'une part le suicide de Leblanc, et de l'autre par le pillage du brevet. Pour ce qui est du dernier point, technique, des experts seront nommés, dont Vauquelin et Fourcroy qui confirmeront les « résultats de Leblanc » dans leurs rapports du 17 thermidor an VII et de germinal an IX.
- [14] Vauquelin lira, le 4 juin 1814, à la Société Philomathique, un exposé sur ses propres expériences sur l'iode et ses dérivés... et récidivera sur le même sujet dix ans plus tard en les précisant.

[15] L'illustration en est donnée lors du rapport lu à l'Institut le 6 janvier 1806 sur *La découverte d'un nouveau principe végétal dans le suc d'asperge* par Vauquelin et Robiquet ; et voilà ce que dit le premier sur le second : « *M. Robiquet, chimiste qui réunit à la solidité du raisonnement une grande habileté dans l'expérience, soumit sur l'invitation de M. Parmentier le suc d'asperge à l'analyse chimique* ».

[16] Ce rapport d'une dizaine de pages m'a été aimablement transmis par les archives Saint-Gobain.

[17] On en trouve trace dans les nombreuses publications des *Annales de Chimie* (1796-1815), du *Journal de Chimie Médicale* (1825-1829), des *Archives de Médecine* (1820-1829), du *Journal des Mines* (1795 -1815)...

[18] « Le Lycée », comme cela déjà se pratiquait en Angleterre, était un établissement financé par la haute noblesse où des personnalités reconnues venaient faire des cours. Bien qu'étant axé essentiellement sur la philosophie et la diffusion des « idées nouvelles », on y dispensait aussi des leçons scientifiques, et Vauquelin (tout comme Fourcroy) en fut un des enseignants. Le Lycée est considéré par certains comme une officine de la franc-maçonnerie, et on est en droit de se poser la question de savoir si notre ami a été initié : si cela paraît peu probable (encore que, malgré de nombreux efforts, il ne m'a pas été possible d'obtenir une réponse satisfaisante dans un sens ou dans l'autre et que des doutes peuvent subsister), en revanche Le Lycée comptait une forte proportion de professeurs francs-maçons.

NOVERGIE Sud Ouest

(Aquitaine, Limousin, Midi-Pyrénées, Poitou-Charentes)

NOVERGIE Sud Ouest conçoit et gère les installations couvrant l'ensemble des procédés de valorisation, de traitement et d'élimination appliqués aux déchets urbains et assimilés.

Chaque solution personnalisée prend en compte le tri et le conditionnement pour une « **valorisation matière** » des produits recyclables, le traitement par voie thermique pour une « **valorisation énergétique** » des autres déchets, le traitement par stabilisation pour les résidus ultimes. Ces modes de traitement qui utilisent des procédés éprouvés en France et à l'étranger offrent toutes les garanties de performances et de sécurité et permettent de répondre aux objectifs écologiques et économiques.

L'approche complète du traitement des déchets urbains développée par NOVERGIE Sud Ouest s'appuie sur le concept affirmé d'une nouvelle écologie urbaine.

Véritable acteur régional, NOVERGIE Sud Ouest participe ainsi à la préservation d'un cadre de vie harmonieux pour les générations à venir.

NOVERGIE Sud Ouest

25, avenue Léonard de Vinci, Parc Technologique 33605 PESSAC
Tél. : 05 57 26 59 79 - Fax : 05 57 26 08 44



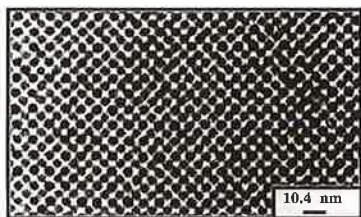
La Physico-Chimie au DRECAM*

(CEA - Direction des Sciences de la Matière)

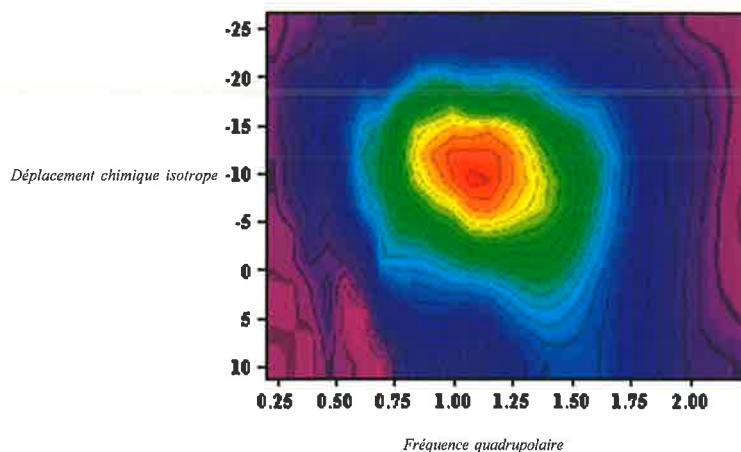
SERVICE DE CHIMIE MOLECULAIRE

Le Service de Chimie Moléculaire est articulé autour de quatre groupes dont les domaines de recherche sont à la fois fondamentaux, producteurs de connaissances nouvelles, publiées dans des revues scientifiques internationales, et liés aux programmes finalisés du Commissariat à l'Énergie Atomique.

Le Groupe « Chimie des Matériaux » étudie les propriétés opto-magnétiques des nano-matériaux synthétisés en micelles inverses, et les relations structure moléculaire-réactivité de macro-matériaux intéressants pour le CEA. Diverses techniques sont mises en oeuvre, allant de la résonance magnétique nucléaire du solide, qui fait l'objet de développements méthodologiques avancés, à la diffusion des rayons X aux petits angles. La connaissance de l'évolution à très long terme des matériaux, aux moyens d'analogues naturels, contribue à préparer le choix d'une politique nationale de gestion des déchets nucléaires.



Surface d'un microcristal constitué de nanoparticules de sulfure d'argent dans un empilement de type CFC



Fréquence quadrupolaire de Na en fonction du déplacement chimique isotrope dans un verre basaltique. Ces résultats sont obtenus à partir des spectres de RMN 3Q MAS du ^{23}Na . Ces distributions permettent de caractériser l'ordre local autour du sodium dans des verres complexes (contenant plus de cinq oxydes) et en particulier d'appréhender leur désordre topologique.

Le Groupe « Chimie Supramoléculaire et Colloïdale » explore les propriétés d'assemblages de molécules, et les forces physico-chimiques impliquées, tant par des études expérimentales que par des travaux de nature théorique. Les expériences vont de la diffusion de la lumière ou des rayons X aux petits angles à la microscopie en champ proche. Les systèmes moléculaires organisés jouent un rôle essentiel dans de nombreuses applications intéressant le CEA : tensioactifs complexants d'ions, capteurs à base de couches monomoléculaires mais aussi agents de « vectorisation » de médicaments, etc.

Image obtenue par cryofracture de nanodisques rigides d'un mélange de tensioactifs catanioniques (barre = 0.5mm) (cliché CGM-SCM)

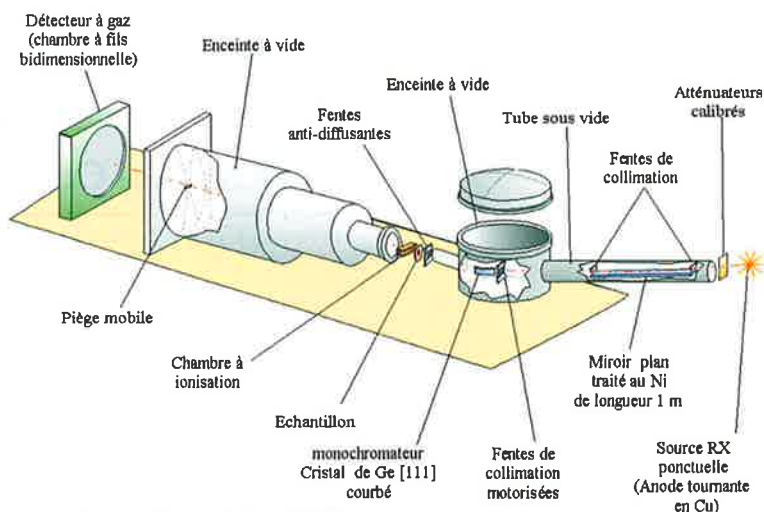
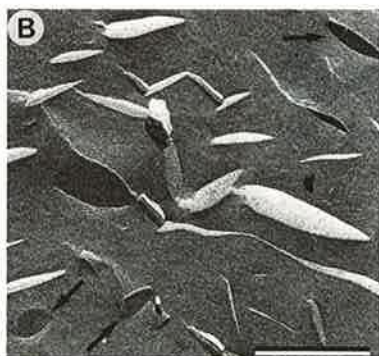
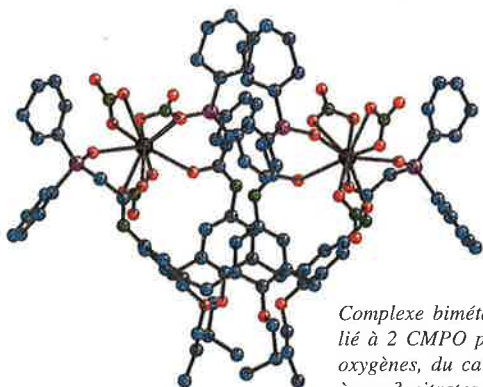


Schéma de la caméra à optique séparée

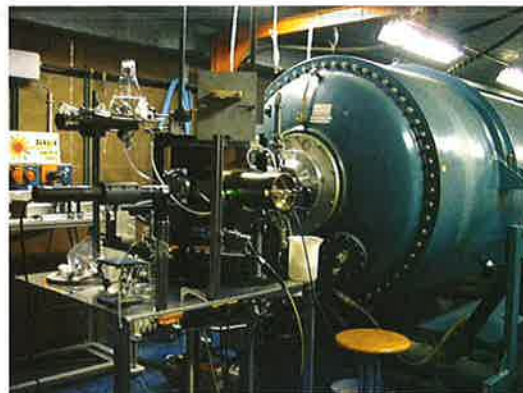
* DRECAM - Département de Recherche sur l'Etat Condensé, les Atomes et les Molécules



Complexe bimétallique formé par le calix[4]arène-CMPO et le nitrate de lanthane. Le métal est lié à 2 CMPO portés par 2 unités phénoliques adjacentes. Chacun des 2 CMPO engage ses 2 oxygènes, du carbonyle et de la phosphine, dans des liaisons avec le métal, qui est lui-même lié à ses 3 nitrates. L'environnement du métal est donc un environnement classique à 10.

Le Groupe de « Chimie Moléculaire » comprend l'une des rares équipes françaises menant des recherches fondamentales sur la chimie de l'uranium, élément capable de se lier à de nombreux coordinats et d'entrer dans des complexes polymétalliques, utilisables en synthèse organique et en catalyse. L'étude des complexes d'inclusion de cations dans des éthers-couronnes ou des calixarènes contribue à la mise au point de procédés de séparation des ions pour le retraitement des combustibles irradiés afin d'optimiser la gestion des déchets nucléaires.

Dans le Groupe de « Chimie sous Rayonnement », le Laboratoire CEA de Radiolyse étudie les mécanismes chimiques en solution dans lesquels interviennent des espèces instables telles que des radicaux libres ou des états de valence instables, en liaison avec la plupart des missions nucléaires finalisées du CEA. Par ailleurs, on étudie les changements de structure électronique subis par des composés chimiques en solution, notamment ceux utilisés dans les lasers accordables, et les mécanismes fondamentaux de réarrangement moléculaire, sous l'effet d'impulsions lumineuses très brèves.



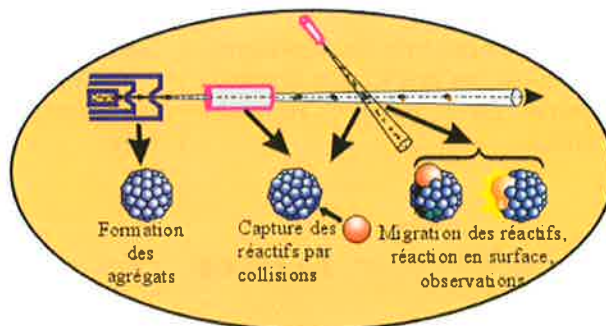
Accélérateur d'électrons de 2 MeV servant aux études de radiolyse pulsée
Durée d'impulsion des électrons : $2 \cdot 10^{-8}$ s. Courant crête : 300 A.

SERVICE DES PHOTONS, ATOMES ET MOLECULES

Le Service des Photons, Atomes et Molécules est un laboratoire de recherche fondamentale spécialisé dans l'étude des interactions rayonnement-matière (atomes, molécules, agrégats, grains) au travers d'activités de physique et de physico-chimie. Le développement de sources laser et du rayonnement synchrotron permet, entre autres, d'utiliser la lumière aussi bien pour caractériser les produits d'une réaction chimique que pour synthétiser des matériaux nouveaux.

Les agrégats moléculaires

Les agrégats moléculaires sont étudiés en tant que systèmes modèles pour la connaissance des interactions intermoléculaires ou encore des réactions chimiques en phase gazeuse. Cette dernière approche est tout particulièrement développée en liaison avec l'avènement d'impulsions lasers ultra-courtes, qui permettent d'observer la rupture et la formation des liaisons chimiques en temps réel à l'échelle femtoseconde. Enfin, utilisés en tant que microréacteurs pour confiner les réactifs, les agrégats permettent une approche moléculaire de la chimie hétérogène.



Principe de l'expérience utilisant des agrégats comme microréacteurs

Les systèmes nanophases

Grâce à un procédé de synthèse par pyrolyse laser infrarouge de gaz ou d'aérosols, on produit et caractérise des grains de taille nanométrique, soit à base de silicium pour fabriquer des matériaux céramiques superplastiques, soit à base de carbone afin de produire et étudier en laboratoire des modèles de grains interstellaires.

Revue

LA LETTRE DES SCIENCES CHIMIQUES

Sommaire du n° 68
(novembre, décembre 1998, janvier 1999)

- Agonistes et antagonistes des récepteurs B1 et B2 de la bradykinine, par M. Amblard.
- Complexes du Ni et substrats allyliques. Redécouverte d'une catalyse aux vertus insoupçonnées, par J.-F. Carpentier.
- Chimie organique et archéologie préhistorique. A la rencontre des sciences chimiques et des sciences humaines, par M. Regert, J.-P. Mohen.
- Les fluoroquinolones et leurs cibles. Interactions moléculaires aux grandes dilutions, par S. Lecomte, M.-H. Baron, M.-Th. Chenon.
- Polymères réactifs et diagnostic médical, par C. Pichot.
- La catalyse membranaire. Vers un nouveau type de réacteur catalytique, par J.-A. Dalmon.
- Catalyseurs macrostructurés, par D. Schweich.
- La microélectrode liquide-liquide. Un outil pour l'étude des transferts de l'électron et des ions, par M. L'Her, S. Lazare.
- Processus primaires dans les matériaux organiques. Le passage obligé vers une photonique moléculaire ultrarapide, par P. Plaza, P. Changenet, M. Martin, Y. Meyer.
- Les matériaux hybrides lamellaires. Des multicouches magnétiques supramoléculaires, par R. Rabu, C. Hornick, M. Drillon.

- Complexes inorganiques et non-linéarités optiques de second ordre. L'exemple des complexes de métal-salen, par P.G. Lacroix.

- Pierre Potier, médaille d'Or du CNRS 1998. Son œuvre. Son discours.

BULLETIN DE L'UDP

Sommaire du n° 812
(mars 1999)

Cahier n° 1

- Bilans énergétiques : une mise au point conceptuelle, par Ugo Besson.
 - Toute la modulation et la démodulation d'amplitude sur une maquette didactique, par Frédéric Lagarde, Hélène Leymarie.
 - Le câble de Melde, par Gilles Requin.
 - L'authenticité des sirops naturels de grenade par des techniques de laboratoire, par Jamila Cherif, Abir Alatrache, Naceur Ayed.
 - Enquête sur une bobine : appel à témoins, par Pierre Provost, G. Martin, J. Boutigny.
 - Exemples d'oscillations de relaxation, par Denis Gauthier.
 - Pendule paramétrique avec une aiguille aimantée, par Vincent Bourges, Maurice Grozelier.
 - Éducasource : un site Internet au service des enseignants de la maternelle au supérieur.
- Cahier n° 2**
- Énoncés des agrégations et Capes 1998.

Cahier n° 3

• Corrigés des agrégations et Capes 1998.

Sommaire du n° 813
(avril 1999)

- Astro « rétro », par Francis Gires.
- Les éclipses de soleil, par Jean-Pierre Caussil, Philippe Simonnet.
- L'éclipse du 11 août 1999, par Alain Sprauer.
- Fonction comparée de l'expérimentation en physique et chimie au collège, par Olfa Soudani, Danièle Cros, Roger Barlet.
- Mais monsieur, c'est parce qu'il est plus lourd !!!, par Michel Faget.
- Activités documentaires en physique-chimie au collège, par le CRDP du Limousin.
- Activités expérimentales en chimie de troisième, par le groupe sciences physiques de l'académie de Nancy-Metz.
- Sacrée magie !!!, par Jérôme Sourisseau.
- La science se fête..., 100 ans d'éducation, par Roland Buaz.
- Sciences à l'école. Maquette du système Terre-Lune, par Serge Tricoire.
- Culture scientifique. CLEA : Qui sont-ils ? Que font-ils ? Qu'est-ce que c'est ?
- Huitième Festival des sciences, de la terre et de ses hommes, par Richard-Emmanuel Eastes, Monique Dubois-Gance, et Arnaud Fétique.
- Olympiades de Physique.
- L'optique se donne de nouveaux outils, par Philippe Rainsant.

Livres

LIVRES PARUS

- **La classification périodique des éléments. La merveille fondamentale de l'univers**
P. Depovere
Broché, 138 p., 95 FF
De Boeck Université, Bruxelles, 1999
- **Organozinc reagents. A practical approach**, sous la direction de P. Jones, P. Knochel
Relié, 352 p., 75 £
- Oxford Medical Publication, Oxford, 1999
- **Le Guide GO des 3e cycles**
296 p., 79 FF
GO Éditions, 1ère édition, mars 1999
- **Éléments de chimie physique**
P.W. Atkins
2e édition, broché, 512 p., 195 FF
De Boeck-Université
- **Éléments de cinétique et de catalyse**
B. Frémaux
248 p., 195 FF
- Tec & Doc Lavoisier
- **L'assurance qualité dans les laboratoires agro-alimentaires et pharmaceutiques**,
Sous la direction de M. Feinberg
317 p., 320 FF
Tec & Doc Lavoisier
- **Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes**
Francis Rouessac, Annick Rouessac
4e édition, broché, 420 p.
Dunod, 1998

La Journée sur la formulation du groupe Adhésifs de l'AFTPVA

ITECh, 9 décembre 1998

Cette journée technique organisée par le groupe Adhésifs de l'AFTPVA, en partenariat avec l'ITECh, a traité des évolutions de formulation des adhésifs.

C'est dans l'amphithéâtre de l'ITECh que se sont retrouvés les 90 participants, industriels et étudiants pour assister à des conférences relatives à ces innovations mais aussi à des applications concrètes dans les différents secteurs industriels.

M. Rupp-Dahlem de la société Roquette a tout d'abord présenté les amidons et leur structure pour décrire ensuite les nouveaux dérivés d'amidons : les amidons modifiés qui peuvent substituer les caséines dans l'étiquetage de bouteilles.

Cette application d'étiquetage de bouteilles a été reprise plus tard par M. Prévot de Henkel France qui a comparé les différents types de colles utilisées et a présenté les tests induits par le cahier des charges. Les caractéristiques des étiquettes papier qui peuvent être très variables ont une forte influence sur la qualité du collage.

M. Brossas de Lafarge Produits formulés a traité l'ergonomie d'un mortier colle coulant pour collage de carrelage. Ce produit d'une rhéologie particulière permet d'obtenir un meilleur mouillage des supports par simple enduction assurant ainsi un rendement plus élevé à l'application.

M. Chaignon de Sika a montré des résultats de travaux concernant l'ignifugation de mastics polyuréthanes mono-composants. Certains ignifugeants permettent ainsi d'obtenir des classements au feu M1 à M2 doublés de classement fumées F2 ou F3 sans nuire aux performances mécaniques de l'adhésif. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour les adhésifs polyuréthanes monocomposants comme le transport maritime ou ferroviaire ou le bâtiment.

Les polyuréthanes bicomposants ont été présentés par M. Rozier de National Starch and Chemical. Les caractéristiques des différents types de formulation d'adhésifs (solvantés, aqueux, réactifs) et des mousses ont été discutées et les applications illustrées par des exemples tels que le ther-

mogainage automobile.

M. Chiarabini de Bostik a montré les principes de formulation des adhésifs thermofusibles utilisés dans le domaine industriel ainsi que différents exemples d'application de ces produits.

Une application particulière des hot melts a aussi été présentée par M. Prévot de Henkel France, c'est le thermoscellage utilisé notamment dans l'emballage ou le suremballage de produits alimentaires.

Parallèlement aux conférences, une exposition de produits et de matériel a été réalisée. Les sociétés présentes étaient : Cab, Lepercq, Graco, Meler, Rayneri.

En conclusion, le président de séance, M. Sillion (CNRS), signala le grand intérêt des conférences et rappela que cette journée était la preuve que la formulation avait maintenant droit de cité parmi les sciences et que la recherche avait un rôle important à jouer dans le futur pour faire encore évoluer cette science.

N. Forichon
ITECh

2e Séminaire transjurassien sur l'éducation en chimie

Proposé conjointement par la Commission Suisse Romande de Chimie et le GRIMEP (IUT de Besançon) qui soutiennent des actions de formation dans le domaine de la chimie, ce cours sur site industriel et universitaire, s'est déroulé les 17 et 18 mars à Neuchâtel (Suisse).

Le thème « chimie et microtechnique » a permis d'aborder les technologies de pointes développées par les industriels et universitaires neuchâtelois, notamment : les capteurs chimiques et biochimiques miniaturisés, les systèmes d'analyse miniaturisés, les dépôts de couches dures par CVD, le transfert de matière sur

cible par PVD, les adhésifs, les cristaux liquides, la décharge par plasma, etc.

Ce séminaire, organisé par le Centre suisse de formation continue (CPS) et remarquablement managé par Denis Wessner, a réuni près de 50 participants dont une vingtaine provenait de Franche-Comté.

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

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

10-11 juin 1999

Journées thématiques du Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelle

Caen

(*L'Act. Chim.*, mars 1999, p. 47)

- J.C. Lavalley. Tél. : 02.31.45.28.14.
E-mail : lavalley@ismra.fr

20-25 juin 1999

Conférence internationale sur les isotopes stables et les effets isotopiques

Carry-le-Rouet

(*L'Act. Chim.*, juillet 1998, p. 48)

- Boschiero. Tél. : 01.69.08.57.19.
E-mail : boschiero@drecam.cea.fr

24 juin 1999

Séminaires en électrochimie

Bordeaux

Solid-state voltammetry, analytical characterization of mixed-valence materials, par Pawel Kulesza (université de Varsovie).

(*L'Act. Chim.*, fév. 1999, p. 63)

- Renseignements : Alexander Kuhn.
Tél. : 05.56.84.65.73.
E-mail : kuhn@iagp.enscpb.u-bor-deaux.fr

27-30 juin 1999

Photoprocesses in molecular assemblies

Dourdan

Division Chimie physique
(*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 59)

- Dimitra Markovitsi.
Tél. : 01.69.08.46.44. <http://www-drecam.cea.fr/photo/processes>

5-9 juillet 1999

IV^e Conférence Paul Sabatier pour la catalyse : Oxygen and

catalytic activation

Strasbourg

Division Catalyse

(*L'Act. Chim.*, nov.-déc 1998,
p. 59)

- G. Maire. Tél. : 03.88.41.60.54.

6-8 juillet 1999

Stage pédagogique GFP Chimie de l'élaboration du matériau polymère

Haubourdin

(*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 59)

- M. Delporte. Tél. : 03.20.43.47.51
E-mail : gfp-secnord@univ-lille1.fr

15-16 juillet 1999

Pre-OMCOS Symposium : Organometallics and catalysis

Rennes

(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 61)

- Michèle Breysse.
Fax : 01.44.27.60.33.
E-mail : pierre.dixneuf@univ-rennes1.fr

18-22 juillet 1999

OMCOS 10 : 10^e Symposium IUPAC de chimie organométallique orienté vers la synthèse organique

Versailles

(*L'Act. Chim.*, fév. 1999, p. 64)

- J.-P. Genet, président du comité d'organisation, ENSCP.
Tél. : 01.44.07.10.62.
Fax : 01.44.27.67.43.
E-mail : genet@ext.jussieu.fr

23 juillet 1999

Post OMCOS : Palladium min organic synthesis

Paris

(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 61)

- Michèle Breysse.
Fax : 01.44.27.60.33.
E-mail : fiaud@icmo.u-psud.fr

14-19 août 1999

European younger chemists Congress

Berlin

(*L'Act. Chim.*, mars 1999, p. 46)

- Guy Lartigau. E-mail : sfc@sfc.fr

30 août-3 septembre 1999

5th Intern. Symposium on heterogeneous catalysis and fine chemicals

Lyon

(*L'Act. Chim.*, mars 1998, p. 43)

- Pierre Gallezot. Tél. : 04.72.44.53.86.

5-9 septembre 1999

Euro-Fillers'99 : Charges et polymères

Villeurbanne

(*L'Act. Chim.*, août-septembre 1998, p. 98)

- J.F. Gérard. Tél. : 04.72.43.83.83.

5-10 septembre 1999

JEPO XXVII - les journées d'études des polymères

Trégastel

Division Matériaux polymères et élastomères

(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 60)

- Jean-Bernard Orvoen.
Tél. : 02.43.83.38.02.
E-mail : jepo99@univ-lemans.fr

5-10 septembre 1999

4th European Congress on catalysis Europacat-IV

Rimini (Italie)

(*L'Act. Chim.*, oct 1998, p. 100)

- Lucio Forni. Fax : +39 (02) 70638129.
E-mail : forn@rs6.csrsrc.mi.cnr.i

6-9 septembre 1999

16^e Journées françaises de spectrométrie de masse

Nancy

(*L'Act. Chim.*, mars 1999, p. 47)

- P. Henner.
E-mail : henner@ensaia.u-nancy.fr

14-16 septembre 1999

3rd international Symposium on inorganic phosphate materials'99

Lille

(*L'Act. Chim.*, mars 1999, p. 47)

- L. Montagne. Tél. : 03.20.43.41.86.
E-mail : Lionel.Montagne@univ-lille1.fr

20 octobre 1999

Visite Synthélabo

Bagneux

Club de jeunes de Rouen

(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 61)

- Sylvie Colin. Tél. : 02.35.52.24.45.

25-29 octobre 1999

Congrès international sur les composés aromatiques

Bordeaux

(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 61)

- C. Mordini. Fax : 01.40.46.71.61.

27-28 octobre 1999

7^e Journées de formulation

Villeneuve d'Ascq

Groupe Formulation

(*L'Act. Chim.*, mars 1999, p.47)

- ENSCL. Tél. : 03.20.33.64.18.
E-mail : j.formulation@ensc-lille.fr

27-31 octobre 1999

5th FGIPS Meeting in inorganic chemistry

Toulouse

(*L'Act. Chim.*, novembre-décembre 1998, p. 60)

- G. Balavoine. Tél. : 05.61.33.31.65.

15-17 novembre 1999

ERIG 99 - Énergétique et réactivité des ions en phase gazeuse

Gif-sur-Yvette

Division Chimie physique

(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 60)

- Jacqueline Mettoux.
Tél. : 01.69.33.48.77.
E-mail : jm@dcmr.polytechnique.fr

18-19 novembre 1999

Nourrir les hommes, hier et demain. Apports de la chimie

Paris

Club d'Histoire de la chimie

(*L'Act. Chim.*, janvier 1999,
p. 51)

- Chantal Iannarelli. Tél. :
01.47.71.90.04.
E-mail : c2s@club-internet.fr

2-3 décembre 1999

Chimiométrie 99 : de la mesure à l'information

Paris

Division Chimie analytique/SCI

(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 59)

- SCI. Tél. : 01.53.59.02.10.
E-mail : sci.fr@wanadoo.fr

Calendrier des manifestations à venir

**Conférences du
Département chimie de
l'ESCOM**

Cergy-Pontoise

- 31 mai 1999, *Rôle du chimiste en recherche thérapeutique*, par Gérard Moinet (Laboratoires Merck-Lipha, Chilly Mazarin).

- 28 juin 1999, *Amino-alcools et amino-diols. Application à la synthèse de l'Hapasoline*, par Marc Larchevêque (ENSC Paris).

- Renseignements : Gérard Cahiez.
Tél. : 01.30.75.60.24.
E-mail :
escom@ipsl.tethys-software.fr

**Séminaires du Service des
Molécules Marquées**

Gif-sur-Yvette

- 2 juin 1999, *Tectonique moléculaire*, par M.W. Hosseini (université de Strasbourg).

- 8 juin 1999, *New concept for compaction of chemical process*, par Junzo Otera (Okayama University).

- 16 juin 1999, *Catalyse organométallique en milieu biphasique*, par Denis Sinou (université Claude Bernard Lyon I).

- 30 juin 1999, *Étude du mécanisme de la réaction de Mc Murry à l'aide de complexes de l'uranium*, par Michel Ephritikhine (CEA Saclay).

- 8 septembre 1999, *Transferts internes de proton ou quand les enrichissements isotopiques n'atteignent pas le maximum espéré*, par J.C. Cintrat (CEA/Saclay).

- Renseignements : Pour assister à ce séminaire, contacter le secrétariat du SMM. Tél. : 01.69.08.52.55.

**Séminaires de chimie
organique**

Paris VI

- 31 mai 1999, *Palladium et catalyse énantiosélective*, par Jean-Claude Fiaud (université Paris-Sud, Orsay).

- 7 juin 1999, *Les cyclodextrines, vecteurs supramoléculaires de composés d'intérêts biologique et thérapeutiques*, par Jacques Defaye (université de Grenoble).

Les conférences ont lieu à 11 h, bât. F (74), 8, rue Cuvier, salle 434 (4e étage).

- Renseignements : Corinne Aubert.
Tél. : 01.44.27.70.68.

Fax : 01.44.27.73.60.

E-mail : aubert@ccr.jussieu.fr

1-2 juin 1999

**Analyse de risques
environnementale**

Paris-La Défense

- Renseignements : Stéphanie Marlet, CNEEIC, Le Diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex.
Tél. : 01.46.53.11.14.
Fax : 01.46.53.11.04.

1-4 juin 1999

**Plastibat 99 - 3e
Rencontres des matériaux
de synthèse avec le BTP**

Paris-Nord Villepinte

- Renseignements : Rosa Pereira, Miller Freeman, Division Construction/Sécurité, 70, rue Rivay, 92532 Levallois Perret Cedex. Tél. : 01.47.56.50.94. Fax : 01.47.56.08.18.
E-mail : rosa_pereira@unmf.fr

3 juin 1999

**Synthèse et caractérisation
des poudres**

Lille

Ce séminaire européen est organisé conjointement avec l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille et l'université des Sciences et Technologies de Lille.

- Renseignements : P. Ramseyer, Beckman Coulter, 29, avenue Georges Pompidou, 95580 Margency. Tél. : 01.34.27.20.38.

8-9 juin 1999

**Journées techniques sur
les dioxines**

Angers

Ce congrès de l'ADEME a pour objectif de faire toute la vérité sur une grande peur : de l'évaluation des impacts à la gestion du risque.

- Renseignements : ADEME, Centre d'Angers, Direction de l'Industrie, 2, square La Fayette, BP 406, 49004 Angers Cedex 01. Tél. : 02.41.20.41.20. Fax : 02.41.87.23.50.
Serveur : <http://www.ademe.fr>

8-10 juin 1999

**Règlement, usages et
science dans la France de
l'Absolutisme**

Paris

Colloque organisé par le Service des archives de l'Académie des sciences, à l'occasion du 3e centenaire du règlement instituant l'Académie royale des sciences.

- Renseignements : Archives de l'Académie des sciences (Colloque 1699), 23, quai de Conti, 75006 Paris. Tél. : 01.44.41.43.86.
Fax : 01.44.41.43.54.
E-mail : archives@acad-sciences.institut-de-france.fr
Serveur : <http://www.acad-sciences.institut-de-france.fr>

10 juin 1999

**Journée technique piles et
accumulateurs usagés**

Paris

- Renseignements : ADEME, Centre d'Angers, Direction de l'Industrie, 2, square La Fayette, BP 406, 49004 Angers Cedex 01. Tél. : 02.41.20.41.20. Fax : 02.41.87.23.50
Serveur : <http://www.ademe.fr>

23-24 juin 1999

**Chemical specialities
Europe 99**

Bâle (Suisse)

- Renseignements : DMG Business Media Ltd, Queensway House, 2, Queensway, Redhill Surrey RH1 1QS, Royaume-Uni. Tél. : +44 1737 855188. Fax : +44 1737 855469.
E-mail : ecdunnett@dmg.co.uk
Serveur :
<http://www.dmg.co.uk/specchem>

29-30 juin 1999

**5e Symposium ICSN :
Structure et interaction
des biomolécules**

Gif-sur-Yvette

- Renseignements : Chantal Iannarelli, Congrès Scientifiques Services, ICSN-Gif, 2, rue des Villarmains, 92210 Saint-Cloud. Tél. : 01.47.71.90.04. Fax : 01.47.71.90.05.
E-mail : c2s@club-internet.fr

2-4 juillet 1999

**3rd International
Conference on the history
of chemistry and chemical
industry**

Budapest (Hongrie)

- Conférence organisée par la « Hungarian Chemical Society ».
- Renseignements : Éva Vámos ou Theresa Mihályi, Hungarian Chemical Society, Budapest Fő u. 68, H-1027 Hongrie. Tél. : +36 (1) 201 6883. Fax : +36 (1) 201 8056.
E-mail : mail2.mke@mtesz.hu

5-7 juillet 1999

**Stereochemistry and
control in molecular
reaction dynamics**

Leeds, Grande-Bretagne

Cette Faraday discussion est organisée par la Faraday Division de la Royal Society of Chemistry.

- Renseignements : B.J. Whitaker, School of Chemistry, The University of Leeds, Leeds LS2 9JT, Grande-Bretagne. Tél. : +44 113 233 6580.
Fax : +44 113 233 6565.
E-mail : benw@chemistry.leeds.ac.uk
<http://www.chem.rsc.org/conferences>

6-17 septembre 1999

**Cours d'été de l'OTAN :
Multiscale phenomena
in plasticity : from
experiments to
phenomenology,
modelling and materials
engineering**

Ouranopolis (Grèce)

- Renseignements : G. Saada, CNRS UMR 104-Onera, LEM, 29 av. de ia Division Leclerc, Bp 72, 92322 Chatillon Cedex. Fax : 01.46.73.41.55
E-mail : saada@onera.fr

12-17 septembre 1999

**13th Conference of the
European colloid and
interface society**

Dublin (Irlande)

- Renseignements : Incentive Conference Ireland, 1 Pembroke Place, Ballsbridge, Dublin 4, Irlande. Tél. : +353 (1) 6671711. Fax : +353 (1) 6671713.
E-mail : ECIS@incentive-conf.ie
Serveur : <http://www.incentive-conf.ie/ecis/99>

19-22 septembre 1999

**XIVe Symposium franco-
japonais de chimie fine et
thérapeutique**

La Baule

Cette réunion est l'occasion de renforcer ou de créer des liens entre scientifiques français et japonais des milieux industriels et académiques.

- Renseignements : Pierre Sinay, Département de Chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.32.33.89/33.90.
Fax : 01.44.32.33.97.
E-mail : Pierre.Sinay@junie.ens.fr

Plaque Lavoisier

Dans le cadre de son programme « International Chemical Landmarks », la Société chimique américaine (American Chemical Society) présentera à l'Académie des sciences, le 8 juin 1999, une plaque commémorant l'œuvre scientifique d'Antoine-Laurent Lavoisier. A l'occasion de cette cérémonie, placée sous les patronages de l'Académie des sciences, de l'ACS et de la SFC, le président Ph. Desmarescaux remettra au président de l'ACS la médaille Lavoisier de la Société Française de Chimie, en témoignage de l'activité de l'ACS pour la promotion de la chimie. Une page spéciale dans le numéro de juin sera consacrée à cet événement.

DIVISIONS

Chimie physique

Nouveau bureau (1999-2001)

- Président : Richard Lavery
- Vice-président : Alain Fuchs
- Président sortant : Christian Amatore
- Secrétaire général : Dimitra Markovitsi
- Trésorier : Valérie Veniard
- Délégué aux relations extérieures : Jacques Prost
- Délégué à l'enseignement : Gilberte Chambaud
- Directeur scientifique du JCP : Rose Marx
- Représentant pour *L'Actualité Chimique* : Pierre-Camille Lacaze.

• **Richard Lavery**,
Institut de Biologie Physico-chimique,
Laboratoire de biochimie théorique,
13, rue P. et M. Curie, 75005 Paris.
Tél. : 01.43.25.26.09. Fax : 01.43.29.56.45.
E-mail : richard@ibpc.fr

Le Comité Français de Physique

Le Comité Français de Physique (CFP) a été créé par l'Académie des sciences en 1922 pour être le correspondant français de l'IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics).

Le rôle de cet organisme est de créer des liens, à l'échelon mondial, entre les chercheurs des différents domaines de la physique.

Depuis 1993, le CFP est une association loi 1901, constituée de membres nommés par l'Académie des sciences, le CNRS et les sociétés savantes. Traditionnellement, la Société Française de Chimie nomme une personne appartenant à la division Chimie physique.

Le CFP reçoit un budget du ministère des Affaires étrangères qui lui permet de fournir une aide financière aux jeunes chercheurs afin qu'ils participent à certaines conférences de renommée internationale. Les conférences sont clas-

sées par thème : (i) matière condensée, (ii) physique des particules et physique mathématique, (iii) acoustique, (iv) physique nucléaire, (v) optique - physique et spectroscopie atomique et moléculaire, (vi) sciences pour l'ingénieur, (vii) physique des plasmas et mécanique statistique. Les demandes sont adressées au responsable de chaque thème. Le choix des conférences est fait lors de l'assemblée générale qui a lieu en début de chaque année. On y décide également le nombre des participants qui bénéficieront d'une aide et le montant de cette aide.

Le président du CFP est M. S. Haroche et, le secrétaire général, Mme V. Brisson.

- Renseignements : D. Markovitsi, représentant la SFC au CFP. E-mail : dmarkovitsi@cea.fr

SECTIONS

Aquitaine/ Languedoc-Roussillon/ Midi-Pyrénées

26 novembre 1999

9e Journée Chimie Grand Sud-Ouest Montpellier

Cette journée organisée à Montpellier (UM II, Sciences et Techniques du Languedoc) s'adresse aux jeunes chercheurs des universités de Bordeaux, Montpellier, Pau, Perpignan, Toulouse et du Nord de l'Espagne.

Le programme et la date limite d'envoi des résumés des communications seront précisés ultérieurement.

- Renseignements : J.L. Olivé, ENSC Montpellier, 8, rue École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.
E-mail : olive@cit.enscm.fr

Alsace-Mulhouse

Journée de la meilleure communication

La traditionnelle journée de la meilleure communication, organisée par la section, s'est déroulée le 25 mars. Cette séance de communication est réservée aux jeunes chimistes du campus mulhousien et est récompensée par 6 000 F de prix.

Le premier prix a été décerné à M. C. Ley du Laboratoire de photochimie générale de l'ENSCMu pour une communication intitulée : Interactions soluté-solvant dans les états excités. Le second prix à Mlle C. Heinis (Laboratoire de photochimie générale de l'ENSCMu) et, le troisième, à Mlle S. Helle (GESEC, ENSCMu) et à M. L. Vidal (Lab. des matériaux minéraux, ENSCMu).

- Philippe Dumas, ENSCMu, Laboratoire de Chimie macromoléculaire, 3, rue Alfred Werner,

68100 Mulhouse Cedex.
Tél. : 03.89.42.70.20. Fax : 03.89.43.79.99.

Centre-Ouest

14-15 juin 1999

Rencontre scientifique SFC-CEA

Monts

Le but de cette journée est d'organiser des échanges entre les équipes régionales de chimistes, physico-chimistes et spécialistes en science des matériaux et celles du CEA/Le Ripault.

- Correspondant SFC au CEA/Le Ripault : Bruno Lebreton, DXPL/CPX/Laboratoire Synthèse et formulation, BP 16, 37260 Monts. Tél. : 02.47.34.44.94. Fax : 02.47.34.51.42. E-mail : lebreton@ripault.cea.fr

Languedoc-Roussillon

Rectificatif

Lors de l'annonce du nouveau bureau de la section Languedoc-Roussillon, parue en février, p. 62, les coordonnées du président de la section, J.-L. Olivé, sont erronées. Nous redonnons ici la bonne adresse :

- J.-L. Olivé, ENSC de Montpellier, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.
Tél. : 04.67.14.43.27 ou 04.67.14.72.48.
E-mail : olive@cit.enscm.fr

Midi-Pyrénées

17-20 juillet 2000

5th European biological inorganic chemistry Conference (EUROBIC-5)

Toulouse

Le congrès EUROBIC-5 est co-organisé par la section locale de la SFC.

- Renseignements : B. Meunier, Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04.
Tél. : 05.61.33.31.46. Fax : 05.61.55.30.03.
E-mail : eurobic5@lcc-toulouse.fr
<http://www.lcc-toulouse.fr/eurobic5.html>

Normandie (Haute)

25 juin 1999

Chimie et environnement

Mont-Saint-Aignan

La journée aura lieu à la faculté des sciences de Rouen-Mont-Saint-Aignan, IRCOF (amphi J.M. Poirier).

Au programme :

- 8 h 30, accueil des participants.
- 9 h, *New chemically modified silicas as catalysts for green chemistry*, par Duncan MacQuarrie (York University, Royaume-Uni).
- 10 h, *Le bilan environnement dans une entreprise de chimie fine*, par Claude Barat (Oril Industrie, Bolbec).

- 11 h 15, *Apport de la spéciation pour la gestion de l'environnement*, par Olivier Donard (CNRS, université de Pau).

- 14 h 30, *Problèmes posés par l'introduction des solvants aqueux en cosmétique*, par le Dr Mondet (L'Oréal, Paris).

- 15 h 30, *Chimie dans l'eau, concepts et applications*, par André Lubineau (université Paris XI, Orsay).

- 16 h 30, clôture et cocktail.

- Renseignements : G. Plé, université de Rouen, IRCOF, 76821 Mont Saint Aignan Cedex. Tél. : 02.35.52.24.48 ou 24.10. Fax : 02.35.52.29.71. E-mail : gerard.ple@univ.rouen.fr

CLUB DE JEUNES

Strasbourg

Le bureau du Club de jeunes a été renouvelé le 9 mars 1999 :

- Président : Jérôme Pansanel

- Vice-président : Wojciech Jaunky

- Trésorier : Mathieu Walther

- Secrétaire : Romuald Seiller

- Vice-président conférences : Jean-Jacques Lagref.

- Jérôme Pansanel, Laboratoire de chimie de coordination organique, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.62.32. Fax : 03.88.41.62.66. E-mail : cjs@chimie.u-strasbg.fr

MATÉRIAUX POLYMÈRES ET ÉLASTOMÈRES

23-25 novembre 1999

29e Colloque national annuel du GFP : Les matériaux polymères et leur mise en œuvre

Nantes

- Renseignements : Gérard Froyer et Guy Louarn, Institut des Matériaux de Nantes (IMN), BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3. Fax : 02.40.37.39.91. E-mail : gfp99@cnrs-imn.fr. Serveur : <http://www.cnrs-imn.fr/Annonces/GFP99.html>

PARRAINAGES

1-3 septembre 1999

Ive Colloque Franco-Roumain sur les polymères : synthèse, modifications, propriétés et applications des polymères

Montpellier

- Renseignements : Marc J.M. Abadie, LEMP/MAO-CC 021, Université Montpellier 2, place Eugène

Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05.
Tél. : 04.67.54.78.25. Fax : 04.67.14.47.47.
E-mail : abadie@univ-montp2.fr

25-29 octobre 1999

17e Symposium international sur les composés aromatiques (ISPAC17)

Bordeaux

Des sessions parallèles seront consacrées aux aspects chimiques (synthèse, analyse, réactivité, géochimie, contamination de l'environnement) et biologiques (toxicité, métabolisme, épidémiologie, surveillance, évaluation des risques). Des ateliers consacrés aux récents développements (chimie analytique, normalisation, tests biologiques et effects) seront présentés pendant une journée la veille du début du congrès.

- Renseignements : P. Garrigues, Université de Bordeaux 1, 33405 Talence Cedex. Tél. : 05.56.84.63.05. Fax : 05.57.96.22.67. E-mail : ispac17@ptc.u-bordeaux.fr. Serveur : <http://ispac.tor.ec.gc.ca/> ou <http://www.lptc.u-bordeaux.fr>

16-18 novembre 1999

Video-controlled materials testing systems - International workshop

Nancy

- Renseignements : Ghislaine Beyel (Apollor), 8, allée Pelletier Doisy, 54603 Villers les Nancy. Tél. : 03.83.61.44.41. Fax : 03.83.44.57.39. E-mail : apollor@apollor.com

24-28 septembre 2000

ISCD 12 - Chirality 2000

Chamonix-Mont Blanc

La série des ISCD (First International

Symposium on Chiral Discrimination) change d'intitulé : les symposiums s'appelleront désormais the International Symposiums on Chirality, tout en gardant le signe ISCD.

Placé sous le parrainage de la SFC, le symposium de Chamonix sera recentré sur tous les aspects de la chiralité en science (chimie, biologie, mais aussi en physique, mathématiques...).

- Renseignements : André Collet. École Normale Supérieure de Lyon. E-mail : Andre.Collet@ens-lyon.fr. Serveur : <http://www.ens-lyon.fr/STIM/iscd.html>

SITE INTERNET :
<http://www.sfc.fr>

Actualisation de la rubrique : Données industrielles économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux

La 7e édition de l'ouvrage de J.-L. Vignes, G. André et F. Kapala est maintenant disponible à la consultation sur le site <http://www.sfc.fr>

Outre la version imprimée, une édition sur disquettes pour Mac et PC est disponible.

- Diffusion :
- Centre de ressources pédagogiques en chimie : économie et industrie, IUFM de Créteil, Centre scientifique et technique de Saint-Denis, Place du 8 mai 1945, 93203 Saint-Denis Cedex. J.-L. Vignes, tél. : 01.46.87.35.93. Fax : 01.46.75.04.33. E-mail : vignes@glvt-cnrs.fr

- Union des physiciens, 44 bld Saint-Michel, 75270 Paris Cedex 06. <http://www.cnam.fr/hebergement/udp>

BOURSE DE L'EMPLOI

OFFRES

97270 - Ingénieur chimiste formulation

- Le candidat, ingénieur chimiste, doit avoir une expérience professionnelle dans la formulation des peintures pour supports en plastique (revêtements photoréticulables).
- Ce poste, à pourvoir en septembre 1999, sera tout d'abord basé à Nuremberg (Allemagne) pour un an (en CDD) avant le retour en France (en CDI).
- Allemand impératif, anglais souhaité (car entreprise américaine).

- 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.

Assemblée générale de la SFC

Vendredi 25 juin 1999, à 9 h 30

à l'ENSCP (amphi C), 11, rue P. et M. Curie, 75005 Paris.

Programme

• 9 h 30 - 10 h 15

- Vote pour l'élection des administrateurs.

Le dépouillement débutera à partir de 10 h 15.

• 10 h 30

- Rapport moral du Président.
- Présentation des comptes 1998 pour approbation par l'Assemblée.
- Approbation du budget 1999.
- Vote des résolutions.
- Résultat des élections.
- Autorisation de prélèvement sur la dotation.
- Questions diverses.

Résolutions soumises aux votes

Résolution n° 1

Ayant pris connaissance du compte d'exploitation de l'exercice 1998 et du bilan de fin d'exercice, arrêtés par le conseil d'administration, du rapport du trésorier et de celui du commissaire aux comptes, l'Assemblée générale approuve les dits comptes, se clôturant par un profit de 77 194,17 F. Elle donne quitus de leur mandat aux membres du conseil d'administration.

Résolution n° 2

L'Assemblée générale approuve :

- L'imputation au compte « dotation », de 47 657,62 F respectant les 10 % minimum statutaires des produits financiers annuels, portant le montant de ce compte à 12 194 000,54 F au 31.12.1998.
- L'imputation au compte réserve pour fonctionnement des unités périphériques de 29 536,55 F portant le montant dudit compte à 943 239,42 F au 31.12.1998.

Résolution n° 3

Ayant pris connaissance du compte du résultat prévisionnel pour l'exercice 1999, l'Assemblée générale approuve ce budget dégageant un résultat net positif de 102 000,00 F.

Sont encartés dans ce numéro :

- une **convocation** pour l'Assemblée générale et une formule de **pouvoir** (à renvoyer dans l'enveloppe blanche jointe en cas d'impossibilité de présence, pour exprimer éventuellement votre vote par correspondance).
- un **bulletin de vote** pour l'élection des administrateurs accompagné de deux enveloppes bleues, l'une pour insérer le bulletin et l'autre pour l'expédition.

COMPTES DE L'EXERCICE 1998

Rapport du trésorier

L'exercice 1998 dégage un résultat net positif de + 77 194,17 francs contre + 121 779,94 francs au titre de l'exercice précédent.

Nous examinerons l'évolution 1998 par rapport à 1997 en analysant d'abord le compte de résultats de l'exercice 1998, puis le bilan au 31.12.1998.

I. COMPTE DE RÉSULTATS 1998

A. Les charges

Le total des charges de l'exercice 1998 s'élève à 6 888 kF contre 6 589 kF en 1997, soit une augmentation de 4,5 %.

Par nature de charges, les variations les plus notables concernent :

- Le poste « composition, impression, revues » : 601 kF en 1998 contre 521 kF en 1997, augmentation liée principalement aux tirages supplémentaires de *L'Actualité Chimique*.

- Le poste « achat de revues » : 505 kF en 1998 contre 397 kF en 1997, ce dernier exercice ayant été affecté à la baisse par une remise spéciale de 50 % (56 kF) consentie par Elsevier aux membres de la SFC s'abonnant à *Analisis*.

- Le poste « frais de déplacements, réceptions » est en forte baisse (254 kF en 1998 contre 432 kF en 1997) parce que ce poste avait, en 1997, été affecté par les frais de cette nature relatifs (222 kF) au congrès SFC de Bordeaux.

- Le poste « frais de secrétariat » est en 1998 en augmentation sensible (729 kF contre 567 kF en 1997) en raison des frais informatiques (82 kF) consécutifs à l'installation du réseau interconnectant les ordinateurs de l'immeuble.

- Le poste « frais de manifestations » est en forte hausse en 1998 (1 009 kF) par rapport à 1997 (779 kF) du fait de la prise en charge, par la SFC, de sa quote-part (171 kF) des pertes du congrès 1998 « Arts et Chimie » organisé sous l'égide de la SCI.

- L'augmentation du poste « charges diverses » (202 kF contre 102 kF en 1997) est liée à la réalisation, en 1998, de l'annuaire SFC (62 kF).

B. Les produits

Le total des produits de l'exercice 1998 s'élève à 6 965 kF contre 6 711 kF, soit une augmentation de 3,8 %.

Par nature de produits, les évolutions significatives sont les suivantes :

- Les modifications intervenues en 1998 par rapport à 1997 dans les modalités d'appel de la cotisation et de l'abonnement à *L'Actualité Chimique* enlèvent toute signification à l'évaluation comparative de ces 2 postes. On peut constater que l'ensemble des 2 postes « cotisations et abonnements » est en augmentation sensible en 1998 (2 938 kF) par rapport à 1997 (2 603 kF).

- Même constatation à propos des 2 postes suivants « redevances éditeurs » et « quote-part résultats en participation », en raison de la suppression du *Bulletin de la Société Chimique de France* et de l'arrivée d'*EurJIC* et d'*EurJOC*. Le cumul des 2 postes est en retrait en 1998 par rapport à 1997 : 1 244 kF contre 1 379 kF.

- Le poste « publicité » est en forte baisse en 1998 (113 kF) par rapport à 1997 (266 kF), même si l'on tient compte de l'apport (80 kF) exceptionnel en 1997 du congrès de Bordeaux.

C. Le résultat net

Il s'analyse comme suit *in fine* (en kF) :

	1998	1997
Total des charges	- 6 888	- 6 589
Total des produits	+ 6 965	+ 6 711
Résultat net	+ 77	+ 122
Ce résultat net a pour origine :		
Siège	+ 45	+ 386
Divisions et sections régionales	+ 32	- 264
	+ 77	+ 122

La dégradation du résultat du siège en 1998 par rapport à 1997 est liée pour une grande partie (-171 kF) à la perte supportée par la SFC au titre du congrès « Arts et Chimie » ainsi que cela a été indiqué *supra*.

Quant à l'amélioration du résultat des unités périphériques, elle provient essentiellement des divisions Organique, Chimie physique et Analytique qui ont dégagé en 1998 un excédent d'exploitation cumulé de + 111 kF contre un déficit de - 146 kF en 1997.

II. BILAN AU 31 DÉCEMBRE 1998

Le montant total du bilan au 31.12.1998 est au même niveau que celui constaté à la fin de l'exercice précédent : 19 697 kF contre 19 613 kF au 31.12.1997.

Les variations significatives concernent :

- A l'actif

. Le poste nouveau « titre de propriété des revues », pour 200 kF ; il correspond à l'acquisition par la SFC de 10 % de la revue *Chemistry, a European Journal*.

- Au passif

. Le poste « provisions pour pertes et charges », en diminution de 250 000 F. Cette évolution est due à la reprise de la provision existant au 31.12.1997, reprise faite pour couvrir en partie la charge des travaux d'entretien et de modernisation de l'immeuble effectués en 1998.

III. PROPOSITION D'AFFECTATION DU RÉSULTAT 1998

Nous vous proposons de soumettre à l'Assemblée générale du 25 juin 1999, appelée à se prononcer sur les comptes de l'exercice 1998, l'affectation suivante du résultat net de 77 194,17 francs :

- au compte « dotation » : 10 % des produits financiers nets (article 15-3 des statuts) soit 10 % de 476 576,24 F = 47 657,62 F

- au compte « réserve pour fonctionnement des unités périphériques » : le résultat 1998 des divisions et sections régionales dans la limite du résultat disponible compte tenu de l'imputation précédente (77 194,17 F - 47 657,62 F) = 29 536,55 F

Cette affectation étant faite, le compte « dotation », au passif du bilan, passera de 12 146 342,92 francs au 31.12.1997 à 12 194 000,54 francs au 31.12.1998 ; quant au compte « provisions pour unités périphériques », il passera pour les mêmes périodes de 913 702,87 francs à 943 239,42 francs.

Bernard Pierrelle
Trésorier

Rapport général du commissaire aux comptes

Mesdames, Messieurs,

En exécution de la mission qui nous a été confiée par votre assemblée du 18 décembre 1996, nous vous présentons notre rapport relatif à l'exercice clos le 31 décembre 1998 sur :

- le contrôle des comptes annuels de la Société Française de Chimie établis en France tels qu'ils sont joints au présent rapport,
- les vérifications spécifiques et les informations prévues par la loi.

Les comptes annuels ont été arrêtés par le conseil d'administration du 29 avril 1999. Il nous appartient, sur la base de notre audit, d'exprimer une opinion sur ces comptes.

1. OPINION SUR LES COMPTES ANNUELS

Nous avons effectué notre audit selon les normes de la profession et tenu compte des particularités de votre association ; ces normes requièrent la mise en œuvre de diligences permettant d'obtenir l'assurance raisonnable que les comptes annuels ne comportent pas d'anomalies significatives. Un audit consiste à examiner, par sondages, les éléments probants justifiant les données contenues dans ces comptes. Il consiste également à apprécier les principes comptables suivis et les estimations significatives retenues pour l'arrêté des comptes et à apprécier leur présentation d'ensemble. Nous estimons que nos contrôles fournissent une base raisonnable à l'opinion exprimée ci-après.

En conclusion de nos contrôles, nous certifions que les comptes annuels, bilan, compte de résultat et annexe, tels qu'ils sont joints au présent rapport, et faisant apparaître un bénéfice net de 77 194,17 F, sont conformes aux livres sociaux, et qu'ils donnent une image fidèle du résultat des opérations de l'exercice écoulé, ainsi que de la situation financière et du patrimoine de l'association à la fin de cet exercice.

Sans remettre en cause l'opinion exprimée ci-dessus, nous attirons votre attention sur les points suivants exposés dans l'annexe.

- Selon décision de votre assemblée du 22 mai 1991, la dotation se trouve au passif en deux lignes :

La **dotation** comprend de façon chronologique :

- a) les apports des associations fondatrices : SCF et SCP,
- b) le legs Grammaticakis en 1989,
- c) la quote-part de 315 kF provenant de la vente des Eyzies en 1992. Il est rappelé que les fonds provenant des ventes de la grotte 1 000 kF, et des œuvres 700 kF ont été utilisés, pour des affectations aux fonds associatifs.

Les éléments exceptionnels suivants sont venus en déduction :

- d) des prélèvements autorisés par assemblée générale et autorité de tutelle de 1 500 kF en 1988, et 1 000 kF en 1993.
- e) du montant des prix Le Bel et Sue attribués à fin 1993.

Tous les ans, la dotation est modifiée de :

- f) en plus, statutairement 10 % des produits du patrimoine
 - g) en moins, montant des Grands Prix
- soit un net à fin 1998, avant répartition de : 12 146 342,92 F
- Dont la contrepartie à l'actif est :
- immeuble de la rue Saint-Jacques 6 250 000,00 F
 - un portefeuille de titres (en valeur d'achat) 5 896 342,92 F

12 146 342,92 F

La **dotation pour activités générales**, correspond aux autres actifs apportés par les associations mères.

Leur montant initial est immuable dans le temps, mais leur composition dans la contrepartie au bilan est variable sous forme d'immobilisations matérielles, stock, créances, trésorerie et titres de placement et dettes, pour un total de 3 827 804,98 F

Ces dotations ne peuvent être utilisées qu'avec l'accord de votre assemblée et des autorités de tutelle.

Les portefeuilles, à la valeur boursière, font apparaître une plus value latente de 1 530 kF.

• Immobilisations

Depuis 1988, votre association a décidé de ne plus pratiquer d'amortissement sur l'immeuble de la rue Saint-Jacques, qui figure pour sa valeur d'apport de 6 250 000 F.

Par contre, une provision pour frais de ravalement a été constituée annuellement jusqu'à fin 1997 ; son montant à fin 1998 est de 600 000 F.

• Résultats :

Au bilan, la présentation des résultats des sections et divisions est la suivante :

Au passif :

- « *Quasi fonds propres* »

Réserves pour fonctionnement des unités périphériques correspondant aux résultats antérieurs à 1998 913 702,87 F

Ajustements :

. variation des provisions 23 519,13 F

. charges payées par le siège 128 863,08 F

- Résultat exercice 1998 32 488,69 F

1 098 573,77 F

La contrepartie, à l'actif du bilan, se décompose en :

- Valeurs mobilières des sections et divisions 251 491,91 F

- Banques des sections et divisions 846 477,21 F

- Caisses 604,65 F

1 098 573,77 F

L'affectation de ces montants n'est toujours pas précisée par un règlement intérieur.

2. VÉRIFICATIONS ET INFORMATIONS SPÉCIFIQUES

Nous avons également procédé, conformément aux normes de la profession, aux vérifications spécifiques prévues par la loi.

Nous n'avons pas d'observation à formuler sur la sincérité et la concordance avec les comptes annuels des informations données dans le rapport de gestion du trésorier et dans les documents adressés aux membres sur la situation financière et les comptes annuels.

Le commissaire aux comptes

F.-M. Richard et Associés

Ginette Piquy

COMPTÉ DE RÉSULTAT DE L'EXERCICE 1998

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

CHARGES	Exercice clos le 31/12/98	Exercice clos le 31/12/97	PRODUITS	Exercice clos le 31/12/98	Exercice clos le 31/12/97
			Cotisations	1 474 785,00	1 542 150,00
Composition impression revues	601 380,79	521 673,85	Abonnements aux revues de la Société	1 463 138,62	1 060 776,18
Achats de revues	505 235,74	397 324,02	Redevances éditeurs	250 000,00	1 009 983,22
Frais de personnel (honoraires et traitements)	1 627 488,33	1 754 019,16	Q. part résultat en participation	994 041,89	368 934,61
Frais de déplacements, réceptions	254 355,24	432 306,60	Ventes de collections et divers	188 488,83	94 922,46
Frais de secrétariat	729 155,75	567 224,63	Publicité	113 510,54	266 244,50
Charges de l'immeuble	475 960,43	591 102,41	Subventions diverses	229 877,00	254 000,00
Grands Prix de la SFC	40 000,00	43 296,08	Produits des manifestations	663 725,47	843 353,44
Prix des Divisions et autres Prix	100 340,00	104 100,00	Produits financiers	476 576,24	376 268,83
Assemblée Générale	38 367,09	23 181,22	Autres produits divers	215 179,43	239 937,85
Promotion	29 146,39	58 080,83	Produits liés aux Divisions	524 289,40	145 718,01
Prix des olympiades	10 000,00	10 000,00	Produits liés aux Sections régionales	371 948,28	508 531,19
Frais de manifestations (colloques)	1 009 484,88	779 481,27			
Dotations aux amortissements	84 288,61	89 528,16			
Autres charges diverses	201 979,14	102 358,27		6 965 560,70	6 710 820,29
Charges liées aux Divisions	680 243,34	489 248,64			
Charges liées aux Sections Régionales	500 940,80	626 115,21			
	6 888 366,53	6 589 040,35			
Excédent	77 194,17	121 779,94			
TOTAL	6 965 560,70	6 710 820,29	TOTAL	6 965 560,70	6 710 820,29

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

BILAN AU 31 DÉCEMBRE 1998

	Exercice clos le 31/12/98		Exercice clos le 31/12/97	
ACTIF				
<i>IMMOBILISATIONS INCORPORELLES</i>				
Logiciels			2 782,00	
Amortissements				
Revenues SFC				
<i>IMMOBILISATIONS CORPORELLES</i>				
Immeuble 6 250 000,00				
Installations générales 205 262,22				
Amortissements -131 080,06				
Matériel de bureau 547 579,66				
Amortissements -444 234,83				
Mobilier 148 725,01				
Amortissements -140 149,05				
<i>IMMOBILISATIONS FINANCIÈRES</i>				
Dépôt et cautionnement 200,00			200,00	
Titres de propriété des revues 199 706,00		199 906,00		
<i>PORTEFEUILLE</i>				
Dotation 5 896 342,92			5 848 079,59	
Dotation pour fonctionnement général 3 827 804,98			3 827 804,98	
TOTAL ACTIF IMMOBILISÉ	16 360 156,85		16 145 141,18	
<i>CREANCES</i>				
Fournisseurs avances versées 13 483,08			32282,34	
Clients 483 882,49			330 915,85	
Autres créances 60 073,61				
Produits à recevoir 392 718,81			618 664,29	
		452792,42		
<i>VALEURS MOBILIERES DE PLACEMENT</i>				
Trésorerie portefeuille SFC au 31/12/97 616 204,10				
Valeurs mobilières des sections et divisions 251 491,91		867 696,01	1 022 483,14	
<i>DISPONIBILITÉS</i>				
Banques SFC siège 495 243,65				
Banques des sections et divisions 846 477,21				
Chèques postaux 20 000,00				
Caisses 7 388,19		1 369 109,05	1 363 066,62	
<i>COMPTE DE RÉGULARISATION</i>				
Charges constatées d'avance 149 730,65			100 172,88	
TOTAL ACTIF CIRCULANT	3 336 693,70		3 467 585,12	
TOTAL DE L'ACTIF	19 696 850,55		19 612 726,30	
PASSIF				
<i>DOTATION</i>				
Dotation 12 194 000,54			12 146 342,92	
Dotation pour fonctionnement général 3 827 804,98			3 827 804,98	
sous total 1 16 021 805,52			15 974 147,90	
<i>REPORT A NOUVEAU</i> sous total 2 441 964,21			441 964,21	
TOTAL FONDS PROPRES	16 463 769,73		16 416 112,11	
<i>RÉSULTAT DE L'EXERCICE</i>				
Siège 44 705,48			274 464,59	
Unités Périphériques 32 488,69			-152 684,65	
Résultat 77 194,17			0,00	
<i>QUASI FONDS PROPRES</i>				
Réserve pour fonctionnement des Unités Périphériques 943 239,42			913 702,87	
TOTAL QUASI FONDS PROPRES	943 239,42		913 702,87	
<i>PROVISIONS POUR RISQUES ET CHARGES</i>				
Provisions pour ravalement 600 000,00			600 000,00	
Autre provisions pour charges /			250 000,00	
TOTAL PROVISIONS POUR RISQUES ET CHARGES	600 000,00		850 000,00	
<i>DETTES</i>				
Fournisseurs 480 278,13			430 000,03	
Clients avances reçues 390,00			990,00	
Personnel 78 307,00				
Organismes sociaux 160 980,04				
Etat 35 383,95			238 881,19	
274 670,99			274 670,99	
<i>AUTRES DETTES</i>				
122 319,61			31 993,21	
<i>CHARGES A PAYER</i>				
59 581,00			29 326,14	
<i>COMPTE DE RÉGULARISATION</i>				
Produits constatés d'avance 752 601,67			701 720,75	
TOTAL DETTES	1 689 841,40		1 432 911,32	
TOTAL DU PASSIF	19 696 850,55		19 612 726,30	

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

BUDGET 1999 (28/04/99)

EN kF

	BUDGET 1999	RÉEL 1998
CHARGES		
COMPOSITIONS IMPRESSION EXPEDITIONS	630	601
ACHATS DE REVUES	449	506
TRAITEMENTS ET SALAIRES	1986	1555
HONORAIRES DIVERS	183	73
FRAIS DE DÉPLACEMENT, RÉCEPTIONS	272	255
FRAIS DE SECRÉTARIAT	751	729
CHARGES DE L'IMMEUBLE	436	476
MATÉRIEL, MOBILIER AMORTISSEMENTS	141	84
ASSEMBLÉES GÉNÉRALES ET CONSEILS	35	38
PRIX DES DIVISIONS ET GRANDS PRIX	155	150
FRAIS DE COLLOQUES	1080	1009
PROMOTION	32	29
AUTRES CHARGES	45	202
CHARGES LIÉES AUX DIVISIONS	450	680
CHARGES LIÉES AUX SECTIONS RÉGIONALES	480	501
TOTAL	7125	6888
PRODUITS		
PARTICIPATION AUX MANIFESTATIONS SCIENTIFIQUES	785	664
COTISATIONS	1490	1474
ABONNEMENTS	1480	1463
REDEVANCES EDITEURS	270	250
PUBLICITÉ	200	114
VENTE DIVERSES	157	188
Q.P. RÉSULTAT EN PARTICIPATION	700	994
SOUTIENS DIVERS	890	230
PRODUITS FINANCIERS	400	477
AUTRES PRODUITS	125	215
PRODUITS LIÉS AUX DIVISIONS	260	524
PRODUITS LIÉS AUX SECTIONS RÉGIONALES	470	372
TOTAL	7227	6965
RÉSULTAT	102	77

Élection au Conseil d'administration

En conformité avec les statuts de la Société Française de Chimie, la moitié des membres élus au Conseil d'administration doit être renouvelée en juin 1999.

Vous êtes donc appelés à vous prononcer pour renouveler six postes d'administrateurs.

Vous trouverez ci-dessous les curriculum vitae des membres ayant fait acte de candidature.

Vous avez la possibilité de voter, soit à l'Assemblée générale du 25 juin 1999, de 9 h 30 à 10 h 15, soit par correspondance selon les modalités suivantes.

Un bulletin de vote est encarté dans ce numéro avec les enveloppes correspondantes. La petite enveloppe bleue renfermant votre vote ne doit comporter aucune mention ni signe de reconnaissance pour respecter l'anonymat. Elle doit être placée dans l'enveloppe retour bleue cachetée sur laquelle figureront votre nom, votre numéro d'adhérent et votre signature.

Tous les sociétaires, à jour de leur cotisation, pourront participer au vote par correspondance jusqu'au 21 juin inclus (cachet de la poste faisant foi) ou voter sur place lors de l'Assemblée générale.

Le dépouillement du scrutin aura lieu lors de l'Assemblée générale du 25 juin qui se tiendra à Paris, à l'École Nationale Supérieure de Paris, amphî C, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

Message du Conseil de la SFC

« Le Conseil d'administration attire l'attention des membres de la SFC sur la difficulté et l'importance du vote qui leur est demandé compte tenu de la qualité et de la diversité des candidatures qui leur sont soumises :

- candidatures de grands industriels sur lesquels la SFC pourra s'appuyer pour se renforcer et se diversifier ;
- candidatures de représentants éminents de la recherche et de l'enseignement ;
- enfin et surtout, nécessité de pouvoir s'appuyer sur des membres du Conseil d'administration assumant déjà ou prêts à assumer d'importantes responsabilités au sein de l'association et du bureau.

Le Conseil se félicite vivement de cette situation qui garantit la représentativité et la crédibilité de votre association ».

Curriculum vitae des candidats (par ordre alphabétique)

Patrick ARPINO

Né le 29 juillet 1944

Études

1968 : ingénieur chimiste (ENSC Strasbourg)

1973 : doctorat ès sciences (ULP)

Carrière professionnelle

• Activités de recherche

- 1968-1973 : université Louis Pasteur, Strasbourg, Laboratoire de chimie organique des substances naturelles (G. Ourisson). Préparation d'une thèse de doctorat d'État.

- 1973-1974 : université de Cornell, département de Chimie (F.W. McLafferty), Ithaca, N. Y. États-Unis, séjour post-doctoral.

- 1974-1987 : École polytechnique, Laboratoire de chimie analytique physique (G. Guiochon), Palaiseau. Attaché de recherche, chargé de recherche (1977) à l'École polytechnique, maître de recherche au CNRS (1981), directeur de recherche CNRS titulaire (1984).

- 1987 : Laboratoire de chimie analytique (C. Ducauze), Institut National

Agronomique-Paris, Grignon (INA-PG).

- 1997-1999 : chargé de mission auprès de la direction scientifique de l'INA-PG et Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique, ENSCP (J. Devynck, URA 216, puis UMR 7575 du CNRS).

• Principaux thèmes étudiés

Chimie analytique, chromatographie en phase gazeuse, liquide ou supercritique, spectrométrie de masse, méthodes d'ionisation des substances organiques lourdes (thermospray, electrospray), couplages de méthodes, analyses de mélanges complexes particuliers (produits du pétrole et dérivés, additifs de polymères, oligopeptides).

• Activités d'enseignement

Cours de mécanismes de fragmentation en spectrométrie de masse, École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris (1978-1987), maître de chimie analytique de l'INA-PG (1991). Enseignements de chromatographie et de spectrométrie de masse dans divers organismes de formation continue (1978-1999).

• Activités collectives et administratives

- Est rédacteur en chef d'*Analisis* (depuis 1996), membre du comité scientifique de *Mass Spectrometry Reviews* (depuis 1981). Entre autres, il a été membre nommé au comité provisoire consultatif aux universités en 27e sec-

tion (1983), membre du conseil de l'ADEPRINA (1996-1998) et président de la commission de spectrométrie de masse du GAMS et vice-président du GAMS (1994-1995).

- Est depuis 1978, ingénieur conseil auprès de Perkin Elmer.
- A publié 118 articles et prononcé 120 conférences.

Bernard BADET

Né le 27 décembre 1949

Études

- 1973 : ingénieur chimiste (ISMRA, Caen), major de promotion
- 1976 : doctorat ingénieur (ENS Paris, M. Julia)
- 1980 : doctorat ès sciences (ENS Paris, M. Julia)

Carrière professionnelle

- 1981-1982 : CERCOA (Thiais, F. Le Goffic)
- 1983-1985 : MIT (Cambridge, États-Unis, C.T. Walsh)
- 1985-1992 : ENSCP (Paris, F. Le Goffic)
- Depuis 1992 : ICSN (Gif-sur-Yvette, P. Potier)

• Fonctions au CNRS

Attaché de recherche, chargé de recherche (ENSCP), et directeur de recherche 2e classe (ENSCP/ICSN) depuis 1988.

• Domaines de recherche

- Mécanismes d'action d'enzymes du métabolisme (bactéries, champignons, virus),
- Enzymologie et chimie des protéines,
- Recherche en thérapie anti-sida,
- Conception et synthèse d'inhibiteurs d'enzymes.

• Expérience européenne

- Expert externe du réseau Synthesis and molecular recognition of fluorinated bioactive molecules.
- Coordinateur du programme Biomed 2 : Rational design, synthesis & evaluation of new protease inhibitors against AIDS.

• Distinctions

- Médaille de bronze du CNRS (1981),
- Prix Policard-Lacassagne de l'Académie des sciences (1990),
- Prix de la division Chimie organique de la SFC (1993),
- Invité de la Société Japonaise pour la Promotion de la Science (1995).

• Tâches d'enseignement

- 1987-1992 : DEA chimie organique Paris-Sud (H. Kagan),
- Depuis 1996 : DEA structure & ingénierie des protéines (J. Janin),
- Depuis 1997 : magistère chimie ENS (J-N. Verpeaux).

• Administration de la recherche

- Membre nommé de la section 20 du Comité national (1995-1998)
- Responsable du rapport Conjonctures 1996
- Membre du comité d'évaluation du programme PCV du CNRS (depuis 1998)
- Chargé de mission (section 20) au département des Sciences chimiques (depuis 1998).

Patrick BATAIL

Né le 15 mars 1947

Études

- 1973 : doctorat de 3e cycle à l'université de Rennes (D. Grandjean) (travaux avec D. Astruc sur des ferrocénophanes)
- 1976 : doctorat d'État à l'université de Rennes 1 (D. Grandjean et R. Dabard) [travaux sur des fluoroamines aromatiques, des ferrocénophanes, des complexes arène-chrome-isocyanates (G. Jaouen)]
- 1978-1980 : IBM postdoctoral fellow, IBM Research Laboratory, San José, Californie, avec J.B. Torrance.

Carrière professionnelle

1973 : assistant délégué, université de Rennes 1.

1977 : chargé de recherche CNRS, université de Rennes 1.

1985 : chargé de recherche CNRS, Laboratoire de physique des solides, Orsay.

1986 : directeur de recherche de 2e classe CNRS, Laboratoire de physique des solides, université Paris-Sud, Orsay.

Depuis 1990 : maître de conférences, département Chimie, École polytechnique.

1992 : directeur de recherche de 1ère classe CNRS, Laboratoire de physique des solides, université de Paris-Sud, Orsay.

Depuis 1995, directeur de recherche de 1ère classe CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel.

Depuis 1998 : directeur de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.

- 133 publications, 4 brevets (1 extension), 33 conférences invitées à des congrès internationaux, 60 autres conférences et séminaires.

• Séjours à l'étranger

- Visiting scientist (IBM, San José, Californie),
- Visiting professor, Tokyo Institute of Technology Centenary Fellow (1989) et Materials Research Laboratory, university of California, Santa Barbara (1996).

• Distinctions

- Médaille de bronze du CNRS, 1985
- Prix IBM-France en sciences des matériaux (co-lauréat avec D. Gratias), 1986
- Lauréat de l'Académie des sciences (Prix Paul Pascal 1995).

• Activités collectives et administratives

- Associate editor du *BSCF* (1991-1996),
- Advisory boards (depuis 1998) : *Journal of Solid State Chemistry* et *New Journal of Chemistry*.
- Membre nommé du Comité National de la Recherche Scientifique, section 18 (1995-1999).
- Membre du CRRDT (région Pays-de-la-Loire),
- Membre du conseil scientifique de l'École Centrale de Nantes,
- Membre nommé de la 32e section de l'université de Nantes,
- Membre du bureau du GDR 690 FORMES et du GDR 522 Matériaux moléculaires.

François BELLAMY

Né en novembre 1947

Études

1970 : ingénieur ENSC Mulhouse

1974 : doctorat ès sciences physiques, mention chimie

Carrière professionnelle

- 1976-1978 : CNRS (stage post-doctoral aux États-Unis). Chercheur post-doctoral, L.A. Paquette (Columbus), synthèse organique et chimie théorique.
- 1977-1979 : CNRS. Recherche en chimie organométallique. Recherche se démarquant des axes de recherche classiques du laboratoire (photochimie).
- 1979-1988 : directeur du département chimie, Laboratoires Fournier.

Principaux résultats obtenus dans l'industrie pharmaceutique ; près de 10 000 nouvelles entités chimiques synthétisées et testées, une trentaine de brevets (la moitié avec extension internationale) et sept produits étudiés chez l'homme.

- Depuis 1988 : directeur de la recherche préclinique (concevoir, synthétiser et évaluer, sur le plan pharmacologique, de nouvelles entités chimiques susceptibles de devenir des médicaments. L'essentiel de la recherche est conduit dans trois centres (Dijon, Garches et Vicq), en Allemagne, et en collaboration avec une joint venture internationale.

- Est également membre du comité de direction R & D des Laboratoires Fournier.

Jean-Claude Brunie

Né le 17 septembre 1935

Études

1959 : ingénieur chimiste (École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon)
1962 : doctorat ès sciences

• Carrière professionnelle

1964-1969 : Rhône-Poulenc
- Centre de recherches des Carrières (Lyon)
- Chimie des hydroperoxydes (participation à plus de 20 brevets)
- Nouveau procédé de fabrication d'intermédiaires pour la chaîne nylon et implantation d'une nouvelle unité industrielle à l'usine de Chalampé (Alsace).
1969-1972 : adjoint du directeur du Centre de recherches des Carrières de Saint-Fons.
1972-1974 : adjoint du directeur scientifique de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (direction scientifique, Paris).
1974 : visiting scientist au Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, États-Unis).
1975-1979 : directeur des recherches de l'activité Alimentation animale de Rhône-Poulenc, chef de projet R & D : nouveau procédé de fabrication de vitamine A et implantation d'une nouvelle unité industrielle à l'usine de Commentry (Allier).
1979-1980 : directeur adjoint du Centre de recherches des Carrières.
1981-1982 : chef de projet céphalosporines et participation à l'organisation de la recherche de Rhône-Poulenc Santé en programmes et projets.
1983-1990 : directeur des recherches industrielles de Rhône-Poulenc Santé.
1990-1994 : directeur mondial des recherches Procédés de Rhône-Poulenc Rorer.
Depuis 1995 : secrétaire général de la Société Française de Chimie.

Gérard JAOUEN

Né en 1944

Études

Doctorat ès sciences

Carrière professionnelle**• Responsabilités collectives actuelles**

- Directeur (fondateur) de l'URA 403 (1984) puis de l'UMR 7576 en 1997,
- Membre élu de la section 18 du Comité national du CNRS en 1991, réélu en 1995,
- Membre du comité hygiène et sécurité de l'ENSCP (1996),
- Membre élu du conseil d'administration de l'ENSCP (1992), réélu en 1995,
- Membre du Jury du prix Wilkinson (1997).

• Séjours à l'étranger

- University Chemical Laboratory, Cambridge, une année au département d'Inorganique (1973-1974) avec Jack Lewis.
- Mc Gill University, Montréal : échanges France-Québec, 9 séjours.
- Mc Master University, Hamilton, Ontario, 4 fois.

• Spécialité de recherche

Application des complexes organométalliques des métaux de transition en chimie organique (synthèse, mécanisme, catalyse et stéréochimie) et en biochimie (récepteurs, immunologie, enzymes, peptides). Recherches fondamentales en chimie organométallique.

• Enseignements

- 1996-1997 : professeur à l'ENSCP. Maîtrise de chimie (tronc commun et une option en organique) ; ENSCP 2e année (complexes organométalliques des métaux de transition, 3e année (de la catalyse homogène à l'hétérogène).
- Conférencier invité dans 20 congrès internationaux, organisateur de 2 conférences internationales, nombreuses publications et 5 ouvrages d'enseignement et de recherche.

• Distinctions scientifiques

Lauréat de la section de l'Ouest de la SCF (1973), prix de la division Chimie organique de la SCF (1975), lauréat de l'Académie des sciences (prix Jean Reynaud 1996) et nomination à l'IUF (1997).

Éric LICHTFOUSE

Né le 2 avril 1960

Études

- Ingénieur chimiste de l'École Française de Tannerie (EFT) et de l'ESCIL de Lyon
- Doctorat en 1989 (P. Albrecht, Strasbourg) en collaboration avec l'IFP (F. Behar, B. Tissot) portant sur l'identification de nouveaux stéroïdes fossiles par synthèse d'analogues et avec les méthodes fines de la chimie analytique, la CG-SM notamment.

Carrière professionnelle

• En 1990, à l'université de l'Indiana, il contribue à développer une nouvelle méthode isotopique, la chromatographie en phase gazeuse couplée à un four à combustion puis à une spectromètre de masse de rapport isotopique (CG-C-SMRI). En 1991, il rejoint le Centre de recherche de Jülich, Allemagne, où il étudie les transitions moléculaires de la matière organique des sédiments marins. Chargé de recherche à l'INRA à partir de 1992, il développe la CG-C-SMRI en France et effectue les premières mesures des compositions isotopiques des molécules organiques du sol, récompensées par le prix de Chimie analytique de la Société Française de Chimie en 1995. Actuellement, chercheur INRA, il coordonne une équipe de géochimie organique environnementale étudiant le devenir des micropolluants organiques dans le système eau-sol-plante-atmosphère à l'École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Agro-alimentaires (ENSAIA) de Vandœuvre-lès-Nancy.
• Est co-auteur d'une trentaine d'articles dans des revues internationales et co-organisateur d'un symposium de l'ACS en 1997 à Dallas. Il organise les 16e Journées Françaises de Spectrométrie de Masse à Nancy en septembre 1999, sous l'égide de la SFSM et avec l'aide de la division Chimie analytique.

• Fonctions diverses

Membre du comité de rédaction d'*Analisis*, secrétaire-trésorier de la division Chimie analytique, membre du conseil scientifique de l'ENSAIA, agent chargé de prévention INRA.

Christiane MERCIER

Née le 18 novembre 1934

Études

Licenciée ès sciences physiologie de la nutrition (1960)

Doctorat ès sciences (1968, Paris)

Sujet « Contribution à l'étude de la structure du grain d'amidon au moyen de méthodes physiques et enzymatiques ».

Carrière professionnelle

- Stagiaire (1955), assistante (1962), chargé de recherches (1964), maître de recherches (1973), directeur de recherche (1985), directeur de recherche de classe exceptionnelle (1988) à l'INRA (Paris, Massy, Nantes et Paris), elle s'est spécialisée sur la connaissance des céréales protéagineux, tubercules et spécialement sur la structure et les propriétés fonctionnelles des amidons : méthodologies nutritionnelles in vitro.

- Direction scientifique du groupe Danone (1988-février 1999) : mise en place de réseaux/pôles de compétences.

• Activités collectives

- Impliquée dans différents comités scientifiques nationaux (ANIA, INRA, ENSIA, ENITIAA, CIRAD, ITCF) et internationaux (EFFOST, EIRMA, FECS-WPFC), elle est membre du comité de rédaction de 4 revues scienti-

fiques et fait de la formation auprès des grandes écoles et du groupe Danone.

- Correspondant national à l'Académie d'Agriculture de France,
- Enseignement,
- Expertises,
- Direction de thèses,
- Accueil d'ingénieurs de l'industrie et de chercheurs étrangers en année sabbatique,
- Nombreuses conférences en France et à l'étranger,
- Publications scientifiques (143), brevets (3), co-éditeur et auteur de livres (5).

• Séjours de recherche à l'étranger

- En 1967, à Londres (Pr W. Whelan), 1969-1970, à Miami (Pr W. Whelan) et 1974 à Tokyo (Dr S. Susuki et Dr K. Kainuma).

• Distinctions

Reconnue scientifiquement par 5 prix internationaux, elle est chevalier de la Légion d'honneur, et officier dans l'ordre national du Mérite et dans l'ordre du Mérite agricole, et a reçu également :

- Le Japanese Government Research Award for Foreign Specialist, (1974),
- Le prix Alsborg Schoch, États-Unis (1988),
- The Senior Medal of Food Chemists, Royaume-Uni (1989),
- The Fellow de l'International Academy of Food Science and Technology (IAFost), juillet 1998.

Bernard PIERRELLE

Né en 1938

Études

1961 : diplômé de l'École des Hautes Études Commerciales (HEC)
 1963 : licencié en Droit (Paris)
 1965 : diplômé d'Études Supérieures de Sciences Économiques
 1972 : diplômé expert-comptable

Carrière professionnelle

- 1961-1967 : expert-comptable,
- 1967-1976 : attaché à la direction financière de Rhône-Poulenc SA,
- 1977-1980 : directeur financier et de l'informatique de Rhône-Poulenc Industries/division chimie fine,
- 1981-1983 : directeur comptable de Rhône-Poulenc Industries,
- 1983-1993 : directeur des services comptables du groupe Rhône-Poulenc,
- 1994-1998 : directeur du contrôle économique du groupe Rhône-Poulenc,
- 1998 : trésorier de la SFC.

Bernard SILLION

Né en 1933

Études

Doctorat (Paris, 1960)

Carrière professionnelle

• Entré au CNRS en 1955, stagiaire, attaché puis chargé de recherche en 1960. Sa carrière se poursuit à l'Institut Français du Pétrole où il entre en 1961. Il y exerce diverses fonctions : directeur de recherche et directeur de l'établissement de Grenoble jusqu'en 1977, directeur coordinateur de projets de chimie fine ; conseiller scientifique de 1988 à 1997.

En 1983, il est chargé de la direction d'un GIE commun entre l'IFP et l'IRChA, le CEMOTA spécialisé dans la recherche, le développement et la production de polymères résistant à la chaleur.

En 1987, il devient directeur d'une UMR avec le CNRS et de 1993 à 1997, il est directeur de l'UPR 9031, le Laboratoire des matériaux organiques à propriétés spécifiques, à Solaise.

De 1987 à 1995, chargé d'un cours au DEA de chimie macromoléculaire et composite à l'université Claude Bernard, Lyon.

Depuis 1998, B. Sillion est rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*.

• Domaines scientifiques abordés

- Synthèse organique en chimie fine (additifs pour carburants et lubrifiants),
- Synthèse et caractérisation des polymères aromatiques et hétérocycliques,
- Polymérisation à l'état condensé.
- A dirigé 40 thèses depuis 1973.
- Auteur et co-auteur de plus de 200 brevets et 210 publications et communications.
- Contributions de 8 chapitres à différents ouvrages.
- Président du Groupe Français des Polymères-division Polymères et élastomères de la SFC de 1991 à 1994.

Igor TKATCHENKO

Né le 4 décembre 1939

Études

1962 : ingénieur ENSC, Strasbourg
 1966 : doctorat ès sciences physiques, université de Nancy (J. Levisalles, chimie organique)

Carrière professionnelle

1969-1971 : post-doctorant, MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, RFA.
 1971-1974 : ingénieur de recherche, Centre de recherches de Lacq, Elf Aquitaine.
 1974-1985 : Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne (maître de recherche (1974), directeur de recherche (1982)).
 1985-1993 : Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, Toulouse, directeur LCC.
 1993-1998 : Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, directeur IRC.
 Depuis 1998 : Laboratoire de synthèse et électrosynthèse organométalliques.

• Fonctions d'intérêt général

- 1975-1977 : responsable, ATP « Catalyse homogène » (en coopération avec le Schwerpunktsprogramm de la DFG « Homogene Katalyse »),
- 1978-1981 : directeur, groupement de recherches coordonnées « Oxydes de carbone », CNRS,
- 1983-1986 : directeur, groupement scientifique « Dioxyde de carbone », CNRS,
- 1984-1986 : animateur, comité OTAN « Selective activation of molecules » (Bruxelles),
- 1991-1995 : président, section 18 du Comité National de la Recherche Scientifique,
- 1998 : délégué du Président de la SFC.

• Domaines d'intérêt actuel

- 1) Carbonylation d'alcènes fonctionnels : activité, régiosélectivité, mécanismes.
- 2) Carbonylation de dérivés styréniques : activité, régiosélectivité, mécanismes, préparation d'acides l-arylpropioniques ; hétérogénéisation par emploi de résines sulfonées.
- 3) Complexes cationiques : stabilisation par des matériaux ioniques ; applications en catalyse d'oligomérisation et de carbonylation.
- 4) Oligomérisation et télomérisation : application en synthèse de dérivés de produits naturels.

• Distinctions

Chevalier dans l'ordre national du Mérite (1983)
 Prix Georg Wittig-Victor Grignard de la Gesellschaft Deutscher Chemiker (1998).

elf antar france



Centre de Recherche Elf Antar France de Solaize



Bienvenue
au **CRES**



Ici se prépare

L'Avenir

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



Innover
pour la santé
des femmes

10, avenue Paul Vaillant-Couturier
B.P. 35 - 94111 ARCUEIL CEDEX



RECHERCHES EN PHYSICO-CHEMIE



Les recherches en physico-chimie sont rattachées à deux thématiques du contrat d'établissement :

- Synthèse et propriétés physiques des matériaux avancés
- Chimie fine et médicament

Elles sont menées par quatre laboratoires (voir contacts laboratoires), l'un associé au CNRS et les trois autres labélisés équipes d'accueil du Ministère. Ces travaux de recherche conduisent à l'élaboration de matériaux et produits à haute valeur ajoutée susceptibles d'être valorisés dans le cadre de transferts de technologie avec l'industrie.

La réputation universitaire de ces équipes est attestée par les nombreuses collaborations et la participation à des programmes internationaux.

1

SECTEURS D'ACTIVITÉS

- 1.1 Matériaux, stockage de l'énergie, stockage de l'information, affichage
- 1.2 Chimie fine et médicament, surochimie

3

RESSOURCES

- 4 laboratoires, comprenant une centaine de personnes dont les deux tiers sont des permanents (professeurs, maîtres de conférences, ingénieurs, chargés de recherche CNRS)
- une dynamique de recrutement alimentant les équipes en jeunes chercheurs
- des locaux vastes construits récemment
- un équipement très important acquis grâce au soutien de l'Etat, du CNRS et de la Région pour permettre l'analyse structurale des molécules et des matériaux (microscopie électronique couplée à l'analyse X, diffraction X, analyses thermiques, bancs de tests électrochimiques, RMN, spectroscopie IR, Raman, UV visible, chromatographie, tensiomètre, mesures électriques et optiques)

2

COMPÉTENCES

- 2.1 rattachées au secteur d'activités 1.1
 - matériaux pour cellules électrochromes
 - matériaux pour générateurs électrochimiques aqueux et au lithium
 - prototypes de batteries
 - matériaux plastifiés
 - poudres métalliques monodisperses
 - broyage mécanique
 - oxydes en couches minces, cristaux liquides, carbone et silicium amorphes et polycristallins
 - ablation laser, pulvérisation cathodique
- 2.2 rattachées au secteur d'activités 1.2
 - greffe régiospécifique et stéréosélective de molécules complexes sur des glucides,
 - synthèse et propriétés des glucidoamphiphiles (surfactants, cristaux liquides), synthèse d'antitumoraux et de nucléosides antiviraux
 - inhibition de glycosidases et d'enzymes spécifiques
 - fractionnement et purification par chromatographie
 - chimie et biochimie des oligo et polysaccharides
 - amélioration des procédés de synthèse et adaptation à l'échelle pilote.

Contacts Laboratoires

33, rue Saint-Leu - 80039 AMIENS Cedex 01

- **RÉACTIVITÉ ET CHIMIE DES SOLIDES UPRES-A CNRS 6007** - Responsable : Pr. Jean-Marie Tarascon
Tél. : 03 22 82 75 71 - Fax : 03 22 82 75 90 - E-mail : jean-marie.tarascon@sc.u-picardie.fr
- **PHYSIQUE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE** - Responsable : Pr. Kacem Zellama
Tél. : 03.22.82.76.24 - Fax : 03.22.82.78.91 - E-mail : Kacem.Zellama@sc.u-picardie.fr
- **CHIMIE ORGANIQUE** - Responsable : Pr. Gilles Demailly
Tél. / Fax : 03 22 82 75 61 - E-mail : gilles.demailly@sc.u-picardie.fr
- **CHIMIE ORGANIQUE ET CINÉTIQUE** - Responsable : Pr. Pierre Villa
Tél. / Fax : 03 22 82 75 68 - E-mail : pierre.villa@sc.u-picardie.fr