

l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

Mensuel

juin

1999

n° 6



- Créer la lumière... expérimentation de laboratoire
- Les polymères électroluminescents
- La lumière sur l'état de l'industrie chimique française

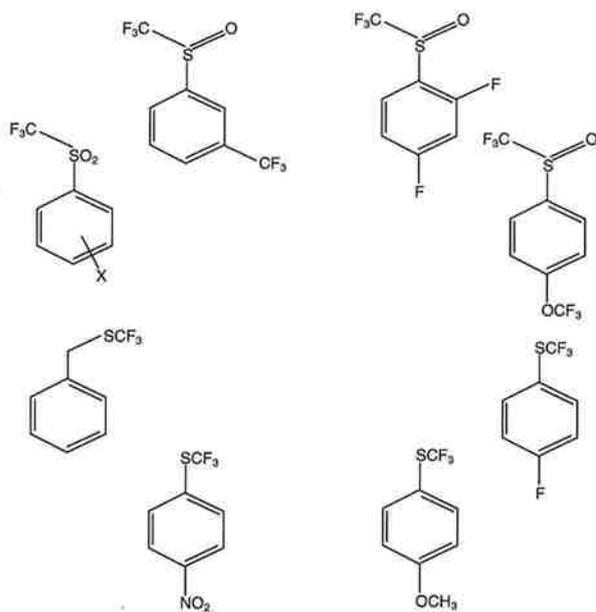
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE



SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE



RHODIA ORGANIQUE FINE PROPOSE UNE NOUVELLE FAMILLE DE PRODUITS



EXEMPLES DE MOLECULES :

- TRIFLUOROMETHYL SULFURES
- TRIFLUOROMETHYL SULFOXYDES
- TRIFLUOROMETHYL SULFONES

RHODIA ORGANIQUE FINE
LEADER DANS LES INTERMEDIAIRES ORGANOFLOURES

SOMMAIRE



ÉDITORIAL

- Comment la chimie française se porte-t-elle ?, par B. Sillion 2

COURRIER DES LECTEURS

- Communication scientifique et place de la chimie dans la société, par H. This..... 3

RECHERCHE

- Polymères conjugués et électroluminescence, par B. François..... 5
- Études des propriétés dispersantes des produits de condensation des acides naphthalène sulfoniques, par H. Aleboeyh, S. Walter, N. Ladhari, A. Aleboeyh..... 10

ENSEIGNEMENT

- 8^e Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes. Quelques expériences de vulgarisation récréatives sur le thème de la lumière, par R.-E. Eastes, M. Dubois-Gance, A. Fétique 16
- Formation à la sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement en chimie. Lettre à Claude Allègre, par D. Davous, B. Montfort, J. Tinnès, M. Laffitte..... 25

INDUSTRIE

- L'industrie chimique française maintient la croissance de son activité, conférence de presse de B. Louvet 27

HISTOIRE DE LA CHIMIE

- La chimie géométrique de André-Marie Ampère (1775-1836) et de Marc-Antoine Gaudin (1804-1880), par M. Scheidecker-Chevallier..... 34

INFORMATIONS GÉNÉRALES 40

REVUES / LIVRES 43

MANIFESTATIONS 45

ACTIVITÉS DE LA SFC 47

BOURSE DE L'EMPLOI 48



SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

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

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 (SFC), 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.), J.-M. Schmuck (club de jeunes), G. Schorsch (SFC), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire.), D. Vivien (div. Chim. solide).

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

Édition

Société Française de Chimie.

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

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n°0402 G 75884

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

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{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 : juin 1999

Index des annonceurs

Fédération Gay Lussac..... Ile de couv.
Rhodia Organique Fine..... Ile de couv.

Sanofi p 39
Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes p. 4

Wiley..... IV de couv.

Comment la chimie française se porte-t-elle ?

L'Union des Industries Chimiques publie le bulletin de santé de la chimie française pour 1998. La croissance de 3,2 % acquise surtout dans le 1^{er} semestre se situe à un niveau supérieur à celui moyen de l'Europe

(1,2 %). Les secteurs les plus performants, pharmacie, phytosanitaire, parfum, cosmétiques, obtiennent de très bonnes performances en terme de commerce extérieur.

Le rapport met en évidence le fait que le domaine chimie et pharmacie est le premier secteur industriel en ce qui concerne les dépenses de R et D, mais ne manque pas de souligner qu'il serait nécessaire de réorienter les efforts de la recherche publique, car la chimie n'apparaît pas dans les principales priorités gouvernementales (le financement publié pour la recherche en chimie et pharmacie a été de 700 millions de francs).

Ce point serait sans doute intéressant à analyser. En effet, dans les grands programmes sur les technologies du futur : microélectronique, électronique moléculaire, optoélectronique, diagnostique par reconnaissance moléculaire, capteurs, matériaux adaptatifs etc., le rôle de la chimie est souvent fondamental mais, en général, mal souligné dans les appels d'offre.

De ce fait, le chimiste risque de se sentir limité au rôle de prestataire de service... ce qui n'est pas très mobilisateur.

Le rapport de l'UIC, publié dans ce numéro, traite aussi de l'évolution de l'emploi (niveau d'embauche 12 000 personnes mais réduction du nombre de salariés de 1 %), et de la formation continue et par alternance.

L'UIC mentionne, en ce qui concerne les domaines prometteurs de la recherche, le développement des biotechnologies pour les applications autres que celles des domaines alimentaires et pharmaceutiques. A ce propos, nous sommes heureux de vous présenter un nouvel hebdomadaire, *Biotech infos*, publié par le groupe Usine Nouvelle.

Dernière nouvelle : un frémissement dans le courrier des lecteurs sur les articles de la revue... Continuez !

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Communication scientifique et place de la chimie dans la société

Suite à la publication de l'article « L'espace épistémologique et didactique de la chimie » de Roger Barlet (*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 23-33), Hervé This, rédacteur en chef de la revue *Pour la Science*, physico-chimiste dans le Laboratoire de chimie du Collège de France, membre de l'Académie nationale de cuisine, a fait parvenir à M. Barlet, par notre intermédiaire, la lettre suivante. Nous remercions MM. Barlet et This pour l'autorisation de publication qu'ils nous ont donnée.

Cher Collègue,

Votre article dans le numéro d'avril 1999 de *L'Actualité Chimique* pose le problème de la communication scientifique et de la place de la chimie dans la société.

Je n'évoquerai pas ici tous les points sur lesquels je suis d'accord avec vous, mais seulement ceux qui me semblent mériter un débat de la communauté.

Tout d'abord, vous écrivez que « Les chimistes aujourd'hui, comme hier sans doute, éprouvent un réel malaise et en même temps un fort sentiment d'appartenance ». Je vous accorde l'appartenance, car le plaisir de comprendre pourquoi l'eau de chaux se trouble par le dioxyde de carbone (ce qui me semble être le prototype du « mystère chimique ») n'est réservé qu'à certains : ceux qui ont foi dans le monde moléculaire. Toutefois je récuse votre « réel malaise ». Avec ces mots, vous me faites penser aux philosophes qui revendiquent l'inquiétude, l'angoisse, le trouble intime, le désespoir comme moteur de la pensée. Comment ! On ne pourrait penser joyeusement ? On ne pourrait être chimiste avec enthousiasme et sérénité ? Je ne vois dans la position du chimiste nul malaise, et je me méfie des déclarations généralisantes ; elles sont d'une rhétorique facile à récuser (on trouve toujours des exceptions) et trop souvent fautives.

Plus loin, vous évoquez la difficulté de communiquer la chimie, en raison de la spécificité de son langage. Permettez-moi de souligner qu'on a peu pris la peine, lors de l'enseignement de la chimie, de relier suffisamment les corps à ce langage abstrait. La comparaison de la

chimie avec les mathématiques est éclairante. En mathématiques, on manipule du symbole abstrait ; en chimie aussi. La différence est l'enracinement de notre discipline dans l'expérimental. Pourquoi, alors, enseigne-t-on trop la chimie par le calcul (pH, oxydo-réduction, etc.) au lieu de l'enseigner par l'expérimental ? Les séances de travaux pratiques, les démonstrations expérimentales disparaissent de l'enseignement élémentaire, au profit du calcul, lequel n'est certainement pas la chimie (même si la science se fonde sur le quantitatif).

Une tentative a été faite, au cours d'une émission de *Toques à la loupe* (sur la Cinquième chaîne), de prendre le temps d'explicitier le formalisme chimique. Par exemple, pour présenter la confection du vinaigre, nous avons présenté un becher contenant de l'éthanol, un liquide que nous avons examiné (couleur, transparence, viscosité), que nous avons goûté, senti, touché. Puis nous avons signalé, par une présentation expérimentale, que cet alcool est présent dans le vin ou dans les eaux-de-vie. Nous avons ensuite écrit le nom de l'éthanol en français, en prenant soin de donner les noms vernaculaires. Et enfin seulement, nous avons écrit la formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Mais une formule mérite d'être expliquée, même simple comme celle-ci. Nous avons donc précisé le sens des lettres, la signification des chiffres. Et nous avons construit une molécule d'éthanol en modèle moléculaire en plastique. Cela ne nous a pas paru suffisant : afin de faciliter la compréhension de la relation entre le modèle et le liquide réel, nous avons réuni dans un becher géant plusieurs modèles de molécules d'éthanol, et nous avons secoué ce becher géant pour préciser que les molécules sont animées de mouvement. Tout cela se faisait sur la même paillasse, afin que le public conserve devant les yeux les noms français, les modèles et, surtout, la molécule. Nous espérons ainsi que nous aurons « désabstrait » la formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Cette démarche est excessivement longue, mais nous avons su par de multiples témoignages de téléspectateurs que nous avions atteint l'objectif visé. On ne peut naturellement pas enseigner

la chimie aussi laborieusement, mais ne croyez-vous pas que les étudiants devraient toujours se voir présenter les molécules dont ils ont ensuite à traiter ? Combien d'entre nous connaissent la vanilline sans l'avoir jamais vue à l'état pur ? Les publications de notre spécialité montrent des résultats sur les dendrimères ou sur les rotaxanes, mais elles s'accompagnent rarement de photographies de ces corps. Si le chimiste confirmé s'en passe, l'étudiant et, a fortiori, le grand public, doit les avoir.

Dans votre conclusion, vous signalez que l'image sociale de la chimie se redresse. Tant mieux. Vous signalez le succès des Olympiades. Permettez-moi de vous signaler également le succès du Défi expérimental, organisé pour les étudiants... par les étudiants. Le Défi expérimental, organisé à l'initiative de Merck Prolabo, avec la Société Française de Chimie et le Palais de la Découverte, teste l'« intelligence du bout des doigts » des étudiants. Or, cette qualité n'est-elle pas celle que le chimiste revendique surtout (avec le sens de l'observation) ? L'équipe qui a gagné une année organise les épreuves de l'année suivante. Naguère confiné à la région parisienne, le Défi expérimental s'est élargi à la France entière. Les éliminatoires ont lieu dans certaines universités de toute la France, et la finale a lieu, ainsi que la remise des prix, au Palais de la Découverte, le premier jeudi de décembre. C'est un vrai bonheur de voir les étudiants s'amuser autant... dans la discipline qu'ils ont choisie d'étudier.

Enfin, laissez-moi vous dire que la communication de la chimie au public doit être adaptée à ce que le public veut entendre, et non pas à ce que le chimiste veut communiquer. Cette évidence n'a pas toujours été prise en compte. La gastronomie moléculaire, que je cherche à promouvoir en France et à l'étranger, reçoit partout un accueil très chaleureux, parce que je cherche à montrer comment la chimie peut aider le public. On m'a parfois fait remarquer « que j'avais bien choisi mon créneau » ; c'est injuste, car le public accepterait avec tout autant d'enthousiasme une chimie qui l'aiderait à jardiner, à vivre au quotidien, enfin. La chimie est une belle science, mais les

beautés abstraites que les chimistes aiment ne sont peut-être pas celles qu'il faut présenter à un public qui n'a pas les rudiments nécessaires à l'appréciation de ces beautés. Pour prendre une comparaison avec les mathématiques, à nouveau, une enquête du Mathematical Intelligencer (Springer Verlag), il y a quelques an-

nées, avait élu la formule de Moivre comme la plus belle formule de mathématiques. Cette beauté risque fort d'échapper complètement aux non-mathématiciens !

Croyez, cher Collègue, à mes sentiments respectueux et enthousiastes.

Hervé This

I keep six honest serving-men
(They taught me all I knew) ;
Their names are What and Why and When
And How and Where and Who.
I send them over land and sea,
I send them east and west ;
But after they have worked for me,
I give them all a rest.

{R. Kipling}

La Société de Secours aux Ingénieurs Chimistes

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

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

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

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

Vous pouvez aider la Société de Secours :

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

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

Polymères conjugués et électroluminescence

Bernard François* directeur de recherche CNRS

Summary : *Conjugated polymers and electroluminescence*

Many researches on organic light emitting diodes (OLED) are based on the development of new conjugated polymers which allow, in a near future, the realisation of flat and flexible screens. An electric potential applied across a thin polymer film undergoes a light emission.

One describes the main parameters which have to be considered for the design and synthesis of these new materials, specially the problems of electric charge injection and colour control. Some examples of photoluminescent polymer synthesis and characterisation are given.

Mot clés : *Photoluminescence, électroluminescence, polymères conjugués, synthèse.*

Key-words : *Photoluminescence, electroluminescence, conjugated polymers, synthesis.*

L'émission de lumière par application d'un potentiel électrique sur des couches minces de composés organiques polyaromatiques photoluminescents, tels que l'anthracène, est un phénomène connu depuis 1963 [1]. Il constitue la base des OLED (Organic Light Emitting Diodes). De nombreuses autres molécules organiques ou organométalliques ont depuis été étudiées [2]. Toutefois, une mise en œuvre difficile, un temps de vie limité ainsi que les forts potentiels nécessaires ont limité le développement des dispositifs basés sur les petites molécules.

Le même phénomène a été mis en évidence il y a une dizaine d'années sur des polymères conjugués (PC), c'est-à-dire formés par une alternance de simples et de doubles liaisons. Le premier polymère comportait un squelette de poly-paraphénylène vinylène (PPV) [3]. La préparation facile de couches minces et une tension de fonctionnement limitée à quelques volts ont permis un nouveau développement des recherches sur les OLED. Depuis lors, de très nombreux travaux ont été consacrés à la synthèse de nouveaux polymères conjugués susceptibles de répondre aux conditions difficiles et parfois contradictoires exigées par la physique de ces dispositifs. La science des polymères impliquée dans ce domaine ne se limite pas à la synthèse et à la caractérisation de ces PC photoluminescents. Des polymères transporteurs sélectifs de charges ou conducteurs ioniques, des copolymères de plus en plus complexes associant ces diverses propriétés font également l'objet de travaux dédiés à cette application. Les problèmes particuliers posés par le mélange et l'organisation de ces divers polymères dans des films très minces, dans lesquels les interfaces peuvent jouer un rôle important, sont également à prendre en compte.

Sigles utilisés

EA	: électroaffinité
EL	: électroluminescence
OLED	: organic light emitting diodes
PANi	: polyaniline
PC	: polymères conjugués
PEDOT	: polyéthylène dioxythiophène
PI	: potentiel d'ionisation
PL	: photoluminescence
PPP	: polyparaphénylène
PPV	: polyparaphénylène vinylène

La présentation succincte des principaux problèmes posés par la mise en œuvre des OLED nous permettra de préciser les paramètres dont doit tenir compte le chimiste pour le choix des polymères destinés à ce type d'application.

Le principe des OLED

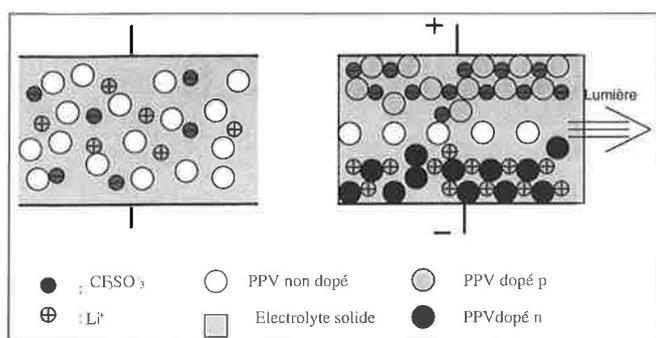
Le schéma d'une OLED classique est représenté dans l'encadré 1.

On dépose une couche mince (~ 100 nm) de polymère photoluminescent, sur une électrode formée par du verre recouvert d'une couche transparente de semi-conducteur (souvent l'oxyde mixte d'indium et d'étain). Le dépôt de polymère se fait en général à partir d'une solution en utilisant une tournette (spin-coating). L'ensemble est recouvert d'une électrode métallique de calcium ou d'aluminium déposée par métallisation sous vide et qui constitue la cathode (figure 1). Un potentiel de quelques volts est appliqué entre ces électrodes, ce qui correspond à des champs à travers le film de l'ordre de 10^6 V/cm.

Si l'on applique un potentiel croissant aux bornes du dispositif, on observe, au-delà d'un certain seuil, l'apparition d'un courant qui croît avec la tension ainsi qu'une émission de lumière également croissante.

D'après la conférence présentée au 28^e Colloque annuel du GFP (Groupe Français des Polymères) à Lille, 17-19 novembre 1998.

* Laboratoire de recherches sur les matériaux polymères (UPPA/CNRS), Helioparc, 2, av. Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9.
Tél. : 05.59.84.38.39. Fax : 05.59.80.36.50.
E-mail : Bernard.Francois@univ-pau.fr



Encadré 1 - Schéma d'une cellule électroluminescente électrochimique, avant et après application du potentiel.
Exemple : mélange PPV soluble + POEG + LiCF_3SO_3

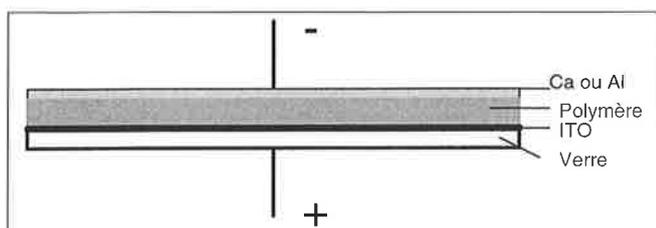


Figure 1 - Schéma d'une diode électroluminescente.

Les électrons injectés par l'électrode métallique vont se recombiner avec les trous injectés par la surface d'ITO en émettant de la lumière, à l'intérieur du matériau. Le détail du mécanisme de ces recombinaisons fait toujours l'objet de controverses. Il apparaît néanmoins que la formation d'exciton singulet à partir des charges injectées suivie, comme dans le cas de la photoluminescence, de la désexcitation radiative de ces excitons, constitue l'étape capitale de ce phénomène.

Les caractéristiques que l'on va exiger des polymères utilisables dans ces dispositifs sont liées au diagramme d'énergie représenté sur la figure 2.

Les propriétés des polymères conjugués (PC) sont assez bien interprétées dans le cadre de la théorie des bandes électroniques comme le sont celles des semi-conducteurs minéraux. Les éléments essentiels sont la présence d'une bande de valence remplie (niveaux des électrons π) et d'une bande de conduction (niveaux π^*) séparées par la bande inter-

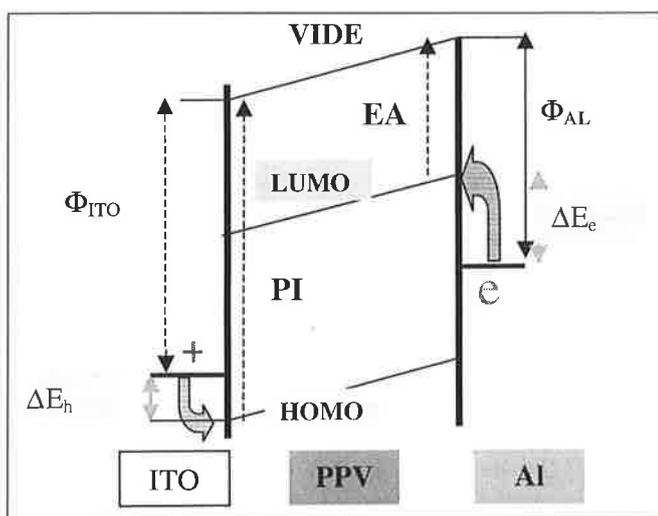


Figure 2 - Diagramme d'énergie d'un diode électroluminescente (PI : potentiel d'ionisation, PPV : polyparaphénylène vinylène, EA : électroaffinité).

dite. Les électrons seront injectés dans le bas de la bande de conduction (niveau LUMO) et les trous dans le sommet de la bande de valence (niveau HOMO) la recombinaison se faisant, après relaxation, avec une énergie inférieure à celle de la bande interdite. La couleur émise sera donc liée à cette énergie. Le bleu correspondant aux larges bandes interdites et le rouge aux plus faibles.

Les PC utilisables dans les OLED devront donc présenter un certain nombre de propriétés parfois contradictoires : facilité de mise en œuvre sous forme de films minces, potentiels d'oxydoréduction (ou électroaffinité EA et potentiel d'ionisation PI) adaptés aux électrodes disponibles, largeur de bande interdite et organisation moléculaire permettant d'obtenir la lumière souhaitée et enfin un bon rendement de photoluminescence. De plus, ils devront avoir une stabilité suffisante vis-à-vis des réactions de dégradation et, en particulier, de la photodégradation.

Les deux étapes essentielles sont donc : l'injection des charges et leur transport dans le film d'une part, leur recombinaison radiative dont dépend le rendement de fluorescence d'autre part.

Injection des charges

Pour injecter les électrons le plus facilement, il faudrait mettre en œuvre des électrodes métalliques dont la fonction de travail soit voisine du niveau LUMO du polymère (à son électroaffinité) et, pour injecter les trous, une électrode dont la fonction de travail corresponde au niveau HOMO du polymère (à son potentiel d'ionisation). Si cela n'est pas le cas, il existera des barrières d'énergie ΔE_h et ΔE_e à vaincre au niveau des électrodes. Il s'en suit une augmentation de la tension à appliquer aux bornes de la diode et une diminution du rendement énergétique.

Un tel système idéal n'existe pas encore, l'objectif des recherches est de concevoir des polymères et des électrodes qui s'en rapprochent en minimisant la hauteur de ces barrières.

Injection des trous

De façon générale, la barrière la plus faible se trouve au niveau de l'injection des trous. Des valeurs de 0,2 V ont été rapportées pour les systèmes ITO/PPV. Des améliorations doivent néanmoins être apportées :

Le greffage de petites molécules ou d'oligomères à la surface de l'ITO permet d'améliorer l'injection de trous et de diminuer le voltage nécessaire au fonctionnement. Il a été suggéré que le dipole introduit par la fonction assurant le greffage crée un champ supplémentaire à l'interface favorisant l'injection [4]. L'addition sur l'ITO d'une couche d'un polymère bon transporteur de trous, tel que le polyvinylcarbazole, améliore l'injection. Une autre procédé consiste à introduire une couche supplémentaire d'un polymère conducteur dont la fonction de travail peut être ajustée en jouant sur le taux de dopage. La polyaniline (PANi) ou un dérivé substitué du polythiophène (PEDOT : polyéthylènedioxythiophène, un polymère conducteur quasi transparent) constituent des exemples intéressants de cette voie de recherche.

Injection des électrons

Une des difficultés réside dans le fait qu'il faut éviter le dopage spontané des polymères par les électrodes. Les métaux alcalins, par exemple, correspondraient assez bien aux exigences précédentes, toutefois l'injection d'électrons s'accompagne d'une migration de cations métalliques dans le matériau, le rendant par là même conducteur électrique par dopage de type n, ce qui supprime les propriétés de luminescence. Le calcium, souvent utilisé car il conduit aux meilleurs rendements, est un cas un peu limite. Il a été observé que la présence d'une faible couche d'oxyde de calcium entre le polymère et la couche métallique est un élément favorable puisqu'elle crée une barrière au dopage.

L'aluminium bien que moins efficace que le calcium, car possédant une plus importante fonction de travail, est un compromis intéressant compte tenu de sa meilleure stabilité à l'air. Des liaisons Al-polymère, mises en évidence par XPS, sont toutefois susceptibles de dégrader la surface du PC en détruisant localement la conjugaison.

D'autres métaux ou alliages sont à l'étude.

De façon générale, les polymères dotés d'une grande électroaffinité seront donc favorables.

Un des problèmes à résoudre réside dans le fait que l'injection des électrons est plus difficile que celle des trous et que leur mobilité est plus faible dans la majorité des polymères conjugués. Il en résulte un déséquilibre dans le flux des charges de sorte qu'une fraction est perdue et que leur recombinaison s'effectue à proximité de la couche métallique avec des pertes de rendement. Pour remédier à ce problème, des diodes multicouches ont été développées pour favoriser le flux d'électrons et bloquer partiellement les trous de façon à contrôler les sites de recombinaison et à les éloigner des électrodes. Des petites molécules sont parfois utilisées mais divers polymères transporteurs d'électrons (comportant des groupements oxadiazole, triazole ou quinoxaline) ou de trous (comportant des groupements triphénylamine) sont également développés dans ce but.

Une autre tentative pour résoudre ce problème consiste en la mise au point de **diodes électroluminescentes électrochimiques** (encadré 1).

Dans ces dispositifs apparus en 1995, le polymère PL est mélangé à un électrolyte solide, par exemple un complexe polyoxyéthylène glycol/sel de lithium. L'application d'un potentiel va provoquer le « dopage » du polymère conjugué : un dopage de type n au niveau de l'électrode injectrice d'électrons et un dopage de type p de l'autre côté. Au contact des domaines n et p existe une zone neutre qui sera le siège des recombinaisons électrons/trous et constitue la partie émettrice. Ces systèmes présentent l'avantage que, une fois le dopage effectué, la plus grande partie du polymère conjugué est devenue bonne conductrice électrique, ce qui rend l'injection des charges très facile. La nature des électrodes ne joue plus un rôle fondamental. Par ailleurs, l'épaisseur des films n'est plus aussi critique et peut être augmentée. La contrepartie de ces avantages réside dans les problèmes liés à la stabilité dans le temps des polymères conjugués dopés ainsi qu'à la diffusion des espèces ioniques provoquant une neutralisation des domaines dopés n et p. Ce dernier phénomène peut être maîtrisé par le choix d'un élec-

trolyte solide doté d'une mobilité ionique bonne à chaud et faible à froid. La cellule est polarisée à chaud (80 °C) de façon à créer les zones dopées, puis ramenée à sa température de fonctionnement.

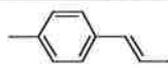
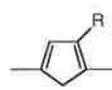
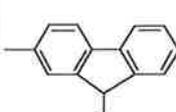
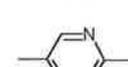
Il reste que le mélange homogène d'un électrolyte solide et d'un polymère photoluminescent est difficile par suite de problèmes d'incompatibilité. L'addition de tensioactifs améliore cette dispersion. Une autre voie consiste à synthétiser des copolymères présentant les deux fonctions sur la même chaîne.

Principaux polymères et copolymères conjugués photoluminescents (PL) utilisés dans les OLED

Compte tenu de ces nombreuses exigences, la chimie des polymères conjugués à propriétés de photoluminescence s'est considérablement développée durant ces dix dernières années tant dans la synthèse de monomères originaux que dans les méthodes de polymérisation. Les diverses unités monomères de base, doubles liaisons, groupements phényle, thiophène, fluorène, pyridine (encadré 2)... eux-mêmes substitués de façon variée, constituent les briques élémentaires d'homo- et de copolymères dont on peut ajuster finement les propriétés. L'ajout de substituants latéraux permet de contrôler la solubilité de ces chaînes. Des calculs de chimie quantique permettent, dans une certaine mesure, de prévoir les propriétés d'oxydoréduction de ces polymères. La présence de substituants donneurs ou accepteurs permet de déplacer les niveaux HOMO et LUMO du polymère.

Par exemple, la présence de groupements électro-attracteurs sur la chaîne améliore l'affinité électronique (exemple : le groupe nitrile sur la double liaison de PPV). Les empêchements stériques ou l'organisation de ces groupements latéraux susceptibles d'introduire des torsions de la chaîne principale, et donc de perturber la conjugaison, sont à prendre en compte dans ces prévisions.

Les calculs sont généralement effectués sur des modèles

		Max Emission (nm)
	Polyparaphénylène vinylène (PPV)	560
	Poly 3-alkyl thiophène	650
	Poly 9-alkyl fluorène	470
	Polyparaphénylène PPP	480
	Poly 2-5 pyridine	530

Encadré 2 - Exemples de chaîne principale de polymères conjugués photoluminescents.

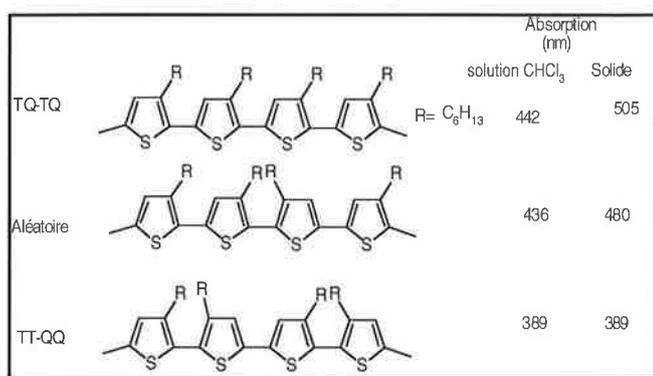
de chaînes isolées et commencent seulement à intégrer leurs interactions à l'état solide qui affectent considérablement les propriétés.

Un exemple de l'influence de la position des substituants sur les propriétés optiques est montré dans le cas des polythiophènes (*encadré 3*).

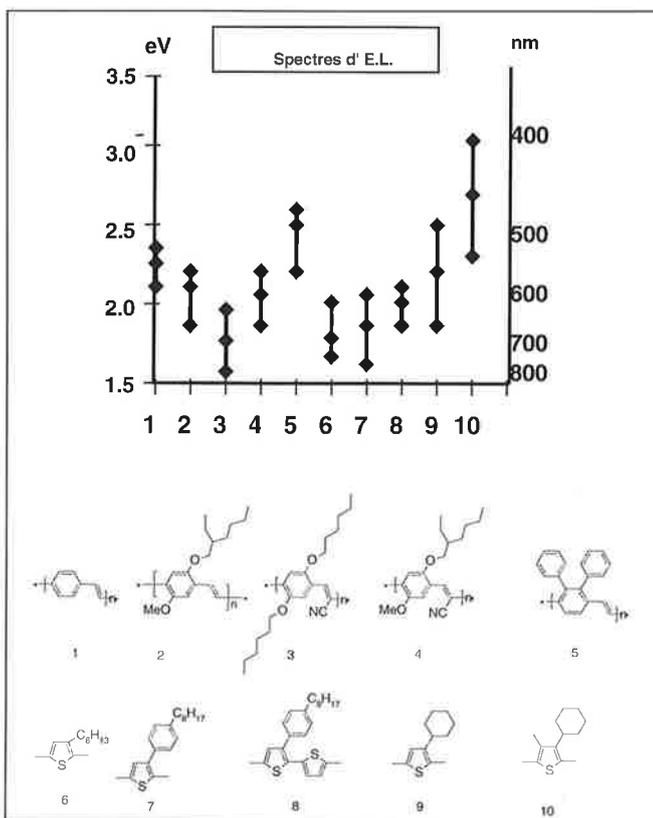
Une difficulté supplémentaire vient, d'autre part, du fait que les substituants, par exemple les groupements alkoxy souvent utilisés, peuvent constituer des points de départ de réactions de dégradation.

D'autres exemples de l'influence de la nature des groupements latéraux sur le spectre de photoluminescence des chaînes conjuguées sont présentés dans l'*encadré 4*. Quelques composés micromoléculaires, seuls ou en mélange, parmi les plus étudiés sont donnés à titre de comparaison.

Un autre élément à considérer dans les stratégies de syn-



Encadré 3 - Influence de la stéréorégularité des enchainements [tête à tête (TT), tête à queue (TQ), queue à queue (QQ)] sur les spectres d'absorption des polyalkyl-thiophènes.

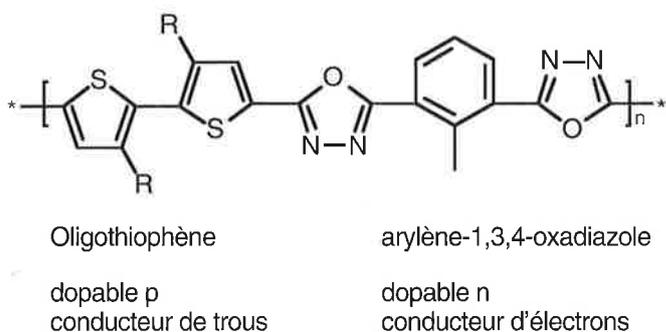


Encadré 4 - Exemples de l'influence des substituants sur le spectre d'électroluminescence dans les familles des PPV et PT.

thèse est la diminution des rendements de photoluminescence lorsque les interactions entre chaînes deviennent importantes. De façon générale, les rendements observés en solution sont plus élevés qu'à l'état solide, l'existence d'une cristallisation étant particulièrement défavorable. La formation d'excitons transverses, entre deux chaînes, susceptibles de se désactiver de façon non radiative a été invoquée pour expliquer ce résultat. Par ailleurs, la formation d'excimères entre chaînes peut également perturber le spectre d'émission et introduire des émissions supplémentaires de faible énergie.

Des groupements latéraux volumineux éloignant les squelettes conjugués permettent de limiter ces interactions. Par ailleurs, des études sont menées sur des mélanges de polymères dans lesquels l'élément photoluminescent est dispersé dans un matériau neutre, par exemple par codissolution avec du polystyrène, polyméthacrylate de méthyle, polyvinyl carbazole. Toutefois, des démixtions peuvent intervenir favorisées par la chaleur dégagée par le fonctionnement des diodes. Pour éviter ces problèmes, des copolymères à blocs, comportant dans la même chaîne des parties PL photoluminescentes) et des parties inertes ou dotées de propriétés particulières de transport de charges ont été synthétisées. Dans le cadre d'une collaboration avec l'EPFL (École polytechnique fédérale de Lausanne), il a été montré, par exemple, que les nanoparticules de PPP (polyparaphénylène) formées par la microséparation de phase de copolymères à blocs polystyrène-polyparaphénylène (PS-PPP) ont un rendement de PL augmenté d'un facteur 30 par rapport au PPP pur [4]. Néanmoins, des limitations au niveau de l'EL (électroluminescence) proviennent de la plus faible concentration des sites actifs dans le matériau et des problèmes de transport de charge, si le diluant n'est pas lui-même un bon transporteur de charges.

Des copolymères comportant des séquences PL et des séquences bonnes conductrices des deux types de charges ont été récemment préparées [5] :



Les copolymères à blocs apparaissent également comme une voie d'avenir pour les cellules électroluminescentes électrochimiques, où l'on cherche à associer une séquence de polymères PL et une séquence d'un polymère potentiellement conducteur ionique.

Voies de synthèse

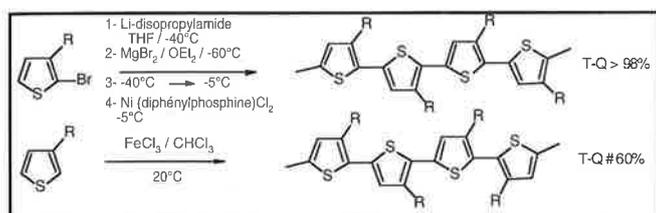
Les méthodes de synthèse développées pour les PC sont extrêmement variées et nous n'en présentons ici que quelques exemples.

Les polythiophènes substitués solubles peuvent être obtenus

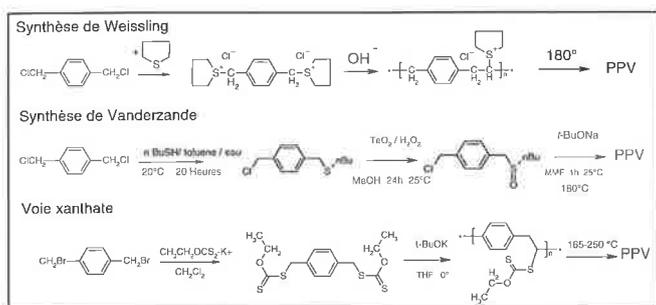
nus de façon simple par polymérisation oxydative de thio-phènes. Un contrôle de la stéréorégularité des enchaînements nécessite toutefois la mise en œuvre de processus de polymérisation plus complexes (*encadré 5*).

Beaucoup de méthodes sont basées sur des réactions de polycondensation dont nous donnons des exemples dans les *encadrés 6* et *7*. Le premier concerne la synthèse du PPV non substitué, obtenu par l'intermédiaire d'un polymère pré-curseur soluble en milieu aqueux (synthèse de Weissling) ou organique. Le précurseur est mis en forme de film mince, puis converti en PPV insoluble par chauffage en atmosphère inerte. Le deuxième concerne quelques exemples de synthèse de PPV substitués solubles.

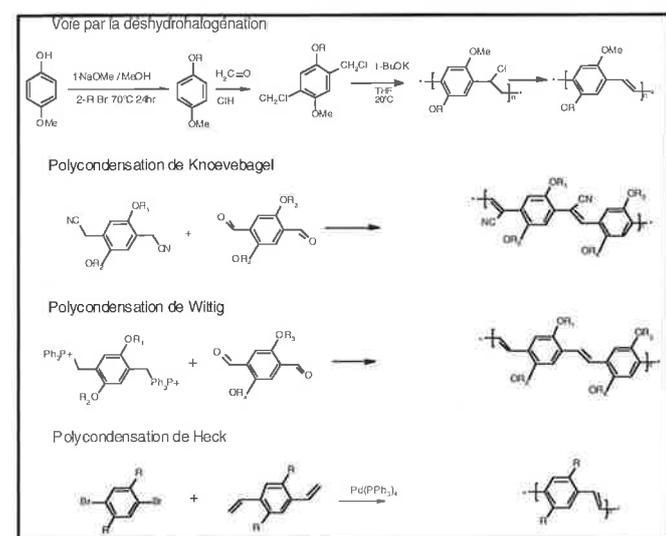
Les polyparaphénylènes substitués (*encadré 7*) consti-



Encadré 5 - Voies de synthèse de polyalkylthiophènes stéréoréguliers ou non.



Encadré 6 - Voies de synthèse du polyparaphénylène vinylique (PPV) par l'intermédiaire de précurseurs solubles.



Encadré 7 - Principales voies de synthèse des polyparaphénylène vinyliques substitués.

tuent une famille de polymères émettant dans le bleu. Ils ont généralement obtenus par des polycondensations catalysées par des métaux de transition. Des réactions entre groupe-

ments latéraux et cycle aromatique permettent également d'obtenir des polymères en échelle qui améliorent la planéité du squelette conjugué et le rendement de fluorescence.

Conclusion

L'abondante littérature couvrant ce domaine montre que de nombreux PC ont été préparés et testés dans les OLED. Des efficacités de 4 %, au moins égales à celles des dispositifs basés sur les matériaux inorganiques ou les petites molécules organiques, sont obtenues. Des faibles tensions (2,5 - 5 volts) suffisent pour faire fonctionner les diodes en lumière rouge, orange, verte avec des temps de vie de plusieurs milliers d'heures. Des difficultés subsistent, en particulier pour les émetteurs dans le bleu qui nécessitent souvent des tensions d'utilisation proches des tensions de claquage et qui sont sensibles à la photo-oxydation.

L'optimisation des dispositifs est actuellement poursuivie : systèmes multicouches, modification chimique et morphologique des interfaces électrodes/polymères. L'utilisation de courants alternatifs ou de microcavités (film de PC entre miroirs parallèles) permettent également de contrôler l'émission lumineuse. L'organisation et l'orientation des chaînes de PC dans les diodes permet par ailleurs d'obtenir de la lumière polarisée. L'ensemble des résultats technologiques sont encourageants. Les premiers afficheurs commerciaux sont annoncés.

En ce qui concerne la chimie de synthèse des PC, un effort doit être poursuivi dans le sens d'un meilleur contrôle de l'électroaffinité, des masses moléculaires, de la stéréorégularité et de la pureté des polymères. Ce dernier point apparaît essentiel en ce qui concerne les durées de vie et conduit à une nécessaire et difficile intégration des recherches allant de la synthèse au dispositif en atmosphère contrôlée.

Références

- [1] Pope M., Kallmann H.P., Magnante P., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, p. 2042.
- [2] Tetsuo Tsutsui, *MRS bulletin*, juin **1997**.
- [3] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B., *Nature*, **1990**, 347, p. 539-541.
- [4] Si-Ahmed L., Nuesch F., Zuppiroli L., François B., *Makromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, p. 625-632.
- [5] Romero D.B., Schaer M., Staehli J.L., Zuppiroli L., Widawski G., Rawiso M., François B., *Solid state comm.*, **1995**, vol. 95, 3, p. 185-189.
- [6] Yu W-L, Meng H., Pei J., Whuang, Li Y., Heeger A.J., *Macromolécules*, **1998**, 31, p. 4838-4844.

Pour en savoir plus :

- Chimie : Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 402-428.
- Physique : Greenham N.C., Friend R., *semiconductor Device physics of conjugated Polymers*, Academic Press, **1996**.

Études des propriétés dispersantes des produits de condensation des acides naphthalène sulfoniques

Hamid Aleboye* maître de conférences, **Serge Walter*** maître de conférences, **Néji Ladhari*** maître assistant (ISET, Tunisie), **Azam Aleboye*** maître de conférences

Summary : *A study of dispersing properties of condensation products of naphthalenesulfonic acids*

This work deals with the use of the dinaphthylmethanedisulfonic acid sodium salt as a dispersing agent for dyestuffs. It is produced by naphthalene sulfonation in oleum, followed by condensation with formaldehyde and subsequent neutralization by caustic soda. The properties of the obtained products are discussed as dependent on processing conditions. The origins of the main parameters ruling the dispersant effect, dispersion stability and dyeing power on polyester material are examined.

The results show that the presence of remaining naphthalene does not modify significantly the adsorption speed on dyestuff particles. The samples made of naphthalene-2 sulfonic acid show excellent dispersant properties. Naphthalene-1 sulfonic acid derivatives show higher adsorption rates. The simultaneous presence of both acids thus leads to good properties of the final product. With high molecular weight, high condensation degrees result in very good absorption behaviour of the dyestuff in textile fibers.

Mots clés : *Dispersant, acides naphthalène sulfoniques, adsorption, colorant, condensation.*

Key-words : *Dispersant agent, naphthalenesulfonic acid, adsorption, dyestuff, condensation.*

Généralités

Les dispersions

Le terme général de dispersion définit un système à plusieurs phases dans lequel une substance est finement divisée dans un autre (milieu dispersant). La dispersion de colorants fait partie de ce groupe [1].

Les dispersions contiennent des particules primaires, des agglomérats et des agrégats. Les agglomérats sont des amas de particules assemblées par des forces relativement faibles et sont donc facilement redispersables. Par contre, les agrégats sont constitués des particules amalgamées.

Les dispersions sont thermodynamiquement métastables. Les particules ont tendance à se rassembler avec réduction de l'énergie libre du système. Cette augmentation de la taille des particules, qui conduit à la destruction de la dispersion, est nommée agglomération, coagulation, floculation ou coalescence.

Dans la plupart des dispersions, la taille des particules est variable. La dispersion est dite monodispersée lorsque la taille de ces particules est uniforme. Elle est dite polydispersée lorsque les particules ont des tailles différentes.

Dans la littérature [2], on trouve trois classes de dispersions en fonction du diamètre moyen des particules :

- grossièrement dispersée ($d > 10^{-6}$ m) ;
- colloïdale ($10^{-9} < d < 10^{-6}$ m) ;
- haute dispersion ($d < 10^{-9}$ m).

L'énergie nécessaire pour avoir une dispersion augmente lorsqu'on augmente la taille des particules [2], car leur surface géométrique dS augmente. Cette énergie est proportionnelle au travail dW fourni ; la constante de proportionnalité est la tension interfaciale γ entre les deux phases à disperser liée par la relation suivante :

$$dW = \gamma dS$$

Une fois produites, ces particules doivent être protégées immédiatement pour éviter leur association de nouveau, d'où la nécessité d'ajouter un dispersant.

Les particules dispersées dans un milieu subissent plusieurs forces [2] (forces d'attraction de van der Waals, forces électrostatiques, forces stériques). Dans le cas des forces électrostatiques, si les forces attractives dominent, les particules précipitent, alors que si les forces répulsives

* Groupe sécurité et écologie chimiques, École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. Tél. : 03.89.33.68.25. Fax : 03.89.33.68.15. E-mail : H.Aleboye@univ-mulhouse.fr

dominant, les particules se déplacent librement et on obtient un système beaucoup plus stable.

Les dispersants

Les dispersants constituent une classe de produits capables de mettre des fines particules solides en suspension, de manière à empêcher leur agglomération ou leur sédimentation dans un milieu fluide. Les dispersants peuvent briser des agglomérats, des agrégats, mettre des fines particules en solution colloïdale ou solubiliser un produit sursaturé [1]. En particulier, les dispersants sont utiles lorsqu'on souhaite empêcher le dépôt, la précipitation, la sédimentation, l'agglomération, l'adhésion, ou la prise en masse des particules solides dans une solution.

Les dispersants sont également des matériaux anioniques, cationiques ou non ioniques dont le poids moléculaire est faible et, pour les anioniques et les cationiques, la charge élevée.

Les surfaces des particules dans les solutions aqueuses sont en interaction avec les molécules d'eau et, de ce fait, acquièrent des charges. Les surfaces ont une charge positive en milieu très acide et négative dans un milieu très basique [3]. Entre les deux, se situe le point de charge nulle en fonction de l'affinité de la surface pour les ions hydroxyde ou hydrogène. Ce point isoélectrique correspond au pH où la surface d'une particule présente une charge nulle dans l'eau pure [4]. Par conséquent, il faut choisir le dispersant adéquat pour chaque substance à disperser.

Si une dispersion est agitée ou perturbée (transfert par pompage par exemple), la turbulence provoque une collision entre les particules. Ces collisions provoquent non seulement une perte d'énergie, mais aussi la formation de gros agrégats. Ceux-ci ont une grande probabilité de produire des collisions qui aggravent encore le problème de l'agglomération.

Quand un produit est traité par un dispersant, une enveloppe est produite autour des particules qui modifie la nature des collisions. De la sorte, quand les chocs ont lieu, les interactions sont modifiées. Tout d'abord, parce que la pression entre les particules est réduite. Cela diminue la tendance à l'agrégation. Ensuite, quand les particules se heurtent, ce ne sont plus leurs surfaces libres, mais leurs enveloppes qui interagissent. Si la force qui produit l'adsorption du dispersant est moins importante que l'énergie totale de la collision, alors le dispersant se « détache ». Cela produit l'effet de lubrification [2]. Grâce à cette enveloppe, la suspension au repos ne précipite pas aussi vite que la dispersion non traitée. Quand cette suspension précipite, elle le fait sous forme de flocons qui sont en général redispersés facilement.

Les classes de dispersants

Dans l'application, il y a deux classes importantes de dispersants [2]. Les produits de condensation des composés aromatiques contenant des groupes sulfoniques et les lignosulfonates. L'utilisation des lignosulfonates et des

produits de condensation des acides aromatiques sulfoniques avec du formaldéhyde est en grande expansion [2]. Un brevet de la BASF [5] datant de 1913 décrit la fabrication de ces produits à partir du naphthalène, de l'acide sulfurique et du formaldéhyde. Bien que ces produits soient utilisés depuis longtemps, leur constitution n'est pas totalement connue. La *figure 1* schématise la structure probable.

La structure détaillée de la plupart des dispersants n'est pas connue de nos jours ; cependant, quelques schémas de structure ont été proposés pour certains d'entre eux. Dans le cas des produits de condensation avec du formaldéhyde, le degré de condensation n'est pas bien connu et lorsque deux à dix noyaux aromatiques sont liés, il est très difficile de déterminer leur masse moléculaire.

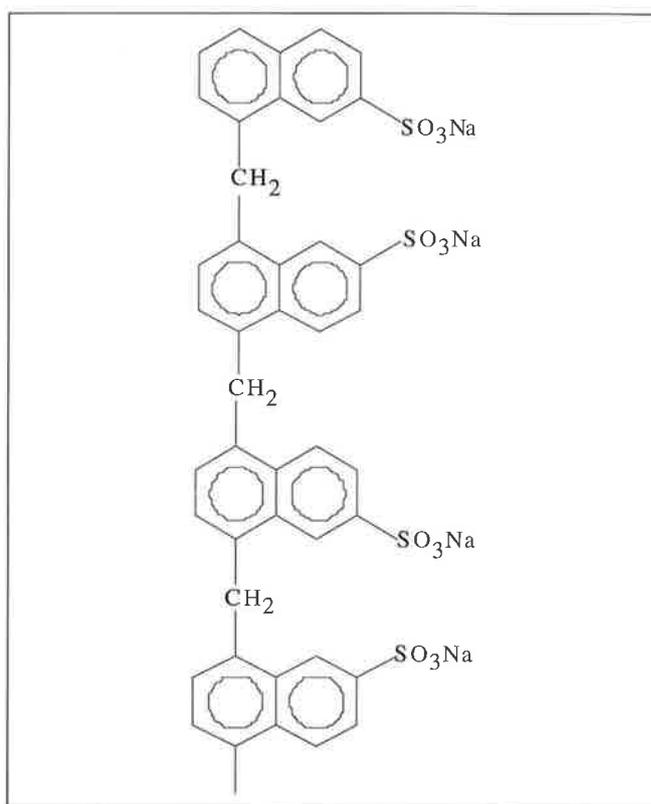


Figure 1 - Exemple de structure de dispersant obtenu à partir des acides naphthalène sulfoniques [1].

Mode d'action des dispersants

L'effet principal des dispersants est leur aptitude à disperser les fines particules solides et à stabiliser la dispersion. Plusieurs modèles d'action ont été proposés pour expliquer l'action du dispersant [6].

Lorsqu'une phase est dispersée dans une autre phase, la tension interfaciale entre les deux phases augmente ; les propriétés de cette interface déterminent alors le comportement de la dispersion, en particulier l'action d'un dispersant moléculaire sur l'interface d'une particule solide [7]. Les *figures 2* et *3* résument les différents modes d'action d'un dispersant sur une particule solide [2].

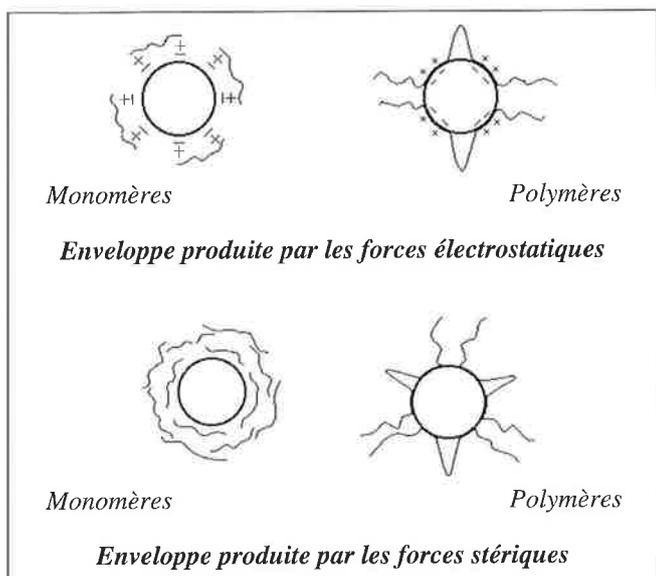


Figure 2 - Différents modes d'action de dispersants comportant plusieurs charges [2].

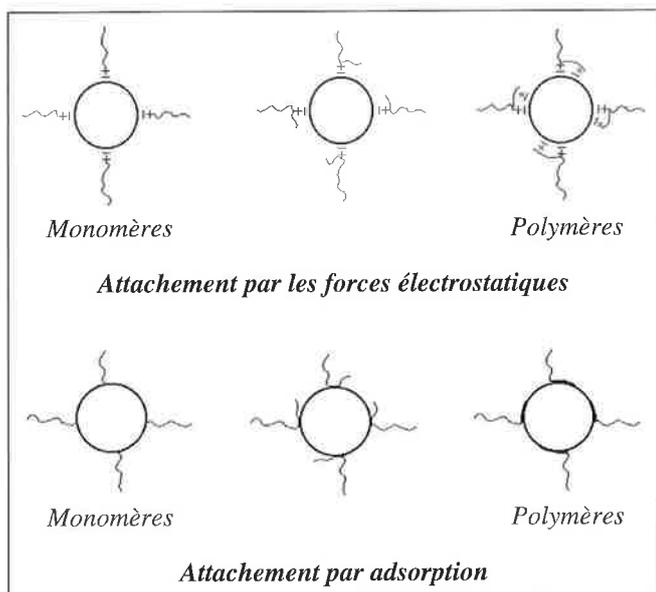


Figure 3 - Différents modes d'action de dispersants ne comportant qu'une seule charge [2].

Étude du sel de sodium de l'acide dinaphtylméthanedisulfonique (DNMD)

Méthodes d'analyses

Le sel de sodium de l'acide DNMD est un dispersant obtenu par sulfonation du naphthalène avec de l'oléum, condensation avec du formaldéhyde 37 % et neutralisation avec de la soude caustique 50 %. Ce produit est commercialisé sous deux formes : liquide et solide (granulés).

A partir des produits synthétisés sous différentes conditions, nous avons essayé de trouver les paramètres importants qui jouent un rôle déterminant sur l'effet dispersant, sur la stabilité des dispersions et le rendement tinctorial sur un tissu en polyester.

Nous avons étudié l'influence de la composition de la masse de sulfonation (% de l'acide 1- et 2-monosulfonique

et le naphthalène), et l'influence de la longueur des produits de condensation sur l'effet dispersant et la stabilité des dispersions. Pour déterminer les propriétés de ces dispersants, nous avons adopté les méthodes d'analyses suivantes :

- pour la distribution de tailles : la centrifugeuse à disque [8-10] ;
- pour prévoir la floculation : la méthode de Schwen [11] ;
- pour déterminer l'efficacité de l'adsorption : la spectrophotométrie Kissa [12] ;
- pour l'estimation du rendement tinctorial : la méthode de Kubelka-Munk [13].

Distribution de taille : la centrifugeuse à disque

Dans ce type d'appareil, le phénomène permettant de calculer le diamètre des particules est la sédimentation par centrifugation. Les particules décantent dans la cellule de mesure avec une vitesse qui est liée à leur masse. On se place en régime laminaire, et on suppose que la vitesse limite de chute est atteinte instantanément.

L'expression de cette vitesse est donnée par :

$$V_G = \frac{g(\rho_p - \rho_L)}{18\eta} d^2 \quad \text{et} \quad V_C = \frac{Rw^2(\rho_p - \rho_L)}{18\eta} d^2$$

respectivement pour la gravitation et la centrifugation à vitesse constante avec :

R : distance de l'axe de rotation au centre de gravité de la particule (cm)

w : $2\pi N$

N : vitesse de rotation du disque (tr/s)

ρ_p : masse volumique des particules (g/cm^3)

ρ_L : masse volumique du solvant (g/cm^3)

η : viscosité du milieu à température de travail (g/cm.s)

d : diamètre des particules (cm)

g : accélération de la pesanteur (cm/s^2)

La détection se fait par détermination de la densité optique du système au cours de la décantation ou de la centrifugation. Une cellule photoélectrique mesure l'intensité transmise à travers la solution à hauteur fixe.

A l'aide de cette méthode, on obtient la distribution de taille de particules de colorant, la taille moyenne et la surface occupée par un gramme de particules. En effet, lors de broyage, le dispersant enrobe les particules fragmentées et les empêche de se réagglomérer, ce qui raccourcit le temps du broyage et on obtient rapidement des particules plus fines. Par contre, si le dispersant ne s'adsorbe pas rapidement, sous l'effet mécanique du broyage, les particules peuvent s'unir pour former des agglomérats et on obtient des tailles moyennes plus élevées pour la même durée de broyage. A partir de ces résultats, on peut déduire la vitesse d'adsorption du dispersant sur le colorant.

La méthode de Schwen

Le principe de la méthode est le suivant : des quantités variables d'une solution de dispersant sont traitées par une quantité déterminée de colorant. On détermine la quantité minimale à utiliser afin d'éviter la floculation de ces substances insolubles. Hintzmann [14] a utilisé l'indigo DIN53 908. D'après Schwen [11], la prévention de la floculation est

testée par une méthode similaire à l'aide de colorant de cuve. Pour la comparaison chiffrée de l'efficacité des différents dispersants, on exprime en % les quantités de dispersant (rapportés aux quantités engagées du colorant) selon la formule suivante :

$$\% \text{ de dispersant} = \frac{\text{Quantité de dispersant (g)}}{\text{Quantité de colorant (g)}} \times 100$$

La spectrophotométrie : méthode de Kissa

Dans une dispersion aqueuse, Kissa extrait avec un solvant non miscible à l'eau dans lequel le colorant se dissout mais non le dispersant. La quantité de colorant extraite dépend de la stabilité de la dispersion. La vitesse d'extraction du colorant de la phase aqueuse vers la phase organique dépend de la résistance de la couche protectrice que le dispersant a construite autour du colorant ; celle-ci empêche le solvant de pénétrer pour dissoudre le colorant. Cette méthode peut nous fournir des informations sur l'efficacité de l'adsorption du dispersant sur les particules de colorants et par conséquent sur la stabilité de la dispersion.

Quand les conditions d'extraction sont les mêmes ainsi que la composition de la dispersion, la quantité de colorant dans la phase organique (E) est corrélée avec la taille moyenne des particules de la dispersion [15].

$$E = Ad^n$$

A : coefficient qui dépend la composition de dispersion, solvant et la condition de l'extraction.

d : diamètre moyen des particules.

n : constante qui dépend de la nature de colorant.

La mise en œuvre de cette méthode nécessite beaucoup de précautions et d'attention, car elle dépend de plusieurs paramètres tels que la nature de solvant, l'agitation, le temps d'extraction, le rapport volumique solvant/eau et la concentration du dispersant.

Pour contrôler les dispersants fabriqués, nous avons utilisé du chloroforme pour la phase organique. Nous avons préparé les dispersions comme suit : 5 g de colorant et 3 g de dispersant dans 10 mL d'eau. Ensuite, ce mélange est broyé à l'aide de billes de verre à la température ambiante pendant une durée déterminée et on prépare une solution de 0,2 g/L. De cette solution, on prélève 50 mL, on lui ajoute 50 mL de chloroforme. La durée de l'extraction est de 10 min dans un appareil spécifique d'agitation. Après extraction, la phase organique est diluée et dosée par spectrophotométrie UV ; la phase aqueuse est diluée dans un mélange eau-DMF (15/85 v/v) et dosée par la même méthode. Pour déterminer la concentration initiale, on prélève un échantillon de la solution mère, on dilue dans le même mélange eau-DMF et on dose par la même méthode. Le rapport entre la quantité de colorant dans la phase aqueuse et dans la phase organique noté « r ».

Évaluation du rendement tinctorial

Afin d'évaluer l'efficacité des dispersants, nous avons teint un tissu de polyester. Les tests d'évaluation ont été effectués sur un appareil (Datacolor) qui permet de mesurer la quantité de lumière réfléchie « R » par les fibres non teintées. Kubelka et Munk [16] ont établi une relation entre la

concentration du colorant dans la fibre et la quantité de la lumière réfléchie.

$$A.C = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

C : concentration du colorant dans la fibre.

R : quantité de lumière réfléchie en %.

A : constante dépendant de l'absorption du colorant et de la nature de la fibre.

A partir de cette valeur « R », nous avons effectué une comparaison entre les différents dispersants en calculant les rapports C/C* (concentration du colorant dans la fibre avec le dispersant testé/concentration du colorant dans la fibre avec un dispersant de référence commercialisé par Ciba Bâle).

Ces rapports nous permettent seulement de comparer les dispersants entre eux mais non de déterminer la quantité exacte de colorant dans la fibre.

Résultats

Influence du pourcentage de naphthalène

A partir des mono-acides naphthalène sulfoniques, nous avons effectué la condensation de plusieurs masses de sulfonation contenant différents pourcentages de naphthalène dans les mêmes conditions qu'une condensation classique. Ensuite, nous avons préparé des dispersions à l'aide d'un colorant dispersé (C.I Disperse Dye 82).

Nous avons réalisé des séries de mesures afin d'évaluer la qualité du dispersant. Les résultats figurent dans le *tableau I*. L'examen de ce tableau montre que :

- La présence du naphthalène restant n'influence pas la vitesse d'adsorption du dispersant sur les particules (pas de différences significatives entre les valeurs des diamètres moyens) ; par contre, la fixation de la couche protectrice formée par le dispersant autour des particules du colorant devient de plus en plus fragile au fur et à mesure de l'augmentation du naphthalène (r = 1,92 pour 0 % et 0,95 pour 10 % qui signifie une augmentation du colorant dans la phase organique).

- Par ailleurs, le pouvoir stabilisant est beaucoup plus faible pour les échantillons dont la teneur en naphthalène est élevée. En effet, il faut 30 % de dispersant ayant 10 % de naphthalène dans sa masse de sulfonation pour empêcher la sédimentation, alors qu'il suffit de 26 % d'un dispersant ne contenant pas de naphthalène.

Tableau I - Résultats des tests d'évaluation des différents dispersions de colorant.

% de naphthalène dans la masse de sulfonation	Diamètre moyen (µm)	Spectrophotométrie « r »	Prévention de la floculation (% massique)	C/C*
0	13 ± 1	1,92 ± 0,03	26 ± 2	1,23 ± 0,03
3	12 ± 1	1,82 ± 0,03	28 ± 2	1,24 ± 0,03
5	14 ± 1	1,53 ± 0,02	30 ± 2	1,25 ± 0,03
10	13 ± 1	0,95 ± 0,015	32 ± 2	1,29 ± 0,03

- Toutefois, on observe une meilleure force de pénétration du colorant dans la fibre (C/C^* passe de 1,23 à 1,29) pour des produits préparés dont la teneur en naphthalène est élevée.

Par conséquent, à l'exception de ce dernier point, la diminution de la teneur en naphthalène est bénéfique. Il faut noter aussi que les solutions de dispersant contenant 5 à 10 % de naphthalène sont troubles.

Influence du pourcentage de l'acide (1-) et (2-)

Nous avons constaté que le condensat provenant de l'acide (2-) possède d'excellentes propriétés de dispersion (*tableau II*) ; c'est pour cela que la plupart des industriels s'efforcent de maximiser le rendement en acide (2-), ce qui n'est pas évident à réaliser en pratique.

Tableau II - Résultats des tests d'évaluation des dispersions de colorants en fonction de la quantité de l'acide (2-).

% d'acides dans la masse de sulfonation		Diamètre moyen (μm)	Prévention de la floculation (% massique)	Spectrophotométrie « r »	C/C*
(1-)	(2-)				
60	15	7 ± 2	34 ± 2	1,75 ± 0,07	0,95 ± 0,03
30	45	16 ± 5	32 ± 2	1,42 ± 0,06	1,02 ± 0,03
20	55	13 ± 4	30 ± 2	1,50 ± 0,06	1,07 ± 0,03
10	65	10 ± 3	27 ± 2	1,92 ± 0,08	1,14 ± 0,03
0	75	10 ± 3	26 ± 2	2,08 ± 0,09	1,23 ± 0,04

L'examen du *tableau II* montre que l'enrichissement progressif en isomère (2-) a deux types de conséquences sur les propriétés examinées :

1) certaines propriétés évoluent régulièrement :

- a- prévention de la floculation (% massique),
- b- rendement tinctorial (C/C^*).

2) certaines propriétés présentent un extremum :

- c- diamètre moyen (μm),
- d- rapport colorant en phase aqueuse/colorant extractible en phase organique (spectrophotométrie « r »).

Les produits de condensation provenant des échantillons contenant un pourcentage important d'acide (1-) possèdent encore un assez bon effet adsorbant ($r = 1,75$), une meilleure vitesse d'adsorption qui facilite l'action du broyage. En effet, ils s'adsorbent rapidement sur les particules et les empêchent de s'unir d'où l'obtention des fines particules ($d = 7 \mu\text{m}$). Mais leur pouvoir stabilisant est faible : leur mise en œuvre nécessite un maximum de produit pour empêcher la précipitation.

Le broyage du colorant est le plus efficace en présence des dispersants contenant en majorité des produits de condensation riches en acide (1-) ($d = 7 \mu\text{m}$). Bien qu'il reste efficace en présence des dispersants contenant en majorité des produits de condensation riches en acide (2-), il mène néanmoins une vitesse d'adsorption moins grande en raison de la taille plus grande des particules formées ($d = 10 \mu\text{m}$). En effet, la relative lenteur du dispersant à enrober les particules permet à ces dernières de se réagglomérer.

Malgré ces phénomènes, on constate qu'une augmentation du pourcentage en acide (2-) améliore néanmoins la qualité du produit final. Cette observation semble indiquer que les phénomènes réels sont bien plus complexes que ceux mentionnés dans cette étude. Si certains des paramètres mentionnés ont incontestablement l'effet décrit ci-dessus, il en reste d'autres dont les contributions respectives sont loin d'être quantitativement connues. Il semblerait que le comportement de produits de condensation de l'acide (2-) ne soit pas uniquement dû à des facteurs d'origine ionique mais aussi à des paramètres de nature stérique. Vraisemblablement, c'est à des facteurs de ce type que ces dispersants doivent leurs propriétés remarquables.

La présence des produits de condensations riches en acide (2-) joue un rôle primordial sur le rendement tinctorial. Le rapport C/C^* passe de 0,95 à 1,23 lorsque la quantité d'acide (2-) varie de 15 à 75 %.

Influence du degré de condensation

Nous avons synthétisé des produits de condensation à différentes longueurs de chaîne moléculaire en utilisant des durées de condensation respectives de 1, 2, 4 et 6 heures. La masse molaire moyenne de ces produits a été déterminée par la méthode Maldi-MS (matrix assisted laser desorption - mass spectrometry). Le *tableau III* décrit cette série d'échantillons testés.

Tableau III - Influence du temps sur l'avancement de la réaction de condensation.

Durée de la condensation (h)	Masse moyenne (g) (Maldi-MS)	Degré de condensation « n »	Viscosité du produit final à 45 % (mPa.s)
1	1 728	7	15
2	1 986	8	20
4	2 369	10	100
6	3 014	13	170

Pour étudier l'effet du degré de condensation, nous avons préparé différents dispersants. Les résultats des tests effectués pour déterminer l'efficacité de ces dispersants sont présentés dans le *tableau IV*. L'analyse de ce tableau montre que les produits de condensation de masses molaires plus élevées possèdent un très bon pouvoir adsorbant ($r = 1,8$ et $2,10$) ; une faible quantité suffit pour maintenir une dispersion stable, mais l'efficacité au broyage est moindre. Le

Tableau IV - Résultats des tests d'évaluation des dispersants.

Durée (h)	Diamètre moyen (μm)	Prévision des floculations (%)	Spectrophotométrie « r »	Rapport C/C*
1	15 ± 4	30 ± 2	0,80 ± 0,03	1,28 ± 0,04
2	10 ± 3	27 ± 2	1,62 ± 0,07	1,14 ± 0,03
4	14 ± 4	26 ± 2	1,98 ± 0,08	1,10 ± 0,03
6	15 ± 4	24 ± 2	2,10 ± 0,08	1,04 ± 0,03

teste de broyage permet d'obtenir des diamètres moyens de l'ordre de 13 à 15 μm .

Il apparaît que les produits à longues chaînes engendrent une adsorption poussée sur les particules de colorant. Par contre, les cinétiques d'adsorption sont plus lentes que celles des produits à chaînes courtes. Ceci est en bon accord avec l'évolution prévisible en raison des viscosités observées pour ces produits.

En augmentant le degré de condensation, on améliore la stabilité de dispersion. En effet, les résultats mentionnés dans le *tableau IV* montrent bien que la quantité nécessaire pour empêcher la précipitation est plus faible pour les condensats longs (24 et 26 %) ; par contre, elle est plus élevée pour les condensats à chaînes moins longues où elle atteint des valeurs de 30 et 32 %.

Conclusion

Nous avons étudié les différents paramètres influençant l'effet dispersant des sels de l'acide dinaphtylméthanedisulfonique. Nous avons abouti aux résultats suivants :

- les propriétés d'adsorption menant à la dispersion du colorant dépendent principalement des produits de condensation de l'acide (1-) naphthalène sulfonique ;

- les propriétés de fixation sur le support sont liées principalement aux produits de condensation de l'acide (2-) naphthalène sulfonique, influençant la stabilité de la dispersion et la stabilité sur le support.

C'est pourquoi il importe de trouver un compromis entre une bonne dispersion et un bon rendement tinctorial. Un bon

dispersant doit comporter un maximum de produits de condensation de l'acide (2-) pour assurer la stabilité de la dispersion et la fixation sur le support, tout en contenant une quantité réduite de produits de condensation qui proviennent de l'acide (1-) pour accélérer les phénomènes d'adsorption et donc la dispersion du colorant.

- les produits à longues chaînes favorisent la stabilité des couches de dispersant enrobant le colorant, et défavorisent le rendement tinctorial. Le rapport C/C^* diminue avec l'augmentation de la durée de condensation.

Références

- [1] Heimann S., *Rev. Prog. Col.*, **1981**, *11*, p. 1.
- [2] Ullman's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, fifth completely revised edition, **1987**, *A8*, p. 577.
- [3] Kirk Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Interscience, New York, 3rd édition, **1981**, *7*, p. 833.
- [4] Thomson T., 14th International Conference on Coal and Slurry Technology, **1989**, p. 425.
- [5] BASF, brevet allemand, **1913**, n° 292 531.
- [6] Rosen M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, J. Wiley & Sons, New York, **1978**.
- [7] Nassenstein H., *Phys. Bl.*, **1976**, *32*, p. 249.
- [8] Allen T., *Particle Size Measurement*, 3rd ed., Chapman and Hall, New York, **1981**.
- [9] Atherton E., Cooper A.C., Fox M.R., *J. Soc. Dyers Colour*, **1964**, *80*, p. 521.
- [10] Beresford J.J., *Oil Colour Chem. Assoc.*, **1967**, *50*, p. 594.
- [11] Schwen G., Rackemann C., *Melliand Textilber.*, **1956**, *37*, p. 1345.
- [12] Kissa E., *Langmuir*, **1990**, *6*, p. 1217.
- [13] Kebulka P., Munk F., *Tech. Physik*, **1931**, *12*, p. 593.
- [14] Hintzmann, Langmann W., *Melliand Textilber*, **1957**, *38*, p. 1055.
- [15] Kissa K., *Langmuir*, **1990**, *6*, p. 478.
- [16] Kebulka P., Munk F., *Tech. Physik*, **1931**, *12*, p. 593.

8^e Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes

Quelques expériences de vulgarisation récréatives
sur le thème de la lumière

Richard-Emmanuel Eastes* professeur agrégé, **Monique Dubois-Gance**** docteur ès sciences,
Arnaud Fétique*** chargé des affaires culturelles

Summary : *Amazing experiments involving the use of light : trip the light fantastic !*

« Light » can easily be illustrated by spectacular experiments, thanks to their very visual characteristics. In the following article, three major modes are used to characterise the importance of light in chemistry : light emission modes (combustion, fluorescence, phosphorescence, chemiluminescence), the use of light to perform chemistry transformations (photosensitisation, photochemistry), colours in chemistry (redox and pH indicators, solvatochromism, thermochromism...). The following experiments can be used in chemistry education as well as for promoting science in daily life.

Mots-clefs : *Vulgarisation scientifique ; Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes ; émission de lumière ; couleur ; photochimie.*

Key-words : *Science popularisation ; Chamonix Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes ; light emission ; colour ; photochemistry.*

L'objectif de l'article qui suit est de présenter en détail les expériences de chimie que nous avons réalisées à Chamonix, lors de notre participation à la 8^e édition du Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes**** au mois de mai 1998. D'autres expériences furent présentées, notamment pour illustrer divers phénomènes physiques observables dans l'atmosphère terrestre. Ces expériences seront décrites dans un article plus complet d'un prochain numéro du *Bulletin de l'Union des Physiciens*.

La plupart de ces manipulations sont spectaculaires et démonstratives, tout en demeurant simples à réaliser. Elles illustrent de nombreux aspects de l'importance de la lumière dans les sciences physiques et dans la vie de tous les jours.

Les indications fournies, ainsi que les références bibliographiques correspondantes, permettront aux collègues intéressés de refaire ces expériences, soit dans un cadre strictement scolaire, soit dans le cadre de démonstrations destinées à la vulgarisation scientifique.

Avertissement :

La réalisation d'expériences spectaculaires n'est pas toujours dépourvue de risques. Dans les expériences qui suivent, nous avons essayé de fournir les indications nécessaires pour prévenir tout danger lors des manipulations et lors du retraitement des produits formés. Toutefois,

nous recommandons la plus grande prudence à chaque fois, et déconseillons fortement la réalisation de ces expériences par des enfants. Le port de lunettes de sécurité pour les expérimentateurs est indispensable pour chacune des expériences.

* École Normale Supérieure, Département de chimie, 24, rue Lhomond, 75005 Paris.

E-mail : eastes@junie.ens.fr

** Commissariat à l'énergie atomique, Direction des sciences de la matière, 91191 Gif-sur-Yvette.

*** Institut français de Heidelberg (Allemagne).

**** Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes, Hôtel de Ville, BP, 74402 Chamonix Cedex.
Tél. : 04.50.53.38.24. Fax : 04.50.55.87.20.

Divers mode d'émission de la lumière

La combustion

Les exemples les plus courants en matière d'émission de lumière sont naturellement les réactions de combustion. Toute réaction de combustion nécessite un combustible (la

substance qui brûle) et un comburant (la substance qui fait brûler).

• Dans la plupart des réactions de combustion, le comburant est l'oxygène de l'air. L'exemple le plus simple est l'illustration du principe de la bougie. Une bougie est fixée sur le fond d'un cristalliseur. Une fois allumée, elle est recouverte d'une éprouvette légèrement plus haute qu'elle. Après quelques instants la bougie s'éteint, ce qui prouve sans équivoque la consommation du comburant, remplacé par le dioxyde de carbone. Il est envisageable d'ajouter quelques centimètres d'eau au fond du cristalliseur, pour rendre étanche la partie intérieure de l'éprouvette renversée¹.

Il est, en outre, intéressant de signaler sur quel mécanisme repose le fonctionnement de la bougie, dont la complexité étonne toujours l'assistance. En l'absence de mèche en effet, il est impossible d'allumer une bougie. Celle-ci est indispensable pour assurer un contact entre la cire fondue et l'air oxygéné qui monte vers elle, aspiré par l'élévation des gaz de combustion chauds, moins denses que l'air ambiant. Ce n'est en effet pas la mèche qui brûle, mais bien la cire : désolidarisée de la cire, elle se consume en quelques instants, en émettant une fumée noire². Mais d'où vient la cire fondue, et comment parvient-elle à monter dans la mèche ? Elle est, en fait, produite par la chaleur dégagée par la combustion de la cire qui se trouve déjà dans la mèche ; en d'autres termes, la bougie entretient sa propre combustion. Ce comportement suicidaire est très différent du principe de la lampe à pétrole. Mais, comme dans la lampe à pétrole, le combustible liquide, ici la cire fondue, monte dans la mèche par un phénomène complexe que l'on nomme capillarité.

Lorsque l'on observe la flamme, par ailleurs, on remarque la présence de plusieurs couleurs, et notamment la présence d'un cône sombre juste au-dessus de la mèche. La couleur jaune de la flamme provient de la présence de fines particules de carbone encore non oxydées qui, chauffées, s'ionisent et forment un plasma, dont les étapes de recombinaison produisent de la lumière visible. Quant à l'intérieur du cône, il constitue la partie la plus froide de la flamme. L'interprétation en est simple mais intéressante. On comprend facilement pourquoi à l'extérieur de la flamme, la température est faible : les enfants expliquent qu'à trop grande distance de la mèche il n'y a rien à brûler ; en d'autres termes, la concentration en combustible (ici les molécules de cire volatilisées, ou les produits d'oxydation incomplète de celles-ci) est trop faible pour que la combus-

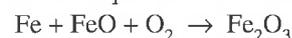
tion soit possible. Mais si l'intérieur de la flamme est plus froid que son enveloppe, c'est parce que c'est cette fois le comburant (ici, le dioxygène) qui fait défaut, étant consommé avant de pouvoir parvenir dans le cône central ! Ainsi, la partie la plus chaude de la flamme est approximativement la région de l'espace où le produit des concentrations en combustible et en comburant est maximal³, et non simplement la concentration en combustible...

Mais au fait, pourquoi la flamme possède-t-elle une surface si bien définie ? Ne faudrait-il pas s'attendre à une décroissance d'intensité lumineuse bien plus lente et régulière ? Ces questions furent laissées sans réponses, pour maintenir l'étonnement des spectateurs vis-à-vis d'un phénomène qu'ils pensaient connaître parfaitement. Bien d'autres questions peuvent encore être soulevées⁴, ce qui montre que nul n'est besoin de dispositif sophistiqué pour vulgariser la science et attiser la curiosité des spectateurs.

• De même, la combustion de métaux dans des conditions particulières conduit à la formation de flammes ou flammèches de couleurs intenses et variées. La combustion de poudre de fer pyrophorique (c'est-à-dire qui s'enflamme spontanément à l'air) est très spectaculaire ; cette poudre (mélange de fer et d'oxyde de fer (II)) est obtenue par pyrolyse de l'oxalate de fer (II), dans des conditions strictement anaérobies. Quatre centimètres de cette substance sont placés dans un tube à essais épais, munis d'un bouchon percé, traversé par un tube à dégagement. Le tube est placé au-dessus de la flamme pendant plusieurs minutes, jusqu'à ce que le rougissement du composé noir qui se forme soit observé, et que le dégagement gazeux soit devenu imperceptible.

Attention : le mélange de gaz qui s'échappe lors de la pyrolyse contient du monoxyde de carbone ; il est donc important d'opérer à l'extérieur, ou sous hotte ventilée ; il est encore envisageable de faire passer ces gaz dans un bec Bunzen allumé, en les mélangeant au gaz de ville en amont du bec.

Après la pyrolyse, sans attendre le refroidissement, la poudre noire obtenue est saupoudrée rapidement sur le sol depuis une hauteur de 1 à 2 m. L'opération doit se dérouler dans l'obscurité totale, et le sol doit être protégé par un revêtement non inflammable. La température de la poudre, à son arrivée sur le sol, atteint en effet plusieurs centaines de degrés. L'effet est spectaculaire, et lorsqu'il est réalisé dans de bonnes conditions, il peut illustrer de façon imagée une pluie d'étoiles filantes. C'est aussi l'exploitation que nous en fîmes à Chamonix. L'équation bilan correspondante est :



Ce composé est obtenu sous forme de poudre très fine de couleur rouille (attention, elle tache les doigts, les vêtements et la moquette).

Remarque : il est possible de conserver la poudre après la pyrolyse, pour effectuer l'expérience plus tard. Mais dans ce cas, lors du refroidissement du tube, une dépression se crée en son sein, ce qui a pour effet de faire pénétrer de l'air, et donc de l'oxygène. Par conséquent, il faut absolument le placer sous atmosphère contrôlée (azote, argon, dioxyde de carbone...) lors de cette opération. En outre, il ne faut pas oublier de rechauffer la poudre au rouge avant l'ouverture du tube, sans quoi l'effet est insignifiant.

Le Festival des Sciences est organisé par la ville de Chamonix-Mont-Blanc, avec le soutien des partenaires suivants : ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie, région Rhône-Alpes, conseil général de Haute Savoie, Électricité de France, office de tourisme de Chamonix, STMB, ATMB, SATAL, Lyonnaise des eaux, CNRS Audiovisuel, CEA/DSM, BRGM, France Culture, Radio France Pays-de-Savoie, France 3 Rhône-Alpes Auvergne, Eurêka, Sciences Humaines, Dauphiné Libéré, Patagonia, Odile Jacob, Seuil, Petits Débrouillards, Société Française de Chimie, Union des Physiciens.

• La combustion du potassium métallique dans l'eau est également intéressante. Le potassium réagit avec l'eau et forme de l'hydroxyde de potassium (potasse) et de l'hydrogène gazeux, qui s'enflamme spontanément ; cette combustion provoque l'inflammation du potassium qui brûle à son tour dans l'oxygène avec une flamme violette caractéristique. Si un indicateur coloré est placé dans l'eau, son changement de teinte peut mettre en évidence la formation des ions hydroxydes. Le potassium peut éventuellement être remplacé par du sodium, moins réactif, qui brûle avec une flamme jaune ; mais l'effet est moins spectaculaire.

Attention : la manipulation du potassium est très dangereuse ; il doit être au contact de l'air libre le moins longtemps possible, et manipulé avec précautions. En outre, le cristalliseur qui contient l'eau doit impérativement être recouvert d'un autre cristalliseur renversé, de taille légèrement supérieure, et les morceaux de potassium introduits très rapidement. De petites projections de potassium fondu sont en effet fréquentes. Neutraliser la solution avec une solution diluée d'acide chlorhydrique avant de la jeter à l'évier. Prendre garde aux éventuelles traces résiduelles de potassium sur tous les instruments utilisés, et surtout sur les parois des cristalliseurs.

Des exemples très spectaculaires de combustion anaérobie (c'est-à-dire en l'absence d'oxygène, au sein d'un liquide ou sous atmosphère inerte) illustrent un autre aspect du phénomène d'émission de lumière par combustion ; le comburant utilisé est alors un oxydant tel que le permanganate de potassium, les combustibles étant l'éthanol [1] ou le glycérol (glycérine).

• La première expérience consiste à déposer de petits cristaux de permanganate de potassium à l'interface d'un système acide sulfurique concentré/éthanol. La réaction se déroule dans un tube à essais placé dans de l'eau froide. Au contact de l'acide sulfurique, le permanganate de potassium se transforme en heptoxyde de dimanganèse (Mn_2O_7), qui oxyde alors l'éthanol en émettant de petites flammes au sein même du liquide. Nous déconseillons toutefois l'expérience, que nous jugeons trop dangereuse.

• La seconde est plus sûre ; elle consiste à placer 2 mL de glycérol à l'aide d'une pipette Pasteur, sur un petit cône de permanganate de potassium finement broyé (environ 5 g), placé dans un coupelle à usage unique en aluminium. Celle-ci est déposée au fond d'un grand becher, que l'on referme rapidement après l'introduction du glycérol, à l'aide d'un cristalliseur retourné. On observe la formation de fumées blanches, puis d'étincelles, et enfin le développement d'une flamme violette. Pour prouver que le comburant n'est pas le dioxygène mais l'ion permanganate lui-même, il est possible de vider l'oxygène du becher avant l'introduction du glycérol, en y plaçant une bougie allumée, et en attendant qu'elle s'éteigne.

Les résidus, du carbonate de potassium et divers oxydes de manganèse, sont éliminés par dispersion dans l'eau.

La fluorescence [2]

La fluorescence est la propriété dont disposent certaines substances d'emmagasiner de l'énergie par absorption de photons de fréquence ν_0 , et de la restituer instantanément

sous la forme de photons de longueur d'onde ν_1 différente de ν_0 (voir figure 1).

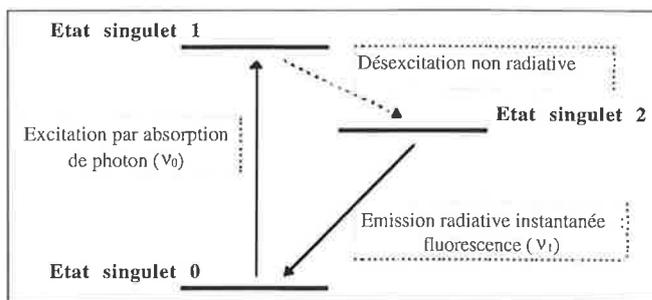


Figure 1 - Schéma simplifié du phénomène de fluorescence ; $h\nu_0 = E_1 - E_0$ et $h\nu_1 = E_2 - E_0$

Toutes les substances absorbent et réémettent la lumière, généralement instantanément, et les longueurs d'onde réémises (non absorbées par le matériau) sont presque toujours identiques à celles des ondes incidentes. Deux niveaux d'énergie seulement sont alors mis en jeu : l'excitation et la désexcitation radiatives correspondent alors à des transitions⁵ de mêmes énergies.

Mais dans le cas de la fluorescence, il faut faire intervenir un troisième niveau d'énergie intermédiaire (niveau 2). Le système, après irradiation (fréquence ν_0), se retrouve dans le niveau le plus élevé (niveau 1), puis passe dans le niveau intermédiaire par désexcitation non radiative (thermique par exemple). Si ce niveau possède certaines caractéristiques (en l'occurrence, la fonction de spin et la symétrie) « compatibles⁶ » avec celles du niveau fondamental (niveau 0), le système peut y « redescendre » instantanément, par émission d'un photon de fréquence ν_1 , dont l'énergie est bien sûr inférieure à celle du photon initial⁷.

En fonction des valeurs de ν_0 et ν_1 , plusieurs cas peuvent se présenter. Mais les plus intéressants sont ceux pour lesquels ν_0 correspond à de la lumière ultraviolette (invisible pour l'œil, et pour cette raison également appelée « lumière noire »), et ν_1 correspond à de la lumière visible. Pour l'œil humain, la substance semble alors émettre plus de lumière qu'elle n'en reçoit. Ce phénomène étonnant peut être utilisé par le chimiste, mais aussi dans beaucoup de situations de la vie courante.

• Il est intéressant d'introduire la notion de fluorescence grâce à la synthèse d'un luminophore par simple broyage de deux poudres minérales (le bromure de magnésium $MgBr_2$ et le chlorure d'étain $SnCl_2$) dans un mortier⁸. La substance ainsi obtenue transforme la lumière ultraviolette (invisible) en une intense lumière jaune.

La façon la plus spectaculaire de réaliser cette expérience consiste à se placer dans l'obscurité, en n'éclairant les deux solides qu'avec une faible source de lumière ultraviolette (par exemple une lampe utilisée pour la révélation des plaques de chromatographie sur couche mince). Les poudres (1 g de $MgBr_2$, 6 H_2O et une pointe de spatule de $SnCl_2$) sont lentement mélangées : elles s'illuminent progressivement.

L'interprétation communément admise est la suivante : l'incorporation d'ions Sn^{2+} dans le réseau cristallin du bromure de magnésium induit en fait des défauts de structure,

qui causent l'apparition du phénomène observé. D'autres ions métalliques (en général des ions alcalins), peuvent être utilisés pour la synthèse de luminophores de diverses couleurs.

Les produits de la réaction peuvent être jetés à l'évier.

- Le prolongement de cette manipulation est la mise en évidence de substances appelées « azurants optiques » dans le papier et les lessives, destinés à rendre leurs supports « plus blancs que blancs », toujours grâce au phénomène de fluorescence. Ces molécules absorbent la lumière ultraviolette du soleil ou des lampes spéciales des discothèques, et la transforment en lumière visible. Les vêtements, et notamment les vêtements blancs, brillent alors d'un éclat particulier. Les scientifiques que nous sommes sont souvent un peu exaspérés par le langage des publicitaires mais, dans le cas présent, force est de constater que les lessives qui lavent « plus blanc que blanc », existent bel est bien⁹.

- Cette propriété de fluorescence permet également de « visualiser » la lumière ultraviolette et, à cet effet, il est intéressant d'utiliser les plaques de chromatographie sur couche mince fluorescentes (CCM) utilisées dans les laboratoires de chimie. Diverses expériences mettant en jeu la « lumière noire » peuvent ainsi être réalisées, et permettent d'étudier son comportement vis-à-vis de diverses substances chimiques, c'est-à-dire la transparence ultraviolette de ces substances. Quelques exemples caractéristiques sont illustrés successivement par les cas du verre et du quartz (tubes à essais), puis de l'eau, de l'acétone, du cyclohexane et de divers composés en solution, que l'on place dans le tube de quartz entre la source de lumière ultraviolette et la plaque CCM. Il apparaît de façon évidente que le quartz, le cyclohexane et l'eau (faible épaisseur) sont transparents à la lumière ultraviolette, alors que le verre, l'acétone et les substances organiques insaturées lui sont opaques.

Après ces démonstrations, les enfants comprennent très bien pourquoi on ne peut bronzer derrière une vitre, et sur quel principe repose l'utilisation des crèmes solaires. Il est en effet possible de dissoudre de l'huile solaire dans le cyclohexane placé dans le tube de quartz, et de montrer que le milieu devient alors opaque au rayonnement ultraviolet. Celui-ci étant responsable du brunissement de la peau, mais aussi des « coups de soleil », il apparaît clairement que cette propriété peut être mise à profit pour protéger la peau.

La phosphorescence [5]

La phosphorescence est un phénomène très analogue à la fluorescence, mais légèrement plus complexe (voir figure 2). Cette fois encore, les substances phosphorescentes emmagasinent de l'énergie par absorption de photons (fréquence ν_0), puis la restituent, toujours sous la forme de photons d'énergie inférieure (fréquence ν_1) à celle de la lumière initiale. Mais cette restitution est retardée dans le temps, le délai pouvant atteindre plusieurs heures. Ce retard est dû au fait que le niveau intermédiaire (niveau 2) dans lequel se retrouve le système après l'excitation initiale et la désexcitation non radiative, possède une fonction de spin ou une symétrie « incompatibles »¹⁰ avec celles du niveau fondamental¹¹ (niveau 0). En général, la raison pour laquelle la transition entre ces niveaux est interdite provient de la diffé-

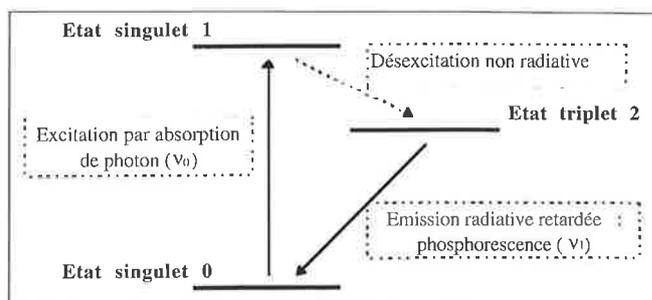


Figure 2 - Schéma simplifié du phénomène de phosphorescence ; $h\nu_0 = E_1 - E_0$ et $h\nu_1 = E_2 - E_0$. On suppose ici que l'émission de lumière se fait par le biais d'une transition « interdite de spin », ce qui constitue le cas le plus courant.

rence des spins correspondants (la transition est dite « interdite de spin »).

Ainsi, après l'irradiation initiale, toutes les molécules se retrouvent dans un état excité (niveau 2) qui joue le rôle de réservoir d'énergie, puisqu'elles ne peuvent en redescendre. Heureusement, les règles de sélection peuvent être violées de temps à autre dans certaines conditions¹², et des molécules se désexcitent régulièrement en émettant un photon de fréquence ν_1 , inférieure à ν_0 ¹³.

La chimiluminescence est un cas particulier de phosphorescence, et constitue un phénomène très spectaculaire. Dans ce cas, aucune molécule n'absorbe de lumière pour la restituer plus tard ; les molécules excitées sont en fait directement produites par une réaction chimique, et ce, dans un état tel que, là encore, la désexcitation radiative est « interdite »¹⁴. Elle ne se fait donc pas instantanément, mais seulement de temps à autre, au hasard des violations des règles de sélection.

- Le mélange de deux solutions de couleurs ternes (dont l'une contient une substance aromatique appelée luminol [7]) conduit à l'émission d'une intense lumière bleu électrique au sein même du mélange ; le composé responsable de ce phénomène est un dérivé du luminol oxydé par l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène), qui est produit dans un état excité (état triplet de spin) ; sa lente désexcitation (en état singulet) s'effectue par transition radiative, c'est-à-dire par émission de lumière. La réaction s'effectue en milieu basique, et est catalysée par l'hexacyanoferrate (III) de potassium. Le mélange des deux solutions peut être dirigé dans une série de canalisations transparentes, afin d'accroître l'effet théâtral. On placera également avantageusement des cristaux d'hexacyanoferrate de potassium dans le becher de récupération de la solution à la sortie des canalisations, ce qui aura pour effet de raviver momentanément l'émission de lumière.

La solution obtenue peut être concentrée (par évaporation, sous hotte ventilée), et transférée dans un récipient de récupération des métaux lourds.

- L'expérience d'oxydation du luminol est extrêmement classique, et figure dans de nombreuses références. Des expériences analogues (notamment de chimiluminescence à deux couleurs) existent avec d'autres réactifs (luminescence de l'oxygène singulet, photosensibilisation de colorant, etc.) [8], et des kits destinés à la réalisation de manipulations de chimiluminescence sont en outre disponibles chez certains fournisseurs de matériel pédagogique.

Ce type de réactions permet d'illustrer la transformation de l'énergie chimique en lumière dans des conditions douces (non destructrices), analogue au phénomène inverse de celui qui est mis en jeu lors de la photosynthèse. Il est surtout très analogue aux réactions utilisées par les vers luisants, les lucioles et les organismes bioluminescents marins (poissons, algues et crustacés), qui produisent de la lumière pour éclairer, se camoufler, effrayer des prédateurs ou attirer des proies.

Utilisation de la lumière pour effectuer des transformations chimiques

La photosensibilisation

Le principe en est le suivant : un morceau de papier (ou d'étoffe) imprégné d'une substance organique ou minérale appropriée, soumis à un éclairage intense pendant quelques secondes, prend une vive teinte colorée. Si un « cache » masque partiellement le tissu, il y laisse son empreinte. L'image peut ensuite être « fixée » par immersion du tissu dans un bain adéquat. Le principe est exactement identique à celui qui est mis en jeu en photographie.

L'expérience suivante en propose un exemple [9]. Une solution photosensible est réalisée par dissolution de 3 g d'hexacyanoferrate (III) de potassium et de 4 g de citrate de fer (III) ammoniacal dans 80 mL d'eau distillée. Un papier filtre en est imprégné.

Sous l'action de la lumière du soleil, d'une lampe UV ou d'une lampe halogène, le citrate de fer (III) qui imprègne le filtre en papier se décompose, et produit des ions fer (II). Le citrate est en effet réducteur, et les ions fer (III) oxydants ; le composé initial est donc métastable et se décompose facilement, à la lumière ou sous l'action de la chaleur¹⁵. Les ions fer (II) produits réagissent avec l'hexacyanoferrate de potassium présent, ce qui conduit à une substance bleue très colorée nommée bleu de Prusse. Si le filtre en papier a été recouvert d'un cache, une image est formée ; elle doit être fixée par immersion du filtre dans une solution d'acide chlorhydrique diluée (1 mol.L⁻¹) pendant 5 minutes, puis rincée à l'eau claire.

Les résidus doivent être transférés dans un récipient destiné au recyclage des métaux lourds.

La photochimie

Il existe également des expériences de synthèse organique par photochimie¹⁶ (action de lumière visible ou ultraviolette pour effectuer la transformation des réactifs), mais elles sont en général peu spectaculaires. Aucune ne fut présentée à Chamonix.

Il était toutefois essentiel de rappeler à ce sujet le mécanisme de la vision¹⁷ [12], qui s'explique très bien de façon simple si l'on compare la molécule de rétinol, un aldéhyde très conjugué issu de l'oxydation de la vitamine D, à un ressort. Ce ressort, sous sa forme tendue (dans laquelle une des doubles liaisons est de configuration Z), est emprisonné dans une cavité de même forme que lui, au sein d'une pro-

téine nommée opsine (l'association rétinol/opsine est la forme « rhodopsine » que l'on nomme également « pourpre de la vision »). Lorsqu'il est frappé par un photon de lumière visible, ce ressort se détend rapidement (le rétinol subit en effet une isomérisation Z/E, la forme E étant la plus stable pour des raisons d'encombrement stérique), provoquant la déformation de la cavité, qui à son tour provoque l'émission d'un signal le long du nerf optique¹⁸.

Le rétinol détendu est alors expulsé de la cavité, dont la forme ne lui est plus adaptée, avant d'être retenu (c'est-à-dire ré-isomérisé) par une protéine nommée rétinol-isomérase. Il se relie alors à une molécule d'opsine, en attendant l'illumination suivante. Le phénomène d'éblouissement est donc très facile à comprendre : si un flash de lumière trop violente vient frapper la rétine, toutes les molécules de rétinol liées à l'opsine se retrouvent sous leur forme détendue (E) ; le temps que ces molécules sortent de leur cavité et soient remplacées par de nouvelles molécules tendues, la vision est impossible. Cela peut prendre quelques secondes. Cependant, l'isomérisation Z/E du rétinol est extrêmement rapide, de sorte que l'absorption d'un photon et la perception du signal nerveux correspondant sont quasi simultanées.

Remarque : le mécanisme que nous avons décrit plus haut est celui qui se produit dans les cellules du pourtour de la rétine que l'on nomme « bâtonnets » ; ces cellules réagissent à toutes les fréquences de lumière de façon indifférenciée, mais sont extrêmement sensibles. C'est pour cette raison que notre vision latérale est très performante. D'autres cellules, moins nombreuses (3 millions contre 1 milliard) et situées dans la région centrale de la rétine, sont appelées « cônes ». Elles fonctionnent en lumière vive mais distinguent les couleurs. Le rétinol y est en effet lié à trois molécules légèrement différentes de l'opsine, et les trois associations qui en résultent peuvent ainsi absorber des lumières de longueurs d'ondes différentes, rouges bleues ou vertes¹⁹. Mais le principe est exactement le même.

Il est par ailleurs étonnant de constater que tous les êtres vivants doués de vision ont adopté la molécule de rétinol, idéale pour cette fonction pour diverses raisons. D'autres molécules analogues, tels le carotène, les xanthophylles [13], sont présentes chez de nombreuses espèces animales et végétales, qui exploitent leurs propriétés d'absorption de la lumière visible²⁰. Cela nous mène directement au paragraphe suivant.

Lumière et couleur

Toutes les manipulations mettant en jeu la notion de couleur peuvent illustrer le thème de la lumière, puisque la couleur d'une substance caractérise directement son interaction avec les radiations lumineuses. Les expériences qui suivent mettent en évidence les variations de couleurs que présentent certains composés, lorsque changent les propriétés physico-chimiques de leur environnement.

Les indicateurs d'acido-basicité

La couleur de certains colorants (nommés indicateurs colorés) dépend du pH (grandeur reliée à la concentration en

ions hydronium H_3O^+ dans le milieu). Trois solutions aqueuses basiques (pH = 8, 100 à 200 mL) sont obtenues à partir d'eau distillée et d'hydroxyde de sodium. Elles contiennent trois indicateurs colorés différents (rouge Congo, vert de bromocrésol, rouge de méthyle), dont les quantités doivent être importantes pour que l'effet soit spectaculaire. Elles sont simultanément soumises à un barbotage de dioxyde de carbone, en y faisant passer de l'air expiré par de très jeunes spectateurs (munis de lunettes de sécurité !). Le dioxyde de carbone passe en solution et réagit avec les ions hydroxyde, ce qui fait baisser le pH et finit par provoquer le changement de teinte de chacun des trois indicateurs colorés, en même temps que fusent les exclamations de l'assistance. Les enfants sont ravis, et applaudis... (figure 3).



Figure 3.

Les indicateurs d'oxydoréduction

Deux expériences analogues sont proposées, et mettent en jeu des indicateurs colorés dont la couleur dépend cette fois du pouvoir redox du milieu (capacité à céder ou à capter des électrons auprès d'autres substances).

- La première est dite « expérience de la bouteille bleue » [14]. Une solution basique de glucose contenant quelques milligrammes d'un colorant nommé bleu de méthylène est placée dans un erlenmeyer fermé (3 g de soude, 13 g de glucose, 250 mL d'eau). Elle est incolore, mais, lorsque le récipient est agité vigoureusement, elle prend une teinte bleu foncé, qui disparaît après quelques instants. L'expérience peut être répétée plusieurs fois. L'explication est la suivante : le glucose est un aldéhyde et, à ce titre, présente des

propriétés réductrices. Or en milieu réducteur, le colorant utilisé est incolore. Cependant, l'agitation de la solution permet le contact de ce colorant avec l'oxygène de l'air qui l'oxyde ; il prend alors une teinte bleue. Après quelques instants, il est à nouveau réduit par le glucose et se redécouleur. Les enfants peuvent réaliser cette expérience sans autres risques que ceux relatifs à la manipulation de solutions basiques.

- La deuxième expérience est analogue, mais met en jeu un colorant qui peut prendre trois teintes différentes. Il s'agit du carmin d'indigo (le sel disodique de l'acide indigo-5,5'-disulfonique), dont on introduit une très petite quantité (20 mg) dans une solution à 35 °C de 7 g de glucose dans 350 mL d'eau ; le milieu prend une teinte bleu foncé. 100 mL d'une solution de soude (3 g) sont ajoutés ; la solution devient verte. Après quelques instants, elle vire au rouge, puis au jaune. Elle est alors déversée dans un récipient vide, d'une hauteur de 50 à 60 centimètres, pour favoriser son contact avec l'oxygène de l'air. Le carmin d'indigo est réoxydé, et la solution est verte à son arrivée dans le becher. Après quelques secondes, elle revire au rouge, puis au jaune. La manipulation, très spectaculaire, peut être renouvelée de 5 à 10 fois [15].

La solvatochromie

Les expériences de solvatochromie sont particulièrement démonstratives.

- Divers complexes organométalliques, choisis pour les propriétés donneurs ou accepteurs de paires d'électrons de leurs ligands ou de leurs centres métalliques, sont introduits dans plusieurs solvants organiques (également donneurs et accepteurs de paires d'électrons) et interagissent de manières différentes avec chacun d'eux. Ces interactions modifient leurs structures géométriques et électroniques, ce qui se traduit par des interactions différentes dans chaque cas avec la lumière. Les complexes prennent donc des teintes qui dépendent du solvant dans lequel ils sont placés.

Ces observations sont à l'origine de la mise au point par Fukuda et Sone [16] d'indicateurs colorés acido-basiques de Lewis, c'est-à-dire permettant d'apprécier le pouvoir donneur ou accepteur des solvants [17]. Le composé qui sert de référence est le complexe plan carré $[Cu(tmen)(acac)]^+$, NO_3^- [21]. En présence d'un solvant donneur, il se transforme en complexe octaédrique en fixant une molécule de solvant de chaque côté du plan initial, par l'intermédiaire d'une liaison dative (donneur-accepteur). Le changement de coloration qui en résulte, ou plutôt le déplacement du maximum d'absorption en spectrophotométrie UV-visible, caractérise le pouvoir donneur du solvant considéré. De même, le pouvoir accepteur des acides de Lewis se mesure grâce au complexe $[Fe(Phen)_2(CN)_2]$ [22]. En présence d'un solvant ou d'une substance acide de Lewis (notée A), le doublet non liant de chaque groupement cyano peut se lier à une molécule de A, pour former le composé $[Fe(Phen)_2(CN)_2A_2]$ dont la couleur dépend de la force de l'interaction entre A et l'atome d'azote. Les résultats sont donnés dans les *tableaux I et II*.

- D'autres composés sont sensibles au taux d'humidité de l'atmosphère, et leurs couleurs varient en fonction de leurs

Tableau I - Pouvoirs donneurs de divers solvants, caractérisés par la fréquence d'absorption maximale du complexe $[\text{Cu}(\text{men})(\text{acac})]^+$, NO_3^- solvaté.

Solvant	Pouvoir donneur	λ max	Couleur
Pyridine	fort	660 nm	vert
2-méthyl pyrrolidone	assez fort	612 nm	bleu
Acétone	moyen	596 nm	bleu-violet
Chloroforme	faible	410 nm	jaune

Tableau II - Pouvoirs accepteurs de divers solvants, caractérisés par la fréquence d'absorption maximale du complexe $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{CN})_2]$ solvaté.

Solvant	Pouvoir accepteur	λ max	Couleur
Acide formique	fort	410 nm	jaune-orangé
Éthanol	moyen	562 nm	rouge-magenta
Dichloroéthane	faible	590 nm	violet
Acétonitrile	faible	595 nm	bleu-violet

degrés d'hydratation. Leurs applications pratiques sont très étendues, notamment au laboratoire de chimie. On peut étudier, par exemple, les cas du chlorure de cobalt CoCl_2 et du sulfate de cuivre CuSO_4 . Les complexes hydratés colorés sont placés dans des tubes à dégagement et chauffés à la flamme d'un bec Bunsen. Le sulfate de cuivre devient blanc, et quelques gouttes d'eau lui font reprendre sa couleur bleu clair d'origine. Le chlorure de cobalt est hexahydraté. De rose, sa coloration passe au violet, puis au bleu clair ; un dégagement de vapeur d'eau qui se condense sur les parois du tube est perceptible. L'ajout de quelques gouttes d'eau fait passer la coloration au violet, puis au rouge en présence d'un bon excès.

Le thermochromisme

La couleur de certains composés peut également dépendre de leur température. Il s'agit du remarquable phénomène de thermochromisme, facile à mettre en évidence par des expériences simples.

• L'exemple le plus accessible est celui des petits thermomètres à cristaux liquides que l'on peut acheter en pharmacie. Ceux-ci se présentent sous forme de bandes en matière plastique, et lorsqu'ils sont placés sur une surface chaude (le front par exemple), la valeur de la température de cette surface apparaît.

Ces cristaux liquides sont des phases mésomorphes cholestériques [18], dont le pas L de l'hélice varie avec la température, ce qui fait varier leur couleur [19]. En effet, une phase cholestérique éclairée en lumière blanche produit une lumière réfléchie colorée, car seules les longueurs d'onde telles que $2L \sin q = kl$ sont réfléchies en phase (k est un entier naturel, et q l'angle d'observation). On appelle *température sensible* la température pour laquelle le pas est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde.

Les cristaux liquides utilisés ici sont disposés sous forme de films, selon la forme de chiffres qui sont ceux de la température à laquelle ils réfléchissent en phase une longueur d'onde appartenant à la lumière visible. Lorsque cette tem-

pérature est atteinte, les chiffres apparaissent et permettent la lecture.

D'autres dispositifs utilisant cet effet thermo-optique existent, et selon la nature des composés utilisés, on a pu obtenir des gammes de températures sensibles de plusieurs dizaines de degrés, et des sensibilités permettant de déceler par changement de coloration, des variations de température aussi faibles que $1/1\ 000$ °C [20]. Parmi les diverses applications possibles, citons les mesures de températures cutanées et la détection de tumeurs, la transformation instantanée d'images infrarouges en images colorées, la surveillance de température de circuits électroniques, la détection de défauts dans des métaux par vice de conductivité thermique, etc.

• D'autres matériaux sont thermochromes ; c'est par exemple le cas des cristaux $\text{Ag}_2(\text{HgI}_4)$, $\text{Cu}_2(\text{HgI}_4)$, ZnO , NH_4VO_3 , PbCO_3 [21], qui changent de couleur de façon réversible ou non lorsqu'on les chauffe.

Attention : les sels de métaux lourds sont toxiques. Les oxydes de vanadium sont notamment extrêmement dangereux. Après chaque expérience, ils doivent être transférés dans un récipient de récupération des métaux lourds.

Conclusion

Ces expériences ont permis aux spectateurs du festival de se familiariser avec les phénomènes lumineux en sciences physiques, et surtout de découvrir des aspects du rayonnement électromagnétique dont ils ne soupçonnaient pas même l'existence. Si les enfants n'ont certes pas saisi toutes les interprétations fournies à cette occasion, nous avons pu en général déceler un grand intérêt de leur part. Nous espérons avoir ainsi contribué à susciter quelques vocations, mais surtout à leur avoir fait prendre conscience que, plus qu'un spectacle de magie, nos expériences étaient fondées sur la réelle maîtrise des lois de la nature à laquelle les hommes du XX^e siècle sont parvenus.

Nous tenons à remercier l'École Normale Supérieure et le Commissariat à l'Énergie Atomique pour le prêt du matériel et des réactifs chimiques que nous avons utilisés, ainsi que la ville de Chamonix pour son accueil exceptionnel. Cette année, au mois de mai, nous avons eu le plaisir de présenter une série d'expériences analogues, mais cette fois sur le thème des nouveaux matériaux²³, grâce au soutien de l'École Normale Supérieure et de la Société Française de Chimie.

Notes

¹ On observe alors un deuxième phénomène lorsque la flamme s'éteint : la montée du niveau de l'eau dans l'éprouvette. Cette observation ne doit pas être mal interprétée : tout d'abord, le bilan de la réaction de combustion montre que la quantité de gaz formés (CO_2 , H_2O , CO éventuellement) est sensiblement égale à la quantité de dioxygène consommé ; ce n'est donc pas l'effet à invoquer. Ensuite, on peut être tenté d'interpréter le phénomène en considérant que la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau est telle qu'une fois formé, il passe en solution, ce qui crée une dépression dans l'éprouvette. On peut aisément vérifier l'inexactitude de cette interprétation en remplissant une éprouvette de dioxyde de carbone, et en la retournant sur un cristallisoir rempli d'eau : le niveau monte très lentement, et beaucoup moins que dans l'expérience de la bougie, même si l'eau est remplacée par

une solution de soude concentrée. L'interprétation est en fait de nature physique, et non chimique : lors de l'introduction de la bougie allumée dans l'éprouvette, les gaz qui surmontent la flamme et qui la remplissent progressivement sont très chauds, et donc très peu denses. Lorsque la bougie s'éteint, ils se refroidissent, ce qui crée la dépression observée.

² Le même phénomène se produit lorsque la mèche est trop longue, et que la cire brûle avant d'avoir atteint l'extrémité de la mèche. La flamme est alors dite « fuligineuse ».

³ Il ne s'agit donc pas seulement du sommet du cône, mais de la totalité de sa surface.

⁴ Le phénomène de « **déposition en phase gazeuse** » (nommé *chemical vapour deposition* (CVD), par opposition à *physical vapour deposition* (PVD)) peut, par exemple, être illustré très simplement. Lors de la combustion de la bougie, placer un verre de montre au sommet de la flamme pendant quelques secondes ; il se recouvre d'une fine couche de noir de carbone. Un procédé très analogue est en fait employé pour déposer des couches de carbone (graphite, amorphe, « diamond-like » ou diamant selon les conditions opératoires) ou de silicium (amorphe, cristallin ou microcristallin, dopé ou non) sur des substrats destinés à l'électronique, aux nanotechnologies et à de nombreuses applications en plein développement. Parmi elles, on peut citer les cellules photovoltaïques et les capteurs de toutes sortes (biosensors, microélectrodes), ou la protection de surfaces (buses pour découpage à eau pressurisée, pointes de microscopes à force atomique, etc.). Dans ces procédés, du méthane ou du silane sont envoyés sous basse pression dans une enceinte qui contient le substrat, en présence d'argon, de dihydrogène, et éventuellement d'autres substances (PH₃, B₂H₆ par exemple dans le cas du silicium, pour « **doper** » la couche mince déposée). Les réactions chimiques et la formation du plasma sont initiées soit par un filament de tungstène porté à 2 500 °C dans le cas du carbone, soit par microondes ou ondes radiofréquences dans le cas du silicium, ce qui permet de déposer la couche mince à température beaucoup plus basse.

⁵ Ces transitions sont généralement électroniques lorsque les rayonnements appartiennent au domaine UV-visible.

⁶ Lors de la présentation des expériences de ce paragraphe et du suivant, les termes « compatible » et « incompatible » furent employés pour éviter d'entrer dans le détail des règles de sélection.

En réalité, pour qu'une molécule puisse interagir avec une onde électromagnétique de fréquence ν ou émettre une telle onde, il faut qu'elle soit le siège, au moins temporairement, d'une distribution de charges dipolaire capable d'osciller à cette fréquence. La probabilité de transition d'un état énergétique à un autre est proportionnelle au carré d'une grandeur que l'on nomme « moment de transition dipolaire » en mécanique quantique, et qui correspond grossièrement à la redistribution de charges qui a lieu lors de l'interaction de la molécule avec la lumière. Par conséquent, de l'étude de cette grandeur découlent ce que l'on nomme les « règles de sélection » qui indiquent pour chaque type de transition (électronique, vibrationnelle, rotationnelle, magnétique...), quelles sont les transitions dont les probabilités sont nulles (elles sont dites « interdites »), et celles dont les probabilités ne le sont pas (elles sont dites « permises »).

En ce qui concerne les transitions électroniques, les transitions interdites sont celles qui font varier la multiplicité de spin, et celles qui conservent la parité (symétrie par rapport à un centre d'inversion) des orbitales moléculaires concernées. Dans le cas des complexes organométalliques centrosymétriques, cette deuxième condition est connue sous le nom de « règle de Laporte ». Pour plus de précisions, consulter par exemple [3].

⁷ Voir le paragraphe suivant pour l'étude du cas « d'incompatibilité ». Le phénomène est alors appelé « phosphorescence ».

⁸ La manipulation présente en outre l'intérêt supplémentaire de fournir un exemple de réaction en phase solide. Attention : les cristaux peuvent être hydratés, mais les poudres ne doivent pas être humides.

⁹ Voir également [4].

¹⁰ Voir note numéro 7.

¹¹ Le niveau supérieur (niveau 1) est évidemment « compatible » avec le niveau fondamental (niveau 0), puisqu'il a été atteint par absorption d'un photon ; comme le niveau fondamental, il est donc a priori « incompatible » avec le niveau intermédiaire (niveau 2) dans lequel se retrouve le système. Cependant, la transition entre ces deux niveaux (1 et 2) n'est pas interdite car elle s'effectue de façon non radiative. Les règles de sélection n'ont

donc pas lieu d'être invoquées ici. Avant la fin de la déséxcitation non radiative, une étape supplémentaire entre deux niveaux incompatibles est tout de même nécessaire. On la nomme « croisement intersystème ». Elle s'effectue par couplage « spin-orbite ».

¹² On invoque pour cela l'effet Doppler, qui élargit les niveaux d'énergie, le couplage des transitions électroniques avec des modes vibrationnels de la molécule qui, par exemple, font disparaître son centre de symétrie (couplage dit « vibronique », responsable de la couleur de nombreux complexes de métaux de transition), un autre couplage entre moment de spin et moment orbital cette fois, dit « couplage spin-orbite », etc.

¹³ Ce phénomène est totalement identique à celui qui est mis en jeu dans l'utilisation du laser. Mais dans ce cas, les molécules sont déséxcitées artificiellement par émission stimulée, et non par violation des règles de sélection. Pour plus de précisions, consulter [6].

¹⁴ Plus rarement, les produits de la réaction chimique sont obtenus dans un état « compatible » avec le niveau fondamental ; la chimiluminescence est alors un cas particulier de fluorescence.

¹⁵ L'oxalate de fer (III) présente les mêmes propriétés et peut être utilisé à la place du citrate, avec cependant moins d'efficacité. Sa synthèse a été proposée par l'un des auteurs [10].

¹⁶ Voir par exemple [11].

¹⁷ Le rôle de la chlorophylle chez les végétaux, plus complexe, fut simplement évoqué.

¹⁸ L'association protéique du rétinol peut également être utilisée par certains êtres vivants pour recueillir de l'énergie à partir de la lumière solaire à d'autres fins que la vision. Ainsi, le *Halobacterium halodium*, bactérie pourpre non sulfureuse que l'on trouve communément dans les saumures situées sur les bords des lacs salés (environ sept fois plus concentrées que l'eau de mer), utilise le rétinol sous forme de « bactériorhodopsine » pour vider ses cellules des ions hydrogène H⁺, ce qui conduit à la formation d'ATP à partir d'ADP. L'énergie solaire est dans ce cas transformée en énergie chimique, ce qui n'est pas sans rappeler le principe d'action de la chlorophylle chez les végétaux.

¹⁹ Le rétinol peut également être excité par la lumière ultraviolette, mais celle-ci est filtrée par un pigment jaune situé dans la cornée. Certaines personnes à qui on a enlevé la cataracte peuvent donc lire sous éclairage ultraviolet.

²⁰ La zéaxanthine est par exemple responsable des couleurs du maïs, du jaune d'œuf et de la mangue ; l'astaxanthine est elle responsable de la couleur du saumon, du homard et de la crevette cuis ; sa forme déshydroxylée donne leur couleur rose aux flamands d'Amérique. Ils perdent par ailleurs cette coloration si leur alimentation s'appauvrit en crevettes riches en caroténoïdes.

²¹ tmen = tétraméthyléthylène diamine (CH₃)₂N(CH₂)₂N(CH₃)₂ ; acac = acétylacétonate CH₃COCHCOCH₃.

²² Phen = 1,10-orthophénantroline C₁₂H₈N₂.

²³ Pour la 9^e année consécutive, la ville de Chamonix Mont-Blanc a organisé cette année, du 12 au 15 mai, la nouvelle édition du *Festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes*, sur le thème : *Demain, les nouvelles frontières ; génétique, nouvelles énergies, nouveaux matériaux, environnement*.

Références

- [1] Roesky H.W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, 1996, p. 33 ; Trömel M., Russ M., *Angew. Chem.*, 1987, 99, p. 1037 ; Trömel M., Russ M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, 26, p. 1007.
- [2] Atkins P.W., *Physical Chemistry, fifth edition*, Oxford University Press, 1994, p. 597.
- [3] Atkins P.W., *Physical Chemistry, fifth edition*, Oxford University Press, 1994, p. 550.
- [4] Roesky H.W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, 1996, p. 218.
- [5] Atkins P.W., *Physical Chemistry, fifth edition*, Oxford University Press, 1994, p. 597.
- [6] Atkins P.W., *Physical Chemistry, fifth edition*, Oxford University Press, 1994, p. 600.
- [7] Blanchard-Desce M., Fosset B., Guyot F., Jullien L., Palacin S., *Chimie Organique expérimentale*, Hermann, Paris, 1987, p. 361 ; Roesky H.W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, 1996, p. 188 ; Fieser L.F., Williamson K.L., *Organic Experiments, fourth edition*, D.C. Heath & Cie, Toronto, 1979, p. 345 ; Huntress E.H., Stanley L.N., Parker A.S., *J. Chem. Ed.*, 1934, 11, p. 142 ; White

- E.H. & co-workers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, p. 940.
- [8] Shakhshiri B.Z., *Chemical Demonstrations ; a Handbook for Teachers in Chemistry*, University of Wisconsin Press, Madison, London, **1983**, 1, p. 153 ; Roesky H.W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, p. 188 à 210.
- [9] Roesky H.W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, p. 214 ; Bukatsch F., Krätz O.P., Probeck G., Schwankner R.J., *So Interessant ist Chemie*, Aulis Verlag, Köln, **1987**, p. 67.
- [10] Eastes R.-E., *Bull. Un. Phys.*, **1998**, 92 (*cahier enseignement supérieur*), p. 131.
- [11] Blanchard-Desce M., Fosset B., Guyot F., Jullien L., Palacin S., *Chimie Organique expérimentale*, Hermann, Paris, **1987**, p. 101 (effet Karash), 79 et 157 (halogénations radicalaires), 99 et 357 (isomérisations Z/E), 113 (cycloaddition [2+2]), 159 (photosensibilisation), 308 (couplage radicalaire), etc.
- [12] Atkins P., *Molécules au quotidien*, InterEditions, **1989**, Paris, p. 146-148.
- [13] Atkins P., *Molécules au quotidien*, InterEditions, **1989**, Paris, p. 149-154.
- [14] Blanchard-Desce M., Fosset B., Guyot F., Jullien L., Palacin S., *Chimie Organique expérimentale*, Hermann, Paris, **1987**, p. 299 ; Roesky H.W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, p. 76.
- [15] Iddon B., *Chemistry in Britain*, **1993**, 29, p. 657.
- [16] Fukuda Y., Sone K., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1972**, 45, p. 465.
- [17] Micheau J.-C., Lavabre D., Levy G., *L'Act. Chim.*, **1998**, sept.-oct., p. 241 ; Soukup R.W., Schmid R., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, p. 459.
- [18] Gasparoux H., Lalanne J.-R. et P., Fourcade S., *Bull. Un. Phys.*, **1976**, 585, p. 1097.
- [19] Brown G.H., *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, p. 900 ; Dupré D.B., Chapoy L. L., *J. Chem. Educ.*, **1979**, 56, p. 759 ; Sadlej-Sosnowska N., *J. Chem. Educ.*, **1980**, 57, p. 223 ; Verbit L., *J. Chem. Educ.*, **1972**, 49, p. 36.
- [20] Les cristaux liquides : De la curiosité à la commercialisation, *Phase zéro*, 2, p. 10.
- [21] Roesky H.W., Möckel K., *Chemical Curiosities*, VCH, **1996**, p. 249.



Le 9e festival des Sciences, de la Terre et de ses Hommes (Chamonix, 12-15 mai 1999) : les enfants participent avec plaisir aux animations. Photo Laurent Ravard.

Formation à la sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement en chimie

Lettre à Claude Allègre

Madame Dominique Davous, GREDIC, responsable atelier JIREC

Monsieur Bernard Montfort, comité d'organisation des XV^e JIREC

Madame Jacqueline Tinnès, présidente de l'Union des Physiciens

Monsieur le professeur Marc Laffitte, président de la commission Enseignement de la Société Française de Chimie

Paris, le 10 mars 1999

Monsieur le Ministre,

Notre démarche s'inscrit dans le prolongement des quizièmes Journées de l'Innovation et de la Recherche dans l'Éducation en Chimie (JIREC) sur le thème : « Sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement en chimie ».

Nous souhaitons attirer votre attention sur la nécessité de mettre en place des informations et des formations spécifiques des professeurs de physique-chimie en matière de sécurité en chimie et de protection de l'environnement.

Les programmes de physique et de chimie, au collège comme au lycée, mettent à juste titre l'accent sur l'aspect expérimental de ces disciplines. Toutefois, leur mise en œuvre nécessite, tout particulièrement au collège, une meilleure organisation des laboratoires et la possibilité de travailler avec des effectifs allégés dans les classes afin que les conditions optimales de sécurité soient remplies. L'enseignement n'en sera que plus efficace.

Nous précisons ces différents points dans le document joint en annexe.

Nous sommes à votre disposition pour une rencontre de concertation et sommes prêts, si vous le souhaitez, à nous impliquer dans ce domaine en recensant les actions spécifiques existantes et en participant à des réunions de travail pour définir les objectifs et les démarches de telles formations.

A maintes reprises, Monsieur le Ministre, vous avez mis en exergue la nécessité de la formation du citoyen et le rôle que peuvent jouer les sciences dans ce domaine. Nous espérons donc que ce courrier et nos demandes obtiendront un écho favorable.

Nous vous prions de bien vouloir agréer, Monsieur le Ministre, l'expression de nos sentiments respectueux et dévoués.

Dominique Davous

Annexe

Relevé de conclusions de l'atelier « La chimie comme outil dans la formation de l'homme du XXI^e siècle en matière de sécurité et de protection de l'environnement »

XV^e JIREC, Besançon 1998

Du 26 au 29 mai 1998, ont eu lieu à Besançon les 15^e Journées de l'innovation et de la recherche dans l'éducation en chimie (JIREC) sur le thème : « Sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement en chimie ». Cette manifestation, organisée par la commission Enseignement de la Société Française de Chimie avec le soutien de l'Union des Physiciens, a réuni plus de 200 chimistes, majoritairement des enseignants-chercheurs issus des universités, écoles d'ingénieurs, IUT et IUFM, des professeurs de sciences physiques de l'enseignement secondaire, des personnalités de la recherche et de l'industrie.

En plus des conférences et des séances de communications courtes, une partie du travail de ces journées s'est

déroulée sous forme d'ateliers. L'un de ceux-ci a réuni une vingtaine de participants sur le thème :

« *La chimie comme outil dans la formation de l'homme du XXI^e siècle en matière de sécurité et de protection de l'environnement. Quelle place peuvent tenir ces notions dans la formation du citoyen dans le monde actuel ? La place et le rôle des travaux pratiques. Les difficultés spécifiques d'une telle formation, en particulier au collège* ».

Le travail de l'atelier, construit sur un questionnaire préparatoire envoyé à tous les participants, a été illustré par des exemples pris dans le vécu ou la pratique pédagogique des enseignants présents. Des démonstrations de travaux pratiques ont été réalisées en collège et en école maternelle.

De ce travail se sont dégagées les réflexions exposées ci-dessous, ainsi qu'une **forte demande de formation des enseignants en sciences physiques, tout particulièrement pour les collèges.**

Le contenu des programmes de chimie, les compétences exigibles et les activités proposées montrent bien que le collège a pour objectif de participer à la construction des connaissances de base que tout citoyen doit posséder pour acquérir des attitudes responsables en matière de sécurité et de protection de l'environnement.

L'évolution des programmes, amorcée en 1992, a été, à notre grande satisfaction, confirmée en 1997 ; en particulier l'affirmation de l'aspect expérimental recueille notre pleine adhésion.

Toutefois, même si nous sommes satisfaits de cette évolution vers une chimie du quotidien, que nous espérons voir maintenue, et du retour des sciences physiques en cinquième, nous regrettons que cette réintroduction n'ait pas eu lieu également en classe de sixième. En effet, les nouveaux programmes de l'école primaire (1995) mettent aussi l'accent sur la formation du citoyen et l'éducation à la protection de l'environnement. Toute rupture dans le processus d'apprentissage ne peut que nuire à l'acquisition de comportements responsables chez les jeunes.

D'autre part, les conditions d'enseignement, en particulier au collège (groupes à effectifs réduits, organisation des laboratoires...), ne permettent pas souvent une mise en œuvre effective de ces objectifs.

Les participants présents à cet atelier JIREC affirment de manière unanime que **l'éducation à la sécurité et à la protection de l'environnement doit devenir une priorité**, et qu'il est alors nécessaire de mieux sensibiliser et de mieux former l'ensemble des enseignants à une meilleure prise en compte des besoins d'information des adolescents. A titre d'exemple, les sujets suivants pourraient être abordés :

- combustion, inflammabilité, triangle du feu, incendie en milieu domestique,
- monoxyde de carbone, fréquence des accidents, premiers symptômes en cas d'inhalation et conduites d'urgence,
- dangers et étiquetage des produits commerciaux, connaissance des pictogrammes actuels (réglementation CEE).

- le laboratoire de chimie comme modèle de formation au tri sélectif des déchets...

Plusieurs collègues ont déjà attiré l'attention du ministère sur ces questions, en particulier, par la voie de l'Union des Physiciens. Des innovations pédagogiques ont été publiées dans le bulletin de cette association et des actions ponctuelles originales se mettent en place en lycée ou en collège. A titre d'exemple, dans le cadre de notre atelier, une collègue, Anne Goube, professeur de collège, formatrice à l'IUFM de Grenoble, a témoigné de son implication dans ce domaine : elle a sensibilisé de nombreux enseignants ou stagiaires à la sécurité en chimie par une méthode de formation mettant à profit la simulation des incidents les plus fréquents dans les laboratoires d'enseignement et par l'analyse collective de situations accidentelles vécues.

De telles démarches permettent de bien faire comprendre aux enseignants l'importance d'une approche réfléchie des consignes de sécurité et de leur impact dans la formation du citoyen. Elles permettent aussi d'aborder la notion de responsabilité qui préoccupe actuellement de nombreux collègues.

A la suite de la réflexion et des travaux de cet atelier, le **comité d'organisation des XV^e JIREC** auquel s'associent la **commission Enseignement de la Société Française de Chimie** (président Monsieur le professeur Marc Laffitte) et l'**Union des Physiciens** (présidente Madame Jacqueline Tinnès), **demandent une mise en place d'informations et de formations spécifiques des professeurs de physique-chimie en matière de sécurité en chimie et de protection de l'environnement.**

Ces formations pourraient se faire par des actions spécifiques de sensibilisation à l'initiative de l'inspection, et par des actions de formation initiale et continue portant sur ces thèmes et menées par les formateurs au sein des IUFM en collaboration avec les ingénieurs sécurité des universités et les responsables des services de prévention des caisses régionales d'assurance maladie et de l'INRS. **Une incitation et des consignes ministérielles favoriseraient considérablement une évolution dans ce sens.** Elles permettraient également une meilleure reconnaissance et un développement des actions menées par diverses associations (Société Française de Chimie, Union des Physiciens...).

Au long des années écoulées, *L'Actualité Chimique* s'est beaucoup investie dans les problèmes de sécurité, grâce à de nombreux articles destinés à sensibiliser les membres de notre Société et publiés de 1980 à 1998. L'an dernier, les XV^e JIREC avaient pris pour thème « *Sécurité et protection de l'environnement dans l'enseignement de la chimie* » : elles ont eu un immense succès. Pour aider à la diffusion des informations à ce sujet dans un large public, la Société Française de Chimie a publié l'an dernier un « *livre rouge* » (321 p., 21 x 29,7 - prix : 100 F + 30 F de port), intitulé :

**La sécurité dans les laboratoires
Produits chimiques et danger
Chimie et environnement.**

Il est évident qu'enseigner aux jeunes les mesures de sécurité à prendre dans un laboratoire d'enseignement de la chimie, leur enseigner les dangers de certains produits chimiques qu'on peut se procurer dans le commerce (insecticides, désherbants, décapants, pour ne citer qu'eux car la liste serait trop longue), leur apprendre à ne jamais rien jeter sans avoir d'abord retraité les déchets pour rendre les rejets inoffensifs, les sensibiliseraient à la conduite à tenir dans des situations où ils pourraient se trouver plus tard, dans la vie courante, familiale, professionnelle ou de loisir.

L'industrie chimique française maintient la croissance de son activité

Bertrand Louvet, président de l'Union des Industries Chimiques (UIC*) présente l'activité de l'industrie chimique française en 1998 et les perspectives pour 1999 (conférence de presse du 23 mars 1999).

La conjoncture de l'année 1998 : contraste entre l'ensemble Europe-USA et le reste du monde

L'année 1998 est celle des crises financières et économiques à répétition dans les pays émergents (Asie, Russie, Amérique latine) et du maintien de la croissance à un bon niveau aux États-Unis et en Europe ; le PIB mondial a crû de 2 % et le commerce mondial de 3,2 % (contre respectivement 4,1 % et 9,2 % en 1997).

Trois événements principaux ont marqué la conjoncture mondiale en 1998 :

- la dégradation, d'une amplitude sans précédent récent, de la situation financière des pays émergents,
- le fort ralentissement du commerce mondial,
- la baisse des prix sur les marchés des matières premières et de l'énergie, contribuant au mouvement désinflationniste des pays occidentaux.

Contrairement à l'année 1997, l'évolution du dollar par rapport aux monnaies européennes a été peu significative.

La **zone asiatique** aura particulièrement souffert, puisque une sévère récession a touché tous les pays de la région, à des degrés plus ou moins élevés selon leur capacité d'absorption et leur système politique propre.

Seule la **Chine** (figure 1) aura été épargnée, avec une croissance de 7,5 %. Elle envisage de stimuler la dépense publique afin de renouer avec les taux de croissance des années précé-

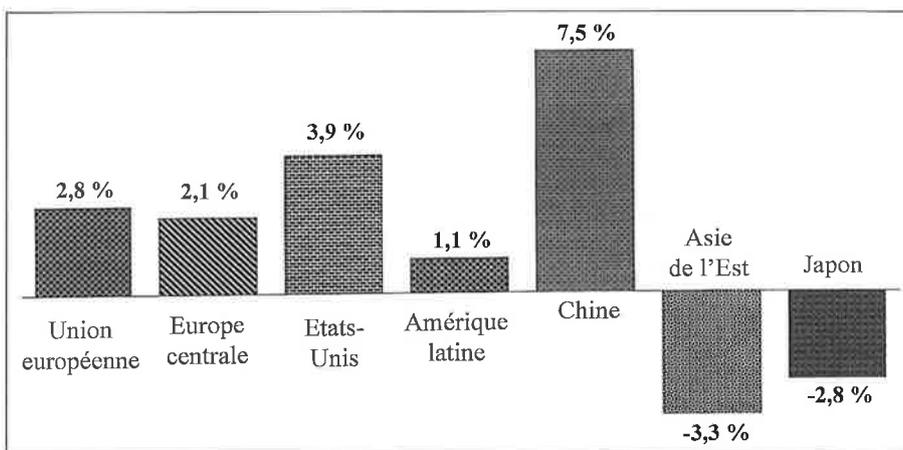


Figure 1 - Croissance économique des grandes régions du monde. Évolution du PIB 1998/1997.

dentes et a réaffirmé sa volonté de ne pas dévaluer le yuan.

La situation **japonaise** reste bloquée. L'archipel a connu une sérieuse récession en 1998 ; la consommation privée est restée déprimée et les entreprises ont fortement réduit leurs dépenses d'investissement (- 5,5 %).

La trop forte dépendance des capitaux étrangers de la part des pays d'Amérique latine a conduit à un ralentissement brutal de la croissance au second semestre.

L'économie **américaine** a fait preuve d'une surprenante vigueur (croissance du PIB de 3,9 %) grâce notamment à une demande intérieure soutenue par les ménages (biens de consommation, dépenses de logement, achats durables...) et les entreprises (investissements dans le secteur informatique). L'inflation qui est restée modérée (1,6 % en 1998) et le chômage dont le niveau historiquement bas s'est maintenu tout au cours de l'année ont expliqué cette bonne tenue de la demande intérieure.

La crise **russe** a aggravé les difficultés des pays d'Europe centrale et orientale économiquement proches de la

Russie. Inversement, la Hongrie, la Pologne et la République tchèque ont fait face et ont confirmé ainsi le rétablissement de leurs grands « fondamentaux » économiques et leur arrimage de plus en plus solide à l'Union européenne avec laquelle la perspective de l'intégration se rapproche régulièrement.

La croissance **européenne** a connu une nette reprise depuis la mi-1997 et est restée relativement soutenue tout au cours de l'année 1998. La consolidation s'est effectuée de façon assez classique, après le soutien très fort des exportations en 1997, grâce à un processus de restockage suivi d'un redémarrage de l'investissement et d'une amélioration de l'emploi qui a soutenu la consommation.

Le ralentissement, réel depuis plus de six mois, provient essentiellement de l'affaiblissement de la demande extérieure conjugué à une dégradation de la compétitivité-prix due aux taux de change avec les pays émergents.

En particulier, en **France** (croissance de 3,2 % en 1998 à comparer à 2,3 % en 1997), l'activité liée à la demande intérieure est restée soutenue tout au cours de l'année, stimulée par des élé-

* UIC, Le Diamant A, 92909 Paris-La Défense Cedex. Tél. : 01.46.53.11.00. Fax : 01.46.96.00.59.
E-mail : uicgeneral@uic.fr
Serveur : http://www.uic.fr

ments autant psychologiques que factuels (baisse du chômage, faibles taux d'intérêts, inflation quasi nulle, évolution favorable du pouvoir d'achat). L'investissement des entreprises a enfin connu un cycle de reprise marquée, lié à l'amélioration des débouchés intérieurs, aux besoins de renouvellement et à l'effet « Euro-An 2000 ».

Malgré ce taux de croissance élevé, les efforts d'ajustement budgétaire ont été faibles en 1998, le déficit public s'inscrivant à peine sous le seuil de 3 % prévu par les critères de convergence européens.

L'industrie chimique française en 1998 : croissance modérée de 3,2 % de la production

Succédant à la forte reprise de l'année 1997, l'activité de la chimie a nettement décéléré en 1998 (figure 2), s'inscrivant néanmoins en hausse globale de 3,2 % ; cette croissance a été largement acquise au cours de la première moitié de l'année.

Au cours du second semestre, l'activité de l'industrie chimique (hors pharmacie) a subi de plein fouet les conséquences des crises mondiales ; elle a ainsi reculé de 3 % entre le niveau du 4^e trimestre 1997 et celui du 4^e trimestre 1998.

Le résultat en moyenne annuelle, qui est en ligne avec la prévision formulée par l'UIC au début de 1998, paraît plus favorable avec une croissance de 3,2 %,

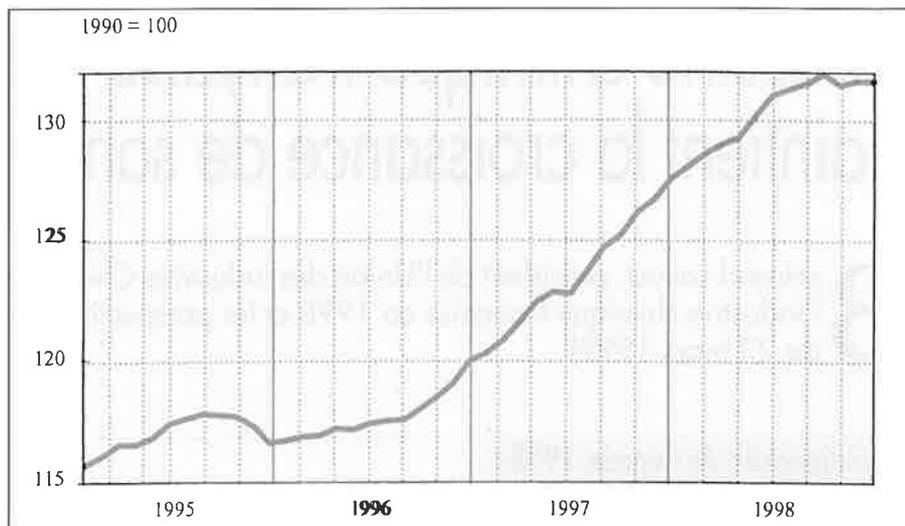


Figure 3 - Production de l'industrie chimique française. Évolution depuis 1995 (en volume, indice CVS - moyenne mobile sur 12 mois).

largement obtenue par une vive avancée de la composante pharmacie (+ 9,2 %) ; la chimie hors pharmacie se limitant à une progression de 1,5 % pour l'année.

Ce résultat est exactement similaire au chiffre de la croissance du PIB (+ 3,2 %), mais, pour une fois, inférieur à la croissance de la production manufacturière (+ 5,5 %).

La demande intérieure a été le principal soutien de l'activité de l'industrie chimique

Le bilan en demi-teinte de l'activité chimique pour 1998 - surtout si on y ajoute une nouvelle et sensible détérioration des prix - reflète les turbulences

de l'économie mondiale depuis le début de la crise asiatique au cours de 1997 (figure 3).

La contraction de l'excédent des échanges extérieurs de produits chimiques en 1998 a coûté près de 1,1 point de croissance ; cette dégradation est essentiellement imputable aux échanges avec l'ensemble des pays asiatiques, dégradation que la bonne tenue des ventes vers l'Europe et les États-Unis n'a pas suffi à compenser.

C'est la demande intérieure, en provenance des ménages comme des secteurs industriels, qui a constitué le principal soutien de la production.

S'y est adjoint un certain gonflement des stocks au cours des trois premiers trimestres, contribuant pour une part estimée à 0,4 point à l'augmentation de la production, mais précurseur du retournement de fin d'année.

Au total, la croissance de la production chimique française en 1998 se situe cependant plutôt favorablement dans l'espace européen où la progression de cette industrie n'a été que de 1,2 %.

Le chiffre d'affaires de l'industrie chimique française pourrait dans ces conditions s'établir aux alentours de 470 milliards de francs pour l'année (à comparer avec 458 milliards en 1997).

Évolution de la production différenciée selon les secteurs

La croissance d'ensemble de l'industrie chimique en France recouvre,

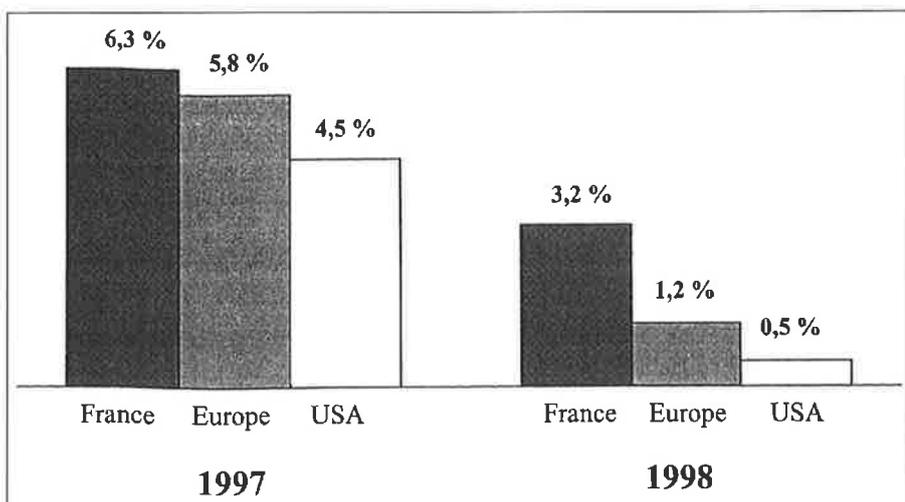


Figure 2 - Évolution (en volume) de la production de l'industrie chimique en France, en Europe et aux États-Unis en 1997 et 1998.

comme à l'habitude, des situations très diverses d'un secteur à l'autre (tableau I) :

Tableau I - Évolution de la production de l'industrie chimique française par secteurs (en volume et en %).

	1997/96	1998/97
Chimie minérale	+ 4,4	- 1,1
Chimie organique	+ 7,4	+ 1,9
Parachimie	+ 5,0	+ 0,1
Savons, parfums et produits d'entretien	+ 10,6	+ 4,3
Chimie hors pharmacie	+ 7,0	+ 1,5
Pharmacie	+ 3,9	+ 9,2
Ensemble de la chimie	+ 6,3	+ 3,2

Léger recul dans la **chimie minérale** résultant d'une diminution de 8 % de la production des engrais (dont la cause essentielle est la forte réduction de la production de potasse dans la perspective de son arrêt définitif, la production des engrais azotés et phosphatés étant restée stable) alors que les gaz industriels ont progressé de 2,4 % et que les produits de base sont demeurés stables.

Augmentation de la production de la **chimie organique** de 1,9 % venant consolider les progrès réalisés les années précédentes (+ 4,1 % en 1996 et + 7,4 % en 1997).

La production de produits pétrochimiques de base, notamment le propylène et l'éthylène, a été limitée par la quasi-saturation des capacités françaises dont le taux d'utilisation a dépassé 90 %.

En revanche, dans le secteur des matières plastiques, l'évolution a été satisfaisante avec un taux de croissance de 3,5 % grâce à une demande intérieure bien orientée, en particulier dans les secteurs de l'emballage, du bâtiment, de l'automobile, des industries électrique et électronique. Néanmoins, la pression des importations s'est intensifiée à la suite de la crise asiatique : si l'impact sur les volumes est relativement modéré, il est beaucoup plus fort sur les prix qui ont considérablement baissé.

Évolution très diverse selon les familles de produits dans la **parachimie** :

- Le marché phytosanitaire français enregistre en 1998 une croissance de l'ordre de 5 % avec, notamment, une

forte progression pour certains nouveaux fongicides.

Les exportations atteignent 12 milliards de francs, dont près de 60 % sont destinés au marché européen. Les grands opérateurs de ce secteur se concentrent de plus en plus sur le marché français, celui-ci devenant le marché stratégique européen.

- Dans le secteur des peintures, la demande intérieure est restée bien orientée, grâce aux bonnes performances de l'automobile. Malgré des prix de vente en retrait, le chiffre d'affaires enregistre une progression de près de 2 %.

- Progression sensible de l'ensemble savons, parfums, détergents et produits d'entretien, grâce principalement aux parfums et cosmétiques (+ 5,9 %) qui ont su tirer parti de la bonne conjoncture intérieure et de l'optimisme des ménages.

- Forte hausse de la **production pharmaceutique** (+9,2 %), avec une poussée des exportations de 21,4 % ; ce résultat conforte la position de la France en tant que premier producteur européen de médicaments.

Dans un contexte de fortes turbulences, la chimie française a maintenu le solde bénéficiaire de ses échanges extérieurs à un niveau élevé, 51,5 GF

Le retournement conjoncturel intervenu au troisième trimestre 1997 a eu

un fort impact sur les échanges mondiaux en 1998.

La demande globale de l'Asie de l'Est a chuté de 30 % entre mi-1997 et mi-1998 et celle de l'OPEP de 20 % (contraction des recettes pétrolières). Le Japon et la CEI ont également réduit leurs importations.

De son côté, la zone OCDE a continué d'enregistrer une croissance soutenue de ses importations (6,8 % en moyenne annuelle en 1998), de même que l'Europe centrale (+ 12,6 %).

De nombreuses monnaies se sont trouvées déstabilisées ; si la parité dollar/franc a peu varié en moyenne, le yen a baissé de 7 % et les autres monnaies asiatiques entre 16 % (dollar de Taiwan) et 47 % (won sud-coréen).

Dans ce contexte, le commerce extérieur de la chimie française a bénéficié de sa forte concentration sur la zone OCDE transatlantique, qui absorbe 75 % de ses exportations.

Les exportations françaises de produits chimiques se sont accrues de 5,3 % tandis que les importations, répondant à une demande intérieure soutenue, ont augmenté de 9,8 %.

L'excédent des échanges de la chimie, de ce fait, s'inscrit en retrait de 5,4 milliards de francs par rapport à celui de 1997 (figure 4).

Les exportations ont représenté 54 % du chiffre d'affaires total de l'industrie chimique, estimé actuellement à 470 milliards de francs.

On peut rappeler à ce propos que le volume élevé de ses exportations représente, pour la chimie française, un contenu en emplois directs estimé à

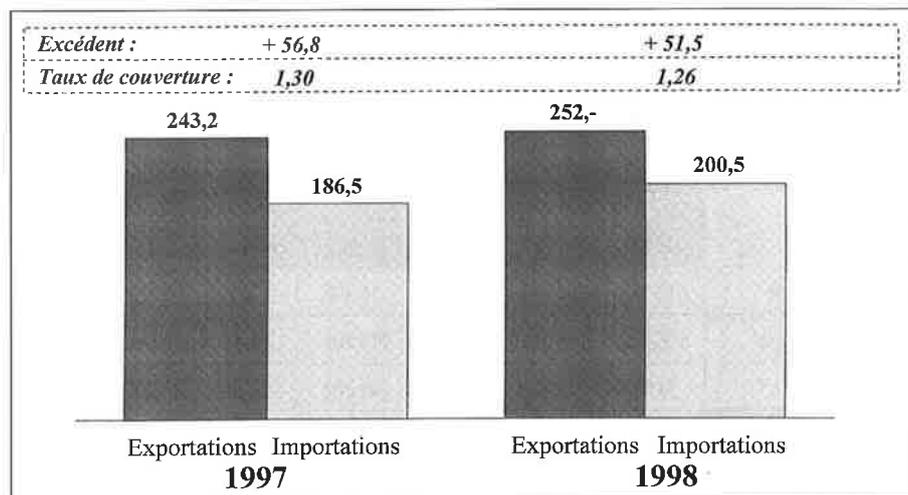


Figure 4 - Commerce extérieur de l'industrie chimique française en 1997 et 1998 (en milliards de francs).

120 000 personnes environ, soit un emploi sur deux de l'industrie chimique.

Commerce extérieur par secteurs

Plusieurs secteurs ont connu une détérioration de leurs échanges (*tableau II*) du fait d'une poussée des importations, en réponse à la vigueur du marché intérieur et, d'un autre côté, d'une contraction des exportations à destination des pays frappés par la crise financière.

Les produits de base voient leur balance des échanges se dégrader avec, pour les produits organiques qui constituent le premier poste des échanges, une croissance de 8,8 % des importations contre 1,3 % pour les exportations, évolution qui annule l'excédent de 3,4 milliards obtenu en 1997.

Évolution similaire pour les matières plastiques, troisième grand poste d'exportations, celles-ci progressant en tonnages (+ 4,9 %), mais reculant en valeur (- 1,2 %) ; tandis que les importations s'accroissent de 9,4 % en tonnages.

Les engrais connaissent à nouveau une aggravation du déficit des échanges qui s'était réduit l'année précédente, et ce en raison d'une forte poussée des importations (+ 12,3 % en tonnages).

Les produits phytosanitaires affichent à l'opposé une performance d'ensemble remarquable, avec des progressions tant en tonnages qu'en prix ; pour les exportations : 23,6 % en valeur, avec des prix améliorés de 7 % ; pour les importations, accroissement de 15,8 % en valeur. A noter, pour ce groupe de produits, les bons résultats des exportations sur le Japon (+ 11 %)

et encore plus sur les États-Unis (+ 121 %). Au total, gonflement de 1 milliard de l'excédent commercial qui atteint 3,7 milliards de francs. Rappelons que le commerce extérieur de ce secteur était encore déficitaire en 1992.

La crise en Asie de l'Est se fait sentir pour les groupes de produits ayant construit des positions fortes dans les pays de la région.

Si les exportations de parfumerie-cosmétique progressent globalement de 2,5 %, la valeur moyenne de la tonne exportée fléchit de 3 % ; et surtout les exportations enregistrent de sévères diminutions s'étaguant entre 11 % vers le Japon et 41 % vers la Corée du Sud. La contraction des ventes sur cette région dépasse 1 milliard de francs pour l'année. Au total cependant, le fort excédent commercial de la parfumerie-cosmétique se maintient à 27,7 milliards de francs.

Enfin, la pharmacie continue de connaître une croissance soutenue de ses exportations, comme de ses importations, reflétant la redistribution continue des lieux de production et des échanges qui caractérise ce secteur, particulièrement en Europe. Finalement, l'excédent enregistre une nouvelle progression, passant de 15,1 milliards de francs en 1997 à 16,2 milliards en 1998.

Commerce extérieur par zones géographiques

Sous l'effet de la crise des pays émergents en 1998, les exportations ont été en recul sur l'Asie (- 21,5 %), et la CEI (- 21,1 %), tandis que la contraction des ventes s'établissait à 11 % sur le Japon. Les progressions sur l'Europe

de l'Ouest (+ 7,7 %), l'Europe centrale (+ 15,5 %), les États-Unis (+ 7,8 %) et même l'Amérique latine (+ 3,9 %) sont parvenues à limiter la baisse de l'excédent commercial pour l'année.

L'Union européenne est restée un débouché essentiel, avec une progression de 9 % de nos exportations de produits chimiques (dont + 10,8 % sur l'Allemagne, + 12,1 % sur le Royaume Uni, + 5,7 % sur l'Italie). A noter, du côté des importations, la forte avancée de nos achats en provenance d'Irlande (+ 53 %), et d'Espagne (+ 23 %). Sur d'autres pays d'Europe : recul des exportations sur la Suisse (- 6,5 %) ; stagnation vers la Norvège et la Turquie.

Vers l'Europe centrale, forte progression de nos ventes en Pologne (+ 19,5 %), en Hongrie et en Roumanie.

Sur l'Asie, les exportations sont en chute plus ou moins sévère sur la Corée du Sud (- 36 %), Singapour (- 26 %), Hong Kong (- 22 %), la Chine (- 5 %), avec un quasi-effondrement vers l'Indonésie (- 51 %). Les postes les plus touchés auront été les produits organiques, la pharmacie et la parfumerie-cosmétique. Plusieurs pays Est-asiatiques ont, à l'inverse, vu progresser leurs exportations vers la France (+28 % pour la Corée du Sud ; + 32 % pour Singapour). L'excédent des échanges de la chimie française avec cette zone se réduit de 3,7 milliards de francs.

Un coup d'arrêt est ainsi donné à l'expansion remarquable des ventes de la chimie française vers les pays d'Asie depuis quelques années ; ventes qui avaient représenté, en 1997, 18 % de ses exportations extra-européennes, faisant de cette zone notre première destination hors d'Europe, devant l'Amérique du Nord.

Vers l'Amérique du Nord, les exportations sont en progression vers les États-Unis (+ 7,8 %, grâce aux bons résultats obtenus par la pharmacie, la phytopharmacie et les plastiques) et vers le Canada (+ 16 %). Le déficit des échanges avec les États-Unis se creuse à nouveau en 1998 de 1,4 milliard, pour atteindre 6,7 milliards de francs (*figure 5*).

Les exportations ont bien résisté vers l'Amérique latine, touchée à son tour par la crise financière internationale ;

Tableau II - Commerce extérieur de produits chimiques de la France par secteurs en 1997 et 1998 (en millions de francs).

	Exportations		Importations		Soldes		
	1997	1998	1997	1998	1997	1998	Tendance
Chimie minérale	12 173	11 883	17 454	18 206	- 5 281	- 6 323	↘
Chimie organique	120 832	121 091	107 022	113 805	13 810	7 286	↘
Parachimie	31 972	35 044	26 221	28 382	5 751	6 662	↗
Parfumerie, cosmétique	33 605	34 429	6 113	6 755	27 492	27 675	—
Pharmacie	40 843	49 570	25 753	33 391	15 090	16 178	↗
Ensemble de la chimie	239 425	252 017	182 563	200 539	56 862	51 478	↘

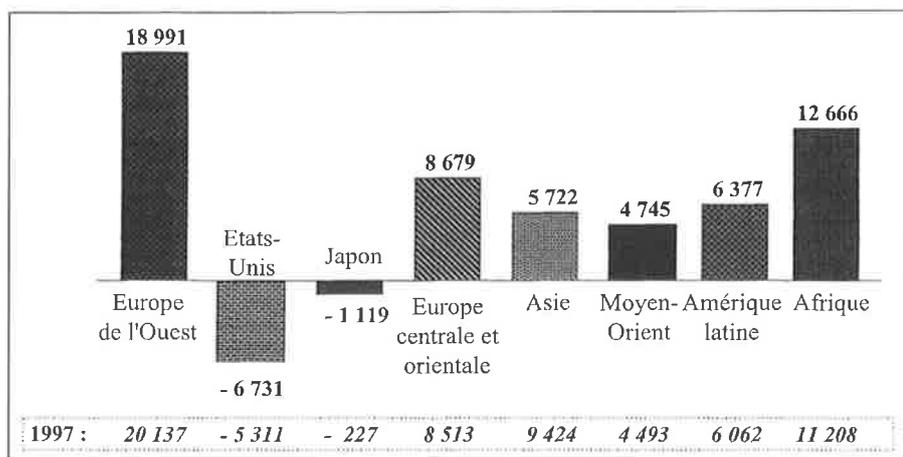


Figure 5 - Solde commercial de produits chimiques par grandes zones géographiques en 1998 (en millions de francs).

exportations en croissance sur le Mexique (+ 14 %), l'Argentine (+ 11 %), avec de moindres progressions sur le Brésil (+ 3 %) et le Venezuela (+ 6 %).

Enfin, l'Afrique est restée un marché bien orienté, avec de fortes augmentations des exportations vers l'Algérie (+ 33 %), le Nigeria (+ 23 %), tandis que les exportations vers l'Afrique du Sud ne progressaient que de 1 %, ce pays faisant croître de 10 % ses ventes en France.

L'année 1998 aura vu ainsi un centrage encore plus poussé des exportations françaises sur les pays de l'OCDE transatlantique, zone qui a été la destination de plus des trois-quarts des exportations françaises de produits chimiques. Au cœur de cet ensemble, la zone euro se constitue comme pôle de solidité de notre commerce extérieur en absorbant 48 % des exportations, en attendant davantage lorsque d'autres pays européens auront rejoint la monnaie unique.

Une reprise modérée de l'investissement qui reste à confirmer

La reprise conjoncturelle amorcée en 1996 semble enfin induire l'accroissement attendu des dépenses d'investissement. Selon une enquête de l'UIC, les investissements se seraient accrus de 8 % en 1998, atteignant le niveau de 22 milliards de francs, la plus grande part étant consacrée à des dépenses de renouvellement et de modernisation.

Après l'ajustement en baisse de la période 1991-1995, le cycle haussier de l'investissement se confirmerait grâce à l'amélioration des bilans, permettant ainsi de faire face aux nécessités de la concurrence.

De même, en 1998, l'industrie chimique de l'Europe de l'Ouest aurait connu une amélioration de 6 % de son niveau d'investissement.

Il conviendrait naturellement d'analyser la croissance des investissements immatériels (R & D, publicité, dépenses informatiques, formation) qui contribuent - tout autant que les investissements matériels - à la compétitivité de l'industrie chimique, tant française qu'européenne.

L'investissement dans la chimie prend place dans une dynamique plus globale d'interpénétration des investissements à l'échelle mondiale. Selon les statistiques de la Banque de France, l'industrie chimique est le premier sec-

teur manufacturier d'investissement des entreprises étrangères en France (31 % du total de ces investissements). Inversement, les entreprises françaises investissent en dehors du territoire national et situent, là encore, la chimie au premier rang des investissements réalisés par l'industrie manufacturière française (21 % du total).

Il n'en demeure pas moins que l'investissement matériel dans l'industrie chimique française, compte tenu de l'intensification de la concurrence et des évolutions technologiques, reste à un niveau insuffisant en terme de pourcentage du chiffre d'affaires (figure 6).

Poursuite des efforts de recherche-développement

L'ensemble chimie/pharmacie est le premier secteur industriel en matière de dépenses de R & D.

Le montant des dépenses de R&D constaté en 1996 - dernière année connue - (tableau III) positionne clairement le secteur chimie/pharmacie au premier plan des secteurs industriels, confirmant le rôle éminemment stratégique joué par l'innovation pour toutes les entreprises de ce secteur.

Le montant ainsi consacré à la R & D représente plus de 18 % du total des dépenses enregistrées en France.

Les évolutions de notre industrie vers la mise sur les marchés de produits de plus en plus performants (chimie de spécialités) et vers l'intégration sciences de la matière/sciences du vivant nécessitent des techniques et des

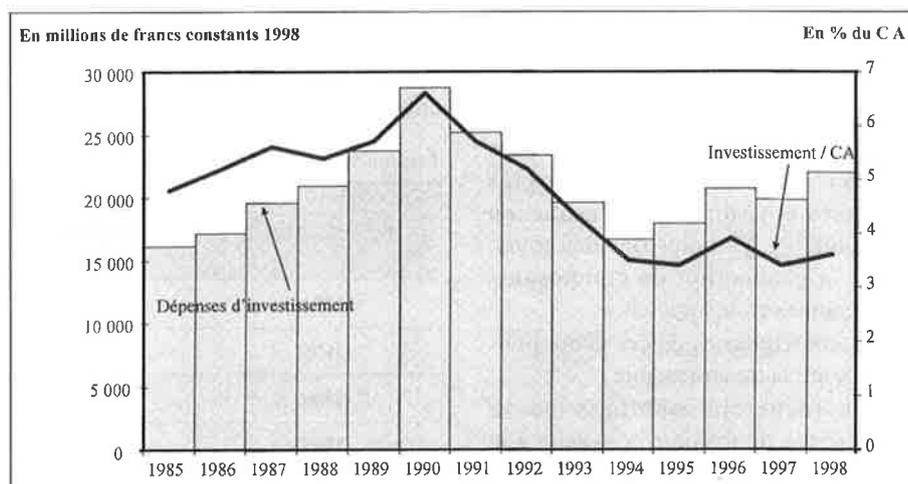


Figure 6 - Investissements matériels de l'industrie chimique en France (en millions de francs constants 1998 et en pourcentage du chiffre d'affaires).

Tableau III - Recherche et développement dans l'industrie chimique française.

	1995	1996	Variation 1996/1995
Dépenses totales de R&D (en millions de francs)	27 556	28 731	+ 4,3 %
dont : Chimie	8 644	8 718	+ 0,9 %
Pharmacie	18 922	20 013	+ 5,8 %
Ratio - dépenses totales de R&D sur chiffre d'affaires (en pourcentage)	6,53	6,77	
dont : Chimie	2,99	3,03	
Pharmacie	14,25	14,68	
Effectif total du personnel en R&D	28 986	29 400	+ 1,4 %
dont : Chimie	11 238	11 440	+ 1,8 %
Pharmacie	17 748	17 960	+ 1,2 %
Nombre de brevets déposés en France par l'ensemble chimie/pharmacie	1 661	1 632	

moyens toujours plus sophistiqués et coûteux ; quelques exemples illustrent cette réalité et ces imbrications complexes :

- la chimie combinatoire qui révolutionne la recherche de molécules actives en permettant de tester simultanément l'action de très nombreuses substances sur les récepteurs biologiques associés à une pathologie,

- les matières actives phytosanitaires toujours plus respectueuses de l'environnement grâce à une meilleure sélectivité et une mobilité réduite dans le sol,

- les biotechnologies qui sortent de leur domaine traditionnel (alimentaire, pharmaceutique...) pour trouver des applications dans un nombre croissant de secteurs industriels (textile, papier, cuir, environnement...).

Le décalage croissant entre la place de la chimie/pharmacie et les priorités de la recherche publique.

L'importance de la R & D pour notre secteur n'est toutefois pas reflétée par les principales orientations et les priorités affichées de la politique de recherche publique. Les domaines forts retenus sont « les technologies nucléaires et spatiales, la construction aéronautique, les industries des transports, la production de composants électroniques et de logiciels ».

Les conséquences de ces choix politiques sont, entre autres, que :

- la recherche publique ne se consacre pas de manière prioritaire à la chimie et à la pharmacie alors que les apports de ces disciplines de haute technologie sont indispensables aux progrès

dans tous les domaines, en particulier dans ceux retenus comme prioritaires !

- la part du financement public de la R & D dans la chimie/pharmacie est extrêmement faible (1 % pour la pharmacie et 4 % pour la chimie, soit au total 0,7 milliard de francs pour l'ensemble).

Eu égard aux enjeux stratégiques forts que représente la compétitivité industrielle dans le secteur chimie/pharmacie pour la France, il est prioritaire de réorienter les efforts de recherche publique.

Évolution de l'emploi et de la formation

La baisse quasi-continue des effectifs est un phénomène structurel (exigences de productivité, externalisation de certains métiers, progrès technique) qui touche pratiquement toutes les activités industrielles depuis environ deux décennies, y compris la chimie. Mais, entre 1985 et 1997, les effectifs de

celle-ci se sont sensiblement moins réduits (- 1 % par an en moyenne) que ceux de l'ensemble de l'industrie manufacturière (- 2,1 %). Au niveau européen, l'évolution est très comparable.

En 1998, ce mouvement s'est poursuivi et le nombre de salariés de l'industrie chimique française (tableau IV) s'est réduit d'un peu plus de 1 %.

Le niveau d'embauche se situe à peu près à 5 % de l'effectif global, soit de l'ordre de 12 000 personnes, dont la moitié sont des jeunes de moins de 26 ans (tableau V).

Tableau IV - Effectifs de l'industrie chimique française (selon le champ d'application de la convention collective).

Effectifs industries chimiques : 230 000			
dont : - chimie	: 165 000		
- parachimie	: 65 000		
Structure et qualifications des effectifs de la chimie			
	1985	1989	1997
Ouvriers et employés	64 %	56 %	48 %
Agents de maîtrise/techniciens	25 %	30 %	34 %
Ingénieurs et cadres	11 %	14 %	18 %

Cette situation est due, en partie, à l'utilisation importante par la profession du dispositif ARPE (retraite avant 60 ans avec 40 annuités de cotisations), dispositif qui a été encore reconduit en 1999. Depuis la fin de l'année 1995, 4 500 personnes en ont ainsi bénéficié, ce qui a entraîné un nombre équivalent d'embauches de personnel qualifié.

Pendant l'année écoulée, les efforts de la chimie en matière de formation professionnelle se sont encore accentués.

- L'industrie chimique a consacré près de 4% de sa masse salariale à la formation continue.

Tableau V - Évolution de l'embauche dans les industries chimiques.

En % de l'effectif	Embauches	Embauches de contrats en alternance et d'apprentissage	Total
1994	10,4	0,7	11,0
1995	13,0	0,7	13,7
1996	12,9	0,7	13,6
1997	11,3	1,0	12,3
1998*	12,9	0,9	13,8

* Chiffres provisoires.

Afin de renforcer les actions des entreprises dans ce domaine, l'UIC a développé pour elles des financements externes tels que l'EDDF (engagement de développement de la formation) et le FSE (fonds social européen), Objectif 4.

- La formation par alternance a continué à se développer (tableau VI).

Les contrats de qualification ont pu être maintenus à leur niveau précédent (900 contrats), tandis que le nombre des contrats d'adaptation augmentait de 30 % (1 000 contrats).

L'apprentissage a consolidé son implantation dans les entreprises avec près de 1 500 contrats.

Pour adapter les structures d'apprentissage à cette montée en puissance, l'UIC a entrepris une action de soutien aux centres de formation des apprentis de la profession grâce à un financement FSE, Objectif 3.

- Très engagée dans un partenariat avec l'enseignement, l'industrie chimique a accueilli environ 15 000 stagiaires en « convention école », ce qui correspond à 7 % de ses effectifs. Il faut noter également que les premiers stages UEP (unité d'expérience profes-

sionnelle), dans le cadre du programme de formation en alternance lancé conjointement par le MEDEF et l'université, ont été mis en place dans certaines régions.

Perspectives et interrogations pour 1999

Les perspectives de croissance pour l'Union européenne (+ 1,8 %) et pour la France (+ 2,1 %) s'appuient largement sur la progression attendue de la demande intérieure ; celle-ci, tirée principalement par la consommation des ménages, pourrait à nouveau progresser de près de 2,5 % en France.

La production manufacturière, très sensible aux turbulences constatées dans les pays émergents et aux baisses des prix, devrait s'accroître de 2 % en France (contre + 5,5 % en 1998).

L'industrie chimique connaîtrait un taux de croissance en volume n'excédant pas 2 % tant en France qu'en Europe.

Les disparités constatées entre les

différents secteurs (chimie de base, parachimie, pharmacie) demeureront assez substantielles et seront largement fonction des évolutions des différents secteurs clients et des mesures structurelles susceptibles de les affecter (PAC, fiscalité, mesures concernant la santé...).

Autant l'enquête réalisée par l'UIC auprès d'un échantillon représentatif d'entreprises du secteur que les indications de l'INSEE confirment l'hypothèse d'une quasi-stabilisation du niveau des investissements matériels pour 1999 au niveau atteint en 1998. Plus de la moitié de ces investissements devrait être consacrée à des dépenses de renouvellement et de modernisation, permettant des gains de productivité.

Confrontée à un paysage concurrentiel qui s'intensifie sans cesse, l'industrie chimique française sait s'adapter et faire preuve d'innovation, tant au niveau de ses produits et procédés, que des structures organisationnelles. Elle partage légitimement les préoccupations de tous les secteurs de l'industrie sur des questions aussi diverses que l'évolution du commerce international, le redressement des économies asiatiques, la volatilité des marchés financiers et les baisses des prix industriels.

Les nombreuses opérations de restructuration qui ont eu lieu en 1998 démontrent à quel point la concurrence mondiale est vive dans le secteur de la chimie-pharmacie et combien il importe donc que les meilleures conditions soient remplies en France pour que les entreprises installées sur le territoire puissent continuer à se développer et pour que de nouvelles implantations puissent voir le jour.

Tableau VI - Insertion des jeunes dans la chimie.

Formation en alternance						
	Apprentissage	Qualification	Adaptation	Orientation	Total	% effectif
1993	106	536	637	—	1 279	0,50 %
1994	220	789	600	—	1 609	0,70 %
1995	461	1 078	794	16	2 349	1,10 %
1996	838	957	658	27	2 480	1,20 %
1997	1 022	1 039	803	25	2 889	1,45 %
1998	1 500 ⁺⁺	944 [*]	1 034 [*]	17 [*]	3 495	1,75 %

* Situation au 16 mars 1999.

⁺⁺ Enquête C2P au 15.12.1998.

La chimie géométrique de André-Marie Ampère (1775-1836) et de Marc-Antoine Gaudin (1804-1880)

Myriam Scheidecker-Chevallier* maître de conférences

Summary : *André-Marie Ampère and Marc-Antoine Gaudin's structural chemistry*

This paper deals with two uncommon attempts in early structural chemistry : A.-M. Ampère's and M.-A. Gaudin's ones which don't use the valence concept. These geometer's dreams weren't useless. First they allowed to formulate a major hypothesis on chemistry which would become later the Avogadro-Ampère law, then they generated the need to clearly distinguish the atom and molecule concepts.

Mots clés : *A.-M. Ampère, M.-A. Gaudin, chimie structurale, atome, molécule.*

Key-words : *A.-M. Ampère, M.-A. Gaudin, structural chemistry, atom, molecule.*

Penser aux formes géométriques des dernières particules, pour envisager la structure intime de la matière, est sans doute une idée fort ancienne : les polyèdres de symétrie parfaite que Platon, de façon purement spéculative, attribuait aux cinq éléments en sont la preuve manifeste. Au XVIII^e siècle, Pierre Gassendi, parmi d'autres, s'efforce, par l'observation des phénomènes de cristallisation sur le sel marin et l'alun, d'extrapoler jusqu'aux atomes, dernières particules de matière, les figures des cristaux (cubiques pour les premiers, octaédriques pour les seconds) « *qui gardent la même forme jusqu'à la limite de l'insensible* ».

Nous allons, quant à nous, présenter deux tentatives, intéressantes quoique prématurées au début du XIX^e siècle, qui mettent l'accent sur l'importance des considérations géométriques structurales en chimie.

Les polyèdres moléculaires de André-Marie Ampère

Si Ampère fit ses premières recherches en mathématiques et y acquit sa notoriété, il ne cessa jamais de s'intéresser à la chimie (figure 1). Entre 1804 et 1820, il participa aux progrès de l'électrochimie, à l'établissement de la nature des corps isolés par électrolyse, à la classification des corps simples et à ce que nous abordons ici : l'élaboration d'une théorie de la combinaison chimique [1] où il énonça une hypothèse longtemps refusée par la communauté scientifique et que nous appelons aujourd'hui « la loi d'Avogadro-Ampère ».

En mars 1813, il fait part de ses espoirs à son ami Roux : « *Mes conversations avec M. Davy m'avaient donné une impulsion des plus grandes pour la chimie. Je me suis occupé environ deux mois d'un travail dont le résultat me semblait devoir ouvrir dans cette science une nouvelle carrière et donner le moyen de prévoir a priori les rapports fixes suivant lesquels les corps se combinent, en rapportant leurs diverses combinaisons à des principes qui seraient l'expression d'une loi de la nature, dont la découverte sera peut-être,*

après ce que j'ai fait l'été passé en métaphysique, ce que j'aurai conçu de plus important dans toute ma vie... car la théorie des combinaisons chimiques... deviendra une chose aussi usuelle dans les sciences physiques que les autres théories généralement admises ».

Ampère, constatant qu'une formulation analytique des lois de la combinaison chimique est impossible, dans l'ignorance où l'on se trouve des fonctions qui représentent les forces propres aux particules de matière, va proposer une étude géométrique. Il va de soi que



Figure 1 - Ampère (1775-1836) (Musée de l'Électricité à Poleymieux, Rhône). Photo R. Basset.

* Université de Nice-Sophia-Antipolis, Centre de Recherche Histoire des idées, UPRES.A 6045 CNRS, Faculté des Lettres, Arts et Sciences humaines, 98, bd. E. Herriot, BP 209, 06204 Nice Cedex 3.
Tél. : 04.93.37.54.16. Fax : 04.93.37.54.81.
E-mail : scheidec@unice.fr

les forces sont la cause de l'architecture intime de la matière et que les caractères de symétrie de ces architectures proviennent de lois régulières dues à des forces centrales.

Ampère, tout comme Laplace et Berthollet, a une vision statique de la structure intime de la matière : « *La manière dont sont arrangées les molécules des corps est telle qu'il n'y a pas plus de mouvement dans les liquides et les gaz que dans les solides* ». Les distances entre particules dépendent de trois sortes de force : « *La pression qu'ils supportent, la répulsion entre leurs particules, produite par le calorique, et les forces attractives et répulsives propres à chacune des particules qui dépendent de leur nature et impriment des qualités diverses aux corps d'espèces différentes* ». Ces forces jouent des rôles différents dans les trois états de la matière ; à l'état solide deux forces prédominent, les forces attractives et répulsives propres aux particules et la force répulsive du calorique ; à l'état liquide, les deux forces précédentes jouent mais aussi celle de la pression atmosphérique ; à l'état gazeux, seules, deux forces agissent encore : la pression de l'atmosphère et la répulsion produite par le calorique.

Ampère va bâtir sa théorie de la combinaison chimique en se basant sur deux arguments expérimentaux indéniables ; d'une part, les formes primitives établies par Haüy (en cristallographie) à partir du clivage des cristaux, et la loi volumétrique de Gay-Lussac (1809) sur les combinaisons en phase gazeuse, d'autre part.

Selon Haüy, les cristaux macroscopiques proviennent d'un assemblage de groupes moléculaires de formes régulières. Les opérations de clivage révèlent que les formes secondaires d'une même substance cristallisable, qui sont souvent différentes, se déduisent d'un même polyèdre régulier : « *la forme primitive* ». Au moyen de décroissements sur les angles ou sur les côtés des « formes primitives », il parvient à expliquer, d'une manière assez satisfaisante, la formation des cristaux secondaires et toutes leurs modifications. Quand le cristal n'est pas clivable, il détermine, par des considérations théoriques et par le calcul, le noyau primitif et la molécule intégrante. Il n'existe

qu'un petit nombre de formes primitives : le parallélépipède, le tétraèdre régulier, l'octaèdre à faces triangulaires, le prisme hexagonal, le dodécaèdre à faces rhombes, et le dodécaèdre à plans triangulaires. Haüy tire de la sous-division des formes primitives trois polyèdres les plus simples possibles : la pyramide triangulaire, le prisme triangulaire et enfin le parallélépipède qui constituent les molécules intégrantes de tous les cristaux. Par exemple, des arrangements convenables de molécules cubiques peuvent donner lieu à des dodécaèdres ou autres polyèdres réguliers, observables lors du clivage mécanique des cristaux [2].

Des six formes primitives de la cristallographie d'Haüy, Ampère en conserve cinq : le tétraèdre, l'octaèdre, le parallélépipède, le prisme hexaèdre, le dodécaèdre rhomboïdal, qu'il nomme « forme représentative » des particules de matière. Ces polyèdres ne doivent leur stabilité qu'aux forces d'attraction et de répulsion qui s'exercent entre les « molécules-points » disposées à leurs sommets. Ainsi, en supposant que les « formes représentatives » ou « particules » de matière sont conservées à l'état gazeux, écartées certes davantage par la force répulsive du calorique, mais conservant leur identité propre, Ampère donne un premier fondement à sa théorie.

Le deuxième fondement de la théorie d'Ampère est la « loi volumétrique », que Gay-Lussac exprime ainsi : « *J'ai fait voir que les combinaisons des sub-*

stances gazeuses les unes avec les autres se font toujours dans des rapports les plus simples, et tels qu'en représentant l'un des termes par l'unité, l'autre est un ou deux, ou au plus trois. Les contractions apparentes de volume qu'éprouvent les gaz en se combinant ont aussi des rapports simples avec le volume de l'un d'entre eux ». Ampère interprète cette loi en faisant l'hypothèse que des volumes égaux de tous les gaz pris dans les mêmes conditions, contiennent le même nombre de particules. Cette hypothèse, qui a été formulée par Avogadro en 1811 [3], semble à l'époque beaucoup plus risquée que celle de l'existence des « formes représentatives », et elle ne fera pas de consensus chez les contemporains d'Ampère. Or, cette hypothèse donne une fécondité incontestable à la loi expérimentale de Gay-Lussac. En effet, nous dit Ampère : « *En la supposant admise, (cette hypothèse), il suffira de connaître les volumes à l'état de gaz d'un corps composé et de ses composants, pour savoir combien une particule du corps composé contient de particules ou de portions de particule des deux composants* ».

Ampère attribue aux gaz simples « permanents », connus à l'époque, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote la « forme représentative » polyédrique la plus simple : le tétraèdre ; pour le chlore, dont on ignore encore la nature simple, il choisit le cube. Ce qui donne, par exemple, l'encadré ci-dessous.

oxygène	+	azote	=	gaz nitreux
1/2 volume	+	1/2 volume	=	1 volume (loi de Gay-Lussac)
1/2 particule	+	1/2 particule	=	1 particule (hypothèse d'Ampère)
1/2 tétraèdre	+	1/2 tétraèdre	=	1 tétraèdre
2 molécules	+	2 molécules	=	4 molécules
O ₂	+	N ₂	=	2 NO (écriture actuelle)
ou encore :				
hydrogène	+	chlore	=	acide muriatique
1/2 volume	+	1/2 volume	=	1 volume (loi de Gay-Lussac)
1/2 particule	+	1/2 particule	=	1 particule (hypothèse d'Ampère)
1/2 tétraèdre	+	1/2 cube	=	1 octaèdre
2 molécules	+	4 molécules	=	6 molécules
H ₂	+	Cl ₂	=	2 HCl (écriture actuelle)

Pour Ampère, l'explication causale de la combinaison chimique est possible. Elle se trouve dans la possibilité de superposition de polyèdres : « *Quand des particules se réunissent en une particule unique, c'est en se plaçant de manière que les centres de gravité des particules composantes, étant au même point, les sommets de l'une se placent dans les intervalles que laissent les sommets de l'autre, et réciproquement. S'il n'en est pas ainsi, la combinaison ne peut se former et les particules seront simplement juxtaposées ou agrégées* ».

Ainsi, 1 tétraèdre + 2 octaèdres ne peuvent se combiner, il en résulte une figure bizarre. Par contre, 1 octaèdre et 2 tétraèdres peuvent parfaitement se combiner, la figure résultante étant le dodécaèdre, figure parfaitement symétrique. Et donc, si A a pour forme représentative le tétraèdre et B l'octaèdre : AB₂ (écriture actuelle) n'est pas possible, alors que A₂B l'est.

Le cas de la formation du chlorure d'ammonium (figure 2) est, pour Ampère, un cas particulièrement intéressant puisque les deux composants, l'acide muriatique et l'ammoniac, réagissent tous les deux à l'état gazeux pour former un composé solide à température ambiante. Il devient possible de valider la théorie par l'expérience :

gaz muriatique	+	gaz ammoniacal	=	sel d'ammoniac
1 volume	+	1 volume	=	composé solide
1 particule	+	1 particule	=	1 particule
1 octaèdre	+	1 cube	=	1 dodécaèdre rhomboïdal
HCl (g)	+	NH ₃ (g)	=	NH ₄ Cl (s)

Ampère s'attend, si sa théorie est exacte, à trouver pour NH₄Cl un dodécaèdre rhomboïdal, et dit-il : « *Cette forme est en effet une de celle qui appartiennent au système de cristallisation du sel ammoniac, et toutes les autres pourraient, par conséquent, y être ramenées par différents décroissements* ». Pour Ampère, le problème de la combinaison chimique est résolu, si l'on admet qu'il s'agit d'une simple composition de polyèdres. Si la composition de polyèdres aboutit à un polyèdre symétrique et régulier, la combinaison chimique a lieu, sinon les composants restent « juxtaposés » ou « mêlés » et on n'observe pas de por-

portions constantes ni dans les poids ni dans les volumes gazeux.

On peut remarquer ici que, pour Ampère, la combinaison chimique des corps est due à la « superposition » des particules et à la « juxtaposition » des molécules qui constituent ces particules ; il n'y a pas réarrangement complet de toutes les molécules en une architecture totalement différente. Or, à cette époque, la théorie dynamiste « suppose que les éléments, au moment de leur combinaison chimique, se pénètrent mutuellement », ce qui neutralise totalement leurs propriétés chimiques. A l'opposé, la théorie corpusculaire considère l'union « comme une juxtaposition des atomes, laquelle dépend d'une force qui... produit la combinaison chimique ». Ainsi, la théorie d'Ampère constitue un dépassement des caractères propres aux théories dynamistes et atomistes.

D'autre part, la chimie d'Ampère, tentative de chimie structurale avant l'heure, a le mérite d'introduire des règles de combinaison chimique qui présupposent l'existence d'édifices stables (nous dirions de molécules), à une époque où l'actuelle distinction atomes/molécules n'est pas encore faite. La nouveauté conceptuelle d'Ampère, pour l'époque, nous apparaît ainsi avec plus de force. Il fait nettement la distinction

entre « forces physiques » qui ne détruisent pas les particules et « forces chimiques » qui les détruisent [4].

Ampère s'efforce de donner une interprétation géométrique de la combinaison chimique, à une époque où les autres chimistes n'envisagent pas du tout le problème de cette façon. En effet, Berthollet, dans la poursuite du rêve newtonien, cherche dans l'équilibre de toutes les forces en présence à traiter, l'affinité chimique comme un problème de mécanique. Dalton, ayant défini les « atomes chimiques » différents d'un corps simple à l'autre et tous identiques pour une même substance, envisage la réaction chimique comme une simple

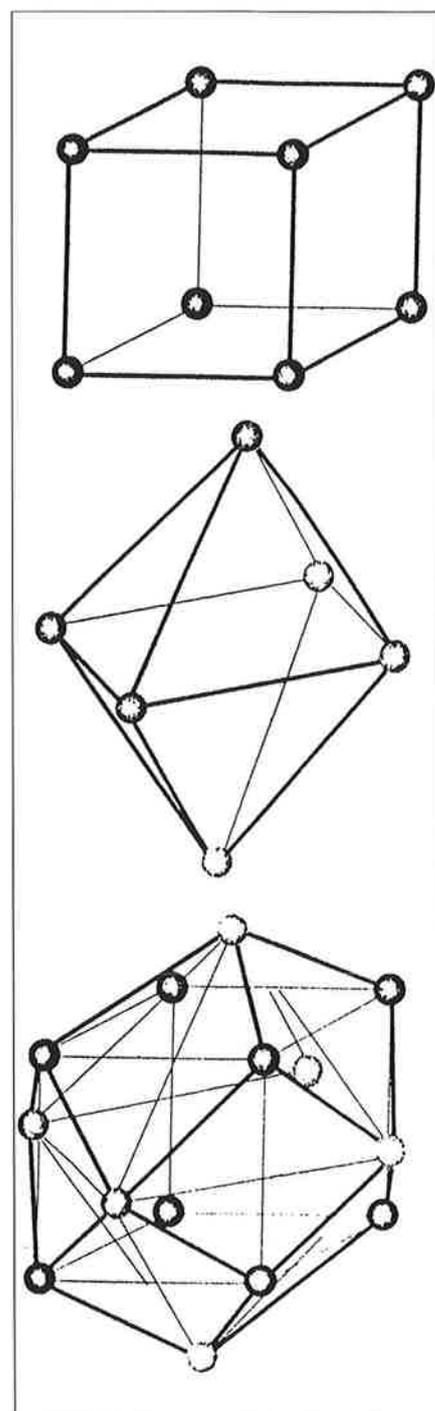


Figure 2 - Pour Ampère, la combinaison d'un cube (NH₃) et d'un octaèdre (HCl) donne un dodécaèdre (sel d'ammonium). (Pour la Science, sept. 92, n° 179, p. 9).

juxtaposition d'atomes, sans aborder le pourquoi de la réactivité chimique. Quant à Berzelius, s'appuyant sur les résultats de H. Davy sur l'électrolyse, il attribue aux atomes daltoniens des charges électriques, soit positives soit négatives, et explique la réactivité par une attraction électrostatique entre atomes.

Les architectures atomiques de Marc-Antoine Gaudin

Gaudin, qui est loin d'avoir eu la notoriété scientifique d'Ampère, est sans doute venu à Paris en 1827, afin de terminer des études commencées à Nantes. De 1835 à 1864, il exerça la fonction de calculateur, au bureau des Longitudes à Paris, mais il ne réussit pas à obtenir un poste de professeur afin de pouvoir disposer d'un laboratoire de recherche. Il effectua des travaux intéressants au microscope, à haute température, et découvrit l'activité optique du quartz qui servit aux études de Biot. Il fabriqua, entre autres, des rubis artificiels, et se distingua par l'invention d'une pompe pneumatique et divers perfectionnements techniques en photographie. C'est en participant à un cours d'Ampère professé au Collège de France, en 1827, que Gaudin s'intéressa à la structure de la matière ; il fit d'ailleurs de ce thème le but de tous ses travaux de recherche sans réussir à vraiment convaincre les chimistes de l'intérêt de ceux-ci [5].

Depuis les spéculations d'Ampère de 1814, plusieurs faits ont été découverts qui orientent, de plus en plus, les chimistes vers des considérations structurales : 1) **l'isomorphisme** qui montre que « *le nombre et l'arrangement des éléments d'un système moléculaire sont indépendants de la nature de ces éléments* ». 2) **l'isomérisation** où : « *un nombre déterminé d'atomes se groupent de différentes manières de façon que les corps possédant une composition chimique identique jouissent de propriétés physiques ou chimiques différentes* ». 3) **le polymorphisme ou allotropie**, sorte : « *d'isomérisation considérée chez les corps simples* ».

Gaudin n'a qu'un seul projet : sans doute fasciné par la beauté formelle des constructions polyédriques d'Ampère, il veut aller plus loin que lui et mieux connaître « *l'architecture du monde des atomes* » [6]. Avant de suivre le cours d'Ampère, il s'est d'ailleurs intéressé à la vraie nature du calorique ; on remarque, dans ce premier travail, qu'il est réceptif à la théorie vibratoire de la chaleur ; or, cette théorie suggère de s'intéresser au nombre et à l'arrangement des atomes dans les molécules. Ainsi, il

trouve un principe directeur : l'équilibre mécanique le plus parfait possible entre tous les atomes sans que soit conservée, dans le composé, la géométrie initiale des composants qui l'ont formé. Tout comme Ampère, Gaudin cherche une raison physique à la combinaison chimique qui n'est pas une juxtaposition de particules ou une simple soudure d'atomes. Pour Ampère, nous l'avons vu, c'est une construction géométrique de polyèdres donnant naissance à un polyèdre composé symétrique, Gaudin y voit, de son côté, une : « *question de mécanique et d'équilibre... et jamais rien ne se passe d'un côté d'une molécule sans se produire exactement de l'autre côté, de la même manière, ce qui est l'inverse d'une soudure* ». Selon lui, il y a combinaison quand les molécules se pénètrent, c'est-à-dire quand leurs atomes se mêlent pour former de nouvelles molécules.

Pour s'éclairer sur la structure des corps, Gaudin se base, tout comme Ampère, d'une part sur les lois expérimentales de la chimie, dont la loi de Gay-Lussac associée à l'hypothèse d'Avogadro-Ampère, et sur la cristallographie d'autre part. A la différence d'Ampère, pour Gaudin, le réarrangement des atomes lors de la combinaison chimique est totale et n'est soumis à aucune contrainte, si ce n'est la seule loi de symétrie maximale du produit final, alors que, pour Ampère, la symétrie des corps réagissants est conservée, pour l'obtention d'une symétrie finale qui en dépend. Gaudin conserve ce principe de symétrie maximum pour la suite de tous ses travaux.

Sa façon de raisonner comporte plusieurs étapes :

1) La première étape, absolument incontournable, est de connaître le nombre exact des atomes dans les molécules : « *Le nombre des atomes composant une molécule est un nombre absolu ; par conséquent, sous ce rapport, leur fixité est immuable* » ; alors que nombre de chimistes pensent que ces lois ne donnent que les nombres relatifs d'atomes dans une formule, Gaudin considère qu'il est possible de connaître le nombre absolu de ces atomes. Ceci l'oblige, plus tôt et mieux que tout autre chercheur de son époque, à donner une définition claire et univoque des termes « atome » et « molé-

cule » : « *Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots atome et molécule, et cela avec d'autant plus de raison que, si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction. Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera un groupe isolé d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque. Afin d'écarter les périphrases, et au lieu de dire : une molécule composée d'un, de deux, de trois, de quatre, de cinq, de plusieurs atomes, etc., nous ferons suivre le substantif molécule de l'adjectif monoatomique, diatomique, triatomique, tétraatomique, pentaatomique, polyatomique, etc.* ».

2) Pour les molécules des gaz simples usuels, il envisage des molécules diatomiques (O_2 , H_2 , N_2 , Cl_2), contrairement à Ampère qui conjecturait, nous l'avons vu, des formes tétraédriques. Son principe de symétrie maximum lui fait envisager pour les molécules : 1A,2B la ligne droite B-A-B, pour 3A, le triangle équilatéral, pour 1A,3B le triangle équilatéral centré, pour 1A,4B le tétraèdre centré et ainsi de suite... Il considère, pour des raisons de symétrie évidente, que l'alignement de trois atomes B-A-B est un modèle utilisable pour construire des molécules beaucoup plus compliquées : « *La disposition en ligne droite des trois atomes d'un corps binaire porte en elle-même un enseignement profond, car elle est le résumé parfait de toutes les autres molécules, en ce qu'elle se réduit à un centre, à un axe et à des atomes équilibrés et ordonnés par rapport à ce centre et à cet axe. Il y a mieux : toutes les molécules sans exception, sont construites avec ces éléments à 3 atomes, pris dans un sens vertical parallèle à l'axe principal des molécules, dans un sens horizontal perpendiculaire à cet axe, et dans une direction inclinée de 45 degrés sur cet axe* ». Toutes les molécules sont construites sur ce modèle. Lorsqu'il connaît sans ambiguïté la formule d'un composé, par exemple : Fe_3O_4 , il considère cette formule de façon réaliste, c'est-à-dire composée réellement de 3 atomes de fer et de 4 atomes d'oxygène et il cherche comment les arranger

de la façon la plus symétrique possible. Il trouve qu'en formant un octaèdre, avec les 4 oxygènes aux 4 sommets du plan carré, 1 atome de fer au centre de ce carré et les deux autres alignés à égales distances de celui-ci sur la perpendiculaire au plan carré, il obtient la figure la plus symétrique possible, avec des alignements de 3 atomes : O-Fe-O, perpendiculaires ou à 45°. Pour les molécules plus complexes, l'élément principal de la structure est une chaîne linéaire de 3, 5, 7 atomes. La molécule comporte toujours un axe central consistant en la chaîne généralement la plus longue, entourée symétriquement par d'autres rangées atomiques parallèles à cet axe. La rangée axiale est en fait la plus longue ; si l'on effectue une section perpendiculaire à cet axe et passant par le centre on obtient un polygone régulier de 3, 4, ou 6 côtés. Dans les molécules encore plus complexes, les rangées entourant l'axe principal peuvent servir d'axes secondaires pour d'autres rangées atomiques.

3) Une fois la molécule construite, Gaudin imagine la construction du cristal : « *Les molécules se groupent entre elles pour former des cristaux comme les files d'atomes pour former les molécules ; c'est-à-dire que les axes de ces molécules se placent toujours parallèlement entre eux...* ». Ainsi, dans la genèse des cristaux, Gaudin imagine que les molécules se juxtaposent de façon compacte comme s'empilent les briques d'une construction architecturale. Mais, la forme des cristaux ne reflète pas nécessairement la forme même de la molécule : « *Désormais, les clivages rhomboédriques ne peuvent plus signifier que la molécule est elle-même rhomboédrique* ». Dans le cas, par exemple, des molécules à section carrée : « *Les molécules peuvent se grouper côte à côte ou pointe à pointe. Dans le premier cas, le cristal sera forcément carré et dans le second, il sera rhomboïdal et circonscrit dans certaines limites d'angle* ». Mais les cristaux et les molécules ont toujours les mêmes axes de symétrie.

4) La dernière étape consiste à comparer les formes des cristaux obtenus au laboratoire à la forme des cristaux déduite théoriquement lors des précédentes étapes. Si les formes théoriques et expérimentales ne sont pas concordantes, Gaudin modifie l'arrangement

des atomes dans le polyèdre moléculaire initialement envisagé jusqu'à ce que l'accord soit parfait. Lorsqu'une formule admise à l'époque ne lui permet pas de construire une architecture symétrique conforme aux formes cristallines, il n'hésite pas à changer la formule comme pour la silice dont il corrige, à juste titre, les formules : SiO_2 , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$..., ce que ne faisait pas Ampère.

Cette méthode, somme toute très simple, permet à Gaudin de construire des molécules assez complexes tant en chimie minérale qu'en chimie organique : le benzène est représenté par 12 atomes dans le même plan formant deux hexagones entrelacés ; l'alcool, l'aldéhyde, le phénol sont construits avec des unités à trois atomes H-C-H, H-O-H, C-O-C ; il construit l'acide stéarique ($\text{C}_{68}\text{H}_{136}\text{O}_7$) en partant d'un hexagone centré à 7 atomes d'oxygène ; la strychnine ($\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$).

En 1869, il explique la différence entre le sucre de canne (figure 3) et le sucre de fruit par une différence dans l'arrangement des atomes. Il compare ces deux formes avec celles de l'épidote et du grenat dans le monde minéral. Il explique l'isomérisation des acides tartriques en construisant les deux formes symétriques possibles, selon sa théorie. Mais son erreur principale est de se désintéresser totalement de la réactivité chimique : « *dans nos arrangements les aptitudes moléculaires ne compteront pour rien* ».

Le principe de symétrie maximale qui sous-tend sa méthode est bien trop simple et trop rigide. Ainsi, il passera à côté des nouveaux concepts mis en place par les théoriciens de la chimie organique de son époque (la théorie des types de J.-B. Dumas et celle des noyaux de A. Laurent). Par la suite, il ratera la notion « d'atomicité » qui deviendra « la valence » d'un élément, concept indispensable à la future chimie structurale [7].

C'est que Gaudin a avant tout un tempérament d'esthète et s'il veut : « *[...] approfondir la constitution même des molécules, qui sont l'essence même des corps* », c'est que : « *l'architecture du monde des atomes, qui est d'une simplicité sans pareille [...] nous révélera une harmonie que nous faisons pressentir la perfection inouïe des cristaux qui en dérive* ».

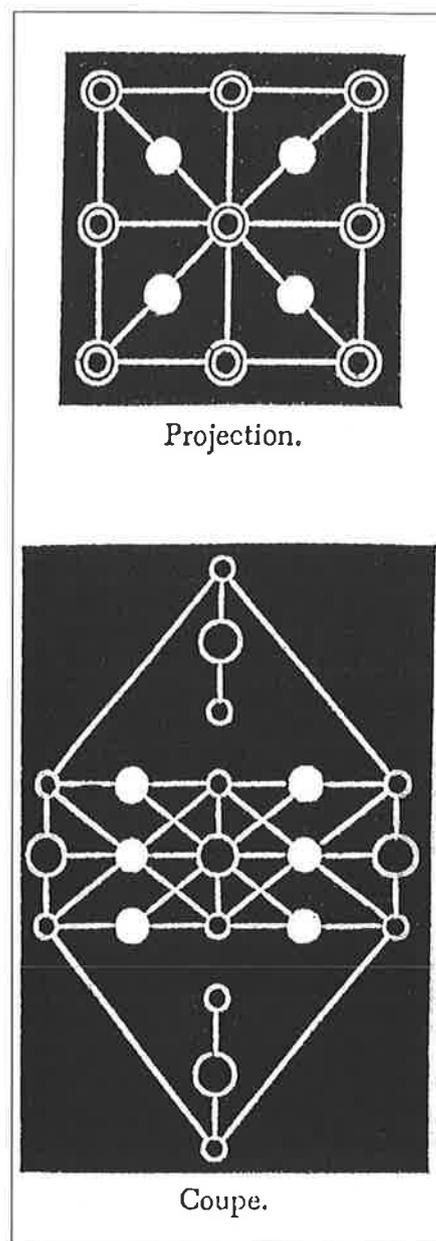


Figure 3 - Modèle de Gaudin pour la molécule de la canne à sucre (L'Architecture du monde des atomes, Gauthier-Villars, Paris, 1873, p. 87 et 88).

Conclusion

La chimie géométrique d'Ampère a eu le mérite d'envisager des édifices stables : « les formes représentatives des particules » qui ne sont pas détruites par les forces physiques lors des changements d'état et qui préfigurent le concept de « molécule » de la chimie actuelle. Il a contribué à renforcer l'idée qu'une « molécule » donnée renferme un nombre déterminé « d'atomes » et que l'on peut en connaître le nombre par les lois expérimentales de la chimie et ce, bien avant les avancées spectaculaires de la chimie organique.

Gaudin a été plus loin qu'Ampère dans la définition claire et univoque de l'atome et de la molécule et ce, dès 1833, c'est-à-dire très en avance sur la communauté scientifique de son époque. Il a, quant à lui, grandement profité des résultats de la chimie organique (l'isomorphisme, l'isomérisie, l'allotropie) qui orientaient obligatoirement les chimistes vers des considérations structurales en relation avec la cristallographie. Mais, par la suite, Gaudin aura en quelque sorte les défauts de ses qualités scientifiques, il fera preuve de rigidité, refusant d'accepter le concept de valence et semblant ignorer les développements de la stéréochimie après 1860. Aussi, manquant de souplesse, sa théorie n'évoluera guère ; si elle fut génératrice d'idées nouvelles en 1831, elle finira en 1873 par devenir obsolète. Toutefois, van't Hoff appréciera la contribution de Gaudin pour la connaissance des positions relatives des atomes dans les molécules et Le Bel, en 1860, utilisera ses principes pour déterminer les conditions d'équilibre des atomes dans les composés carbonés. Plus tardivement, M. Delépine et G. Urbain reconnaîtront ses mérites [8].

Quoi qu'il en soit, ces rêves de géomètres n'ont pas été inutiles : ils nous montrent en particulier, qu'en science, les idées prématurées sont souvent accompagnées d'avancées non négligeables dans des domaines tout à fait imprévus. L'hypothèse d'Avogadro-Ampère envisagée pour construire des « molécules » erronées aura, comme on le sait, un avenir des plus prometteurs. La définition univoque et parfaitement claire des concepts d'atome et de molécule de Gaudin, mise au service de la construction d'architectures atomiques,



Maison Ampère, Musée de l'Électricité à Poleymieux (Rhône).

le plus souvent fausses, a néanmoins fait faire un pas important à la chimie de son époque.

Références

- [1] A.-M. Ampère, Lettre de M. Ampère à M. le Comte de Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition relative des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées, *Annales de Chimie*, **1814**, 90, p. 43-86.
- [2] R.-J. Haüy, *Exposition abrégée de la théorie sur la structure des cristaux*, Paris, Ed. les directeurs de l'Imprimerie du Cercle Social, **1792**, p. 3-52.
- [3] A. Avogadro, Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons, *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle*, **1811**, 73, p. 58-76.
- [4] M. Scheidecker-Chevallier, L'hypothèse d'Avogadro (1811) et d'Ampère (1814) : La distinction atome/molécule et la théorie de la combinaison chimique, *Revue d'histoire des sciences*, **1997**, 50/1-2, p. 159-194.
- [5] T.-M. Cole, Early atomic speculations of A. M. Gaudin. Avogadro's hypothesis and the periodic system, *Isis*, **1975**, 66, n° 233, p. 334-360 ; J.-W. Miller, M. A. Gaudin and early nineteenth century stereochemistry *ACS Symposium series*, **1975**, 12, p. 1-17 ; M. Goupil, Un saintonnais méconnu, précurseur oublié de l'atomisme moderne : M.-A. Gaudin, 1804-1880, *Congrès des Sociétés Savantes*, **1986**, p. 47-56.
- [6] M.-A. Gaudin, *L'Architecture du monde des atomes*, Paris Gauthier-Villars, **1873**.
- [7] M. Scheidecker-Chevallier, Impact des idées d'Ampère en chimie sur J.-B. Dumas et M.-A. Gaudin, *Science et Technique en perspective*, **1997**, IIe série, 1, fas. 2, p. 283-307.
- [8] M.-M. Delepine, Une étape de la notion d'atomes et de molécules : Gaudin, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1935**, 2, p. 1-15 ; G. Urbain, A propos de la conférence de M. Delepine relative à l'œuvre de Gaudin, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1935**, 2, p. 16-17.

SANOFI CHIMIE

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

A tous nos adhérents ou lecteurs

Nous vous rappelons que nous attendons des **brèves scientifiques** recueillies dans vos lectures afin d'en faire profiter la communauté de nos lecteurs :

- 10 à 15 lignes de résumés,
 - la référence de l'article de base,
 - une ou des formules si nécessaire
 - votre signature,
- à adresser par e-mail à sfc@sfc.fr (à l'attention de *L'Act. Chim.*).

Chimie francophone

Le programme d'aide à l'interprétation simultanée

Le dispositif de soutien à la traduction simultanée mis en place par la délégation générale à la langue française a pour objectif de renforcer la présence du français et du plurilinguisme dans les manifestations et colloques internationaux qui se déroulent en France.

Il concerne les manifestations qui se tiennent en France, quel que soit le secteur d'activités, que les organisateurs soient français ou étrangers, publics ou privés.

Modalités

Les demandes sont soumises à l'avis d'un expert puis examinées par une commission présidée par le délégué général à la langue française et composée de représentants des ministères chargés des affaires étrangères, de l'enseignement supérieur et de la recherche, de l'économie, de l'agriculture, des affaires sociales et de la santé, et de personnalités qualifiées.

Les critères d'évaluation sont : la qualité du colloque ou de la manifestation, son caractère international, l'intérêt du thème, et son impact sur le rayonnement de la France, le nombre des participants attendus, le nombre d'intervenants s'exprimant en français, l'importance de la couverture médiatique de la manifestation, l'engagement à publier les actes.

Les domaines des sciences mathématiques, des sciences de la vie, des sciences de la nature, de l'économie et les domaines où le français est porteur de concepts spécifiques tels que le droit, le développement et le secteur social, seront privilégiés.

L'aide est accordée pour le règlement des dépenses liées à l'interprétation à l'exclusion des frais de voyage et de séjour des interprètes.

Le montant de l'aide ne peut excéder 50 % du coût de l'interprétation.

Procédure

Les demandes sont à adresser au moins six mois avant la tenue du colloque à : La délégation générale à la langue française, 1, rue de la Manutention, 75116 Paris.

Elles doivent être accompagnées des documents suivants :

- Documents concernant l'organisme demandeur : statuts de l'organisme, liste des membres du conseil d'administration (nom, fonction), budget de l'organisme pour l'année en cours.
- Documents concernant le colloque : lieu, durée de la manifestation, programme détaillé de la manifestation, comité scientifique et comité d'organisation, budget général de la manifestation en dépenses et en recettes (en précisant les financements sollicités), montant des droits d'inscription, devis détaillé de l'interprétation, références des interprètes intervenants, tous documents permettant d'évaluer le colloque au regard des critères énoncés, indications sur les conditions dans lesquelles sont remplies les obligations prévues par l'article 6 de la loi du 4 août 1994 relative à l'emploi de la langue française.

Recherche

Nouvelles de l'IUPAC

Pour mettre en route le nouveau fonctionnement de l'IUPAC, son bureau a désigné un comité d'évaluation (evaluation committee) :

Composition and Terms of Office

- There shall be an Evaluation Committee composed of five members of the Bureau.
- The President, in consultation with the Executive Committee, shall appoint the members and designate one of them as chairman.
- The period of service of the members shall be two years.
- The Executive Director shall act as Secretary for the Committee.

Terms of Reference

- To determine the appropriate criteria for retrospective evaluation of each project.
- To evaluate all projects for conformance to plan.
- To evaluate the impact of projects on the relevant chemical community.
- To report to the Bureau, in writing, annually on the results of the evaluations done.
- To inform, after discussion in the Bureau, the National Adhering Organizations of the completed evaluations.

Le professeur Camille-Georges Wermuth (université de Strasbourg) a été nommé membre de ce comité. Nous lui adressons nos félicitations.

Comment soumettre un projet à l'IUPAC

Comme nous l'avons annoncé dans *L'Actualité Chimique* de février 1999 (p. 48-50), l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a entrepris une réforme de son fonctionnement.

Dans cette période de transition (1999-2001), les chimistes qui désirent faire connaître des projets, pouvant être débattus à l'échelle de la concertation internationale, doivent les faire connaître au moyen d'une procédure spéciale dont le formulaire peut être rempli sur le site web de l'IUPAC :

- <http://www.iupac.org> ou doit être demandée au secrétariat de l'IUPAC : E-mail : secretariat@iupac.org
PO Box 13757, Research Triangle Park, NC, 27709-3757, États-Unis. Fax : +1 (919) 485 8706.

Des « tambours » électroniques au séquençage de l'ADN

« Bienvenue en nanomonde »

Amplificateurs moléculaires, molécules en rotation, exploration et manipulation des microenvironnements, séquençages de l'ADN, tests immunologiques : quel physicien n'a pas rêvé un jour d'observer et de manipuler la matière atome par atome ou molécule par molécule, quand les méthodes conventionnelles analysent des milliards de milliards de molécules simultanément ? Dans un dossier publié dans l'hebdomadaire spécialisé *Science*, deux chercheurs du CNRS font le point, en collaboration avec des experts étrangers, sur 10 ans de recherches en nanosciences (12 mars 1999). A travers la microscopie à effet tunnel, pour Christian Joachim, chercheur au Centre d'élaboration des matériaux et d'études structurales de Toulouse. Et sous le regard de la microscopie optique pour Michel Orrit, chercheur au Centre de physique moléculaire et hertzienne de Talence.

En 1952, Erwin Schrödinger, prix Nobel de physique, pensait qu'aucune expérience ne pouvait être tentée sur un électron unique, un atome ou même une seule molécule. Huit ans plus tard, Richard Feynman, également prix Nobel de physique, est déjà persuadé du contraire. Dans la revue *Engineering and Science* (Caltech, 1960), le physicien explique alors qu'il n'existe pour lui aucune limite physique dans la nature à la manipulation d'atomes un par un. Dès 1974, les Américains Arieh Aviram (laboratoires d'IBM) et Mark Ratner (université de Northwestern), proposent alors d'utiliser une seule molécule avec le moins d'atomes possible pour réaliser des dispositifs électroniques. Ils exposent le principe d'un redresseur de courant électrique n'utilisant qu'une seule molécule.

Au début des années 80, la microscopie à effet tunnel (STM) et, un peu plus tard, la microscopie à force atomique (AFM), inventées par les laboratoires d'IBM, ouvrent l'accès des mesures sur un atome ou une molécule. Une sonde, la pointe ultrafine des instruments, est utilisée pour explorer la surface de l'objet par des interactions de très courtes portées et imager avec une résolution atomique et un positionnement à la surface de l'ordre de 0,1 nm. Elle caresse, balaie la structure de l'invisible matière et plonge ainsi les chercheurs dans l'intimité des molécules uniques, des atomes et des liaisons.

Dès lors, les découvertes se succèdent. Dès 1989, ces nouvelles microscopies de contact permettent de manipuler des atomes à l'unité et trois ans plus tard, des petites molécules diatomiques à très basses températures. Les mécanismes de transfert et de transport des électrons à travers une seule molécule sont de mieux en mieux compris. En 1993, Donald Eigler réalise la première nanoexpérience en assemblant en un « tambour électronique » 48 atomes de fer disposés un à un sur une surface de cuivre de 14 nm de diamètre. En 1995, Christian Joachim réalise avec Jim Gimzewski des laboratoires de recherche de la société IBM à Zurich, en Suisse, la première connexion électrique sur une seule molécule, puis, en 1996, la première manipulation à température ambiante de molécules polyatomiques à l'unité. La même année, Jim Gimzewski met au point le premier boulier moléculaire et, Donald Eigler, le premier contact électrique sur un seul atome. En 1997, la même équipe franco-suisse observe le premier amplificateur électromécanique à une seule molécule. Il s'agit du plus petit amplificateur connu à ce jour. La partie active, la molécule de carbone 60, ne mesure que 0,7 nm de diamètre. Il fonctionne à température ambiante et présente un gain en tension de l'ordre de 5. Deux chercheurs hollandais et américains, dont le prix Nobel de chimie 1996, poursuivent le travail et réalisent le premier transistor électronique unimoléculaire avec un nanotube de carbone.

Au printemps 1998 encore, les mêmes chercheurs français et suisses libèrent la rotation d'une seule et même molécule. Ils ouvrent ainsi la voie à la conception de roues moléculaires qui entreraient à terme dans la conception de moteurs moléculaires artificiels dont les dimensions seraient de l'ordre du nanomètre (*L'Act. Chim.*, août-sept. 1998, p. 87). De telles machines pourraient permettre d'explorer les frontières de la thermodynamique et augmenter le rendement des machines à notre échelle.

Parallèlement, la microscopie optique à sonde locale emboîte le pas des nanosciences et permet d'isoler des molécules uniques. Dès 1990, une équipe de Los Alamos détecte, via la fluorescence, des molécules uniques en solution liquide. La même année, Michel Orrit et Jacky Bernard du Centre de physique moléculaire optique et hertzienne de Talence détectent ces mêmes molécules dans des solides à très basses températures. Trois ans plus tard, c'est au tour de l'équipe américaine de Bell Labs de détecter ces molécules uniques dans un polymère à température ambiante, par microscopie optique en champ proche. Dès 1994, l'utilisation de la microscopie optique confocale ouvre la voie à de nouvelles applications biologiques. Par exemple, le séquençage d'une seule molécule d'ADN ou des tests immunologiques. Elle recueille la lumière en provenance d'un point unique de l'échantillon, pour une meilleure résolution spatiale des images. Enfin, très récemment, en novembre 1998, Michel Orrit et trois chercheurs créaient une source déclenchée de photons uniques, en commandant l'excitation d'une seule molécule et donc l'émission spontanée d'un photon (*Compt. R. Acad. Sci.*, 2 nov. 1998).

A l'inverse des autres techniques d'analyse, la microscopie optique sonde la matière à « distance » et invite le chercheur à pénétrer de façon très sensible, tout en douceur, à l'intérieur d'un matériau donné, mais au prix d'une perte de résolution spatiale. Ici, on ne visualise pas la matière. On détecte et on analyse la lumière émise par les molécules après irradiation par un faisceau laser et élimination des photons d'excitation. Reste au spécialiste à comparer les signaux de fluorescence émis à différents instants, pour détecter les déformations

des molécules non isolées, leur structure, leur comportement, les interactions avec l'environnement. Mais plus encore, la structure des groupes fonctionnels, des atomes, des ions ou des charges électrostatiques en place dans des structures cristallines, des polymères, certains liquides ou encore des protéines. Les experts observent ainsi « de près » le repliement d'une protéine, les interactions entre différents enzymes, entre enzymes de familles différentes, ou la dynamique des membranes. « On peut aussi espérer isoler une sonde moléculaire dans une protéine unique. Par exemple, un canal membranaire, pour étudier son fonctionnement en temps réel, identifier le photorécepteur ou suivre le repliement de la protéine pendant sa synthèse, explique Michel Orrit. Mais on peut aussi envisager d'accélérer de la journée à la minute la détection d'espèces rares requises pour le séquençage de l'ADN ou les tests immunologiques ». L'isolation optique permet de supprimer l'étape lente et fastidieuse de la multiplication des molécules avant détection.

« La molécule devient un véritable appareil de mesure capable de sonder un environnement, de réaliser une mesure physique, une réaction chimique et d'en communiquer le résultat, se réjouit Christian Joachim. On devrait bientôt voir ces molécules réaliser des nanocomposants mécanique, optique ou électronique et pourquoi pas magnétique pour de futurs nanomachines. L'aventure technologique de ces nanomachines, passionnante mais difficile, ne fait que commencer ».

• **Contacts : Christian Joachim, CNRS - Département des sciences chimiques, Cemes, Toulouse. Tél. : 05.62.25.78.35.**
 E-mail : joachim@cemes.fr
 • **Michel Orrit, CNRS - Département des sciences physiques et mathématiques, CPMOH, Bordeaux. Tél. : 05.56.84.62.09.**
 E-mail : orrit@yak.cpmoh.u-bordeaux.fr

La chimie des fards dans l'Égypte pharaonique

Témoignages de la vie quotidienne de l'époque, les très nombreux objets découverts dans les tombes égyptiennes de l'antiquité continuent de révéler leurs secrets. Certains de ces sites archéologiques contenaient de véritables coffrets de maquillage, avec miroirs, épingles à cheveux et récipients comprenant encore parfois des produits cosmétiques. Ces produits de maquillage, blanc, vert, gris ou noir, étaient essentiellement formulés avec des composés de plomb. *CNRS info* n° 371 signale qu'une équipe associant le Laboratoire de recherche des Musées de France (CNRS - ministère de la Culture et de la Communication) et L'Oréal Recherche, en collaboration avec l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble, vient d'étudier 49 flacons conservés par le département des Antiquités égyptiennes du musée du Louvre. Elle a montré que deux composés, la laurionite $PbOHCl$ et la phosgénite $Pb_2Cl_2CO_3$, ne pouvaient qu'avoir été préparés par voie aqueuse ; les fines poudres blanches ainsi obtenues étaient ajoutées aux formulations des produits de maquillage. Les procédés de synthèse de ces deux composés ont été décrits par des auteurs gréco-romains au I^{er} siècle après J.-C. Ils servaient alors, en particulier, à soigner les maladies des yeux et de la peau et à laver les cheveux. Par ailleurs, différentes quantités de matière grasse étaient ajoutées aux poudres pour leur conférer des textures variables qui trouvent leurs équivalents dans les poudres libres, les fards à paupières et les crayons khôl d'aujourd'hui. Ce travail met en évidence que les hommes et les femmes ont élaboré depuis la plus haute antiquité des préparations variées pour notamment s'embellir et se protéger de l'environnement.

Le prix Paul Bunge 2000

Notre consœur allemande, la GDCh, lance un appel international pour la soumission de candidatures au prix Paul Bunge 2000 de la Hans R. Jenemann Foundation, fondation qui est administrée par la Société Chimique allemande et la Bunsen Société allemande de chimie physique.

Ce prix, dont le montant est de 10 000 DM, récompensera une publication marquante, en allemand, anglais ou français, dans tous les domaines de l'histoire de l'instrumentation scientifique.

Date limite de soumission du dossier (comprenant un curriculum vitae et la liste des publications de l'auteur) : 30 septembre 1999.

• **GDCh, Public Relations Department, PO Box 900440, D-6044 Frankfurt/Main. Tél. : +49 (69) 7917 325. Fax : +49 (69) 7917 322.**

E-mail : pr@gdch.de

Un rapport sur la matière condensée et la physique des matériaux

Le Prof. F. Bertin, attaché pour la science et la technologie à l'Ambassade de France à Washington, nous informe de la parution prochaine d'un rapport de conjoncture établi par le National Research Council et intitulé « Condensed-matter and materials physics : basic research for tomorrow's technology ».

Ce rapport, édité par National Academy Press, Washington DC, 1999, sera disponible sur le site Web <http://www.nap.edu>

Nouveauté relevée dans la littérature

Une étude démontre que des dispositifs purement électrochimiques fondés sur l'emploi d'ultramicroélectrodes peuvent reproduire les cinq étapes fondamentales de la transmission d'une information par une synapse. Ces dispositifs peuvent être doués de propriétés logiques du type booléen « et » ou « ou » grâce à une utilisation pertinente des lois fondamentales de l'électrochimie.

• **C. Amatore, L. Thouin, J.S. Warkocz, *Chem. Eur. J.*, 1999, 5, p. 456-465.**

Revue

BULLETIN DE L'UDP

Sommaire du n° 814 (mai 1999)

- Les phénomènes « paranormaux »... au secours de la culture scientifique, par Henri Broch.
- Mécanique des fluides et expérimentation, par Luc Petit, Nathalie Fraysse.
- Validation à petite échelle d'un envi-

ronnement d'apprentissage par découverte, par J.L. Sierra Fernandez, J.F. Perales Palacios.

- Les dérives de la dérivée, par Jean-Paul Roux.
- Étude expérimentale de l'action d'un filtre passe-bande sur un signal périodique non sinusoïdal, par Maurice Dourlent.
- Température ou chaleur ?, par Jean Jandaly.

• Expériences illustrant la notion d'équilibre de solubilité appliquées au cas de PbI_2 , par Michel Ficheux, Jean-Paul Sauvage.

- Prix Nobel de médecine physiologie 1998, par Alfred Mathis.
- La force de Laplace en seconde, par Jacques Chargé.
- Mesure d'une résistance dynamique.
- Congrès de l'Association for Science Education (ASE).

Livres

DESCRIPTION ORBITAIRE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES SOLIDES 1 - DE LA MOLÉCULE AUX COMPOSÉS 1D

Christophe Iung, Enric Canadell
Ediscience International

Chacun reconnaît maintenant que la théorie des orbitales moléculaires est un outil essentiel des chimistes lors de l'étude de la structure et de la réactivité d'une molécule. Ces raisonnements orbitaux sont utilisés par tous les chimistes quelle que soit leur spécialité. De ce fait, la théorie des orbitales moléculaires est maintenant enseignée en DEUG et appliquée à la réactivité en maîtrise dans toutes les universités françaises. Il est, hélas, plus rare que ce superbe outil soit utilisé afin de relier les propriétés physiques d'un solide périodique à sa structure cristalline via l'analyse de sa structure électronique. Or, des travaux de recherche initiés par R. Hoffmann, J.K. Burdett et M.-H. Whango ont montré ces 15 dernières années combien cette approche théorique pouvait être performante et surtout facile à utiliser.

Dans ce cadre, j'ai particulièrement plaisir à recommander l'ouvrage récemment publié en français par Christophe Iung et Enric Canadell. Ce livre a l'ambition de montrer comment l'analyse en termes d'interactions orbitales de la fonction d'onde décrivant un électron dans un solide périodique permet de relier la structure d'un cristal à ses propriétés physiques et en particulier ses propriétés

de conduction. Il est important de se rappeler que cette approche simple à comprendre et à appliquer, tant par un théoricien que par un expérimentateur physicien ou chimiste, a permis de comprendre voire de prédire les propriétés physiques de nombreux matériaux complexes. Il est donc maintenant particulièrement important que ces récentes découvertes soient présentées dans un ouvrage pédagogique ayant pour vocation d'apprendre au lecteur de nouveaux concepts et de les appliquer sur des systèmes réels. Telle est l'ambition de l'ouvrage de MM. Iung et Canadell.

Cet ouvrage d'introduction est subdivisé en 8 chapitres. Puisqu'il s'adresse tout autant à un public de chimistes que de physiciens, les deux premiers chapitres permettent de rappeler quelques notions de base nécessaires par la suite. Ainsi, dans un premier chapitre principalement destiné aux chimistes, il est présenté la théorie de l'électron libre ainsi que les principales caractéristiques des métaux, semi-métaux, semi-conducteurs et isolants. Dans un second chapitre, au contraire destiné aux physiciens soucieux de combler quelques lacunes en chimie, l'intérêt de la théorie des orbitales moléculaires couplée à la théorie des groupes ponctuels y est rappelé et illustré sur des exemples classiques et utiles pour la suite de l'ouvrage. Ce chapitre relatif à la molécule isolée est tout à fait essentiel pour la suite de l'ouvrage consacré à la détermination de la structure électronique des composés périodiques 1D, c'est-à-dire la détermination de leur diagramme de bandes, de la position du niveau de Fermi au sein de ce

diagramme, de l'interprétation de leurs propriétés de conduction et de la détermination de la nature des éventuelles distorsions structurales que le composé est susceptible de subir à basse température.

Le chapitre 3 définit la notion d'orbitales de Bloch, d'orbitales cristallines et décrit la construction du diagramme de bandes du système modèle H_n régulier ou dimérisé. Ainsi, toutes les notions indispensables à l'étude d'un matériau périodique y sont présentées et illustrées. Le chapitre 4 fournit une interprétation en terme d'instabilité vis-à-vis d'une onde de densité de charge des distorsions de Peierls, distorsions responsables de transition métal-isolant d'un grand nombre de matériaux. Le chapitre 5 montre comment l'on peut s'aider de la symétrie d'un composé afin d'en simplifier l'étude. Le chapitre 6 traite de la structure électronique du trans-polyacétylène et présente l'utilisation d'orbitales de fragment afin de déterminer la structure électronique d'un composé (méthode FMO). Le chapitre 7 présente la détermination et l'analyse de la structure électronique du polyacène, exemple de composé susceptible de se distordre à la suite d'une distorsion de Peierls du second ordre. Le chapitre 8 est consacré à l'étude de la structure électronique de composés inorganiques tels que le KCP ($K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$), les chaînes de formules ML_4L' (telles que $[Pt(NH_3)_4Cl]^{2+}$ et $ReCl_4N$),... Ce dernier chapitre finit par des sujets d'études proposés aux lecteurs. De plus, de nombreux exercices avec solutions détaillées sont proposés tout au long de cet ouvrage.

ge afin de permettre au lecteur d'approfondir par lui-même sa lecture ou d'appliquer les concepts présentés dans le texte.

Après lecture, le lecteur doit être capable de déterminer et surtout d'analyser la structure électronique des composés périodiques 1D. Il possède alors toutes les connaissances nécessaires pour aborder l'étude de la structure électronique des solides 2D et 3D (les « vrais solides ») qui fera l'objet d'un second volume qui devrait paraître l'an prochain.

Cet ouvrage ne nécessite pas de connaissances avancées en physique du solide ou en mécanique quantique. Des connaissances acquises en licence de chimie ou chimie-physique ou physique suffisent largement. L'utilisation graphique des orbitales, la tentative réussie de laisser de côté les équations mathématiques quand il existait une approche orbitale en fait un ouvrage particulièrement abordable à un vaste public d'enseignants et d'étudiants de maîtrise ou de thèse. Sa présentation aérée, son prix attractif (125 F) en font un ouvrage qui devrait trouver sa place sur les étagères de nombreux chimistes et physiciens.

Odile Eisenstein

LA CASSEROLE DES ENFANTS

Hervé This
Éditions Belin

Cet ouvrage de chimie et de physique, fondé sur la cuisine, pour tous les enfants de 7 à 77 ans, est agrémenté de fiches expérimentales.

CAPTEURS CHIMIQUES

Club MicroCapteurs Chimiques
Prix exceptionnel : 200 F au lieu de 250 F

Le CMC2 (Club MicroCapteurs Chimiques) a édité un premier ouvrage consacré aux capteurs chimiques. Ce livre, de 300 pages, présente de manière didactique, aussi bien les principes de la reconnaissance chimique et biochimique que ceux des transducteurs associés. Les aspects traitement des signaux, micro-systèmes, ainsi que de nombreux exemples d'applications des capteurs gaz, capteurs chimiques et bio-capteurs sont présentés.

Il s'agit d'un ouvrage de référence, indispensable aussi bien aux chercheurs travaillant dans le domaine des capteurs,

qu'aux étudiants, élèves ingénieurs ou industriels.

A l'occasion de son 10^e anniversaire, le CM2 donne la possibilité d'acquiescer cet ouvrage à des conditions exceptionnelles : 20 % de réduction sur le prix normal.

- **CMC2, Ifos/PCI, École Centrale de Lyon, BP 163, 69131 Écully Cedex.**

LIVRES PARUS

- **La classification périodique des éléments. La merveille fondamentale de l'univers**
P. Depovere
Broché, 138 p., 95 FF
- **Beginning group theory for chemistry**
P. Walton
Broché, 144 p., 16,95 £
Oxford Science Publications, Oxford, oct. 1998
- **Applications of anionic polymerization research**
R. P. Quirk
376 p., 90 £
American Chemical Society, août 1998
- **Chimie. Molécules, matière, métamorphoses**
P. Atkins, L. Jones
Broché, XXXVI/1024 p., 495 FF
De Boeck-Université, déc. 1998
- **Handbook of plastic and rubber additives**
Relié, 250 £ (CD Rom : 325 £)
Gower
- **Biodegradation and biodeterioration of polymers. Kinetic aspects**
K.Z. Gumargalieva, G. E. Zaikov
202 p., 79 \$
Nova Science Publishers Inc., New York, 1998
- **Biochemistry : a manual for universities**
D.G. Knorre, S.D. Mysina
396 p., 74 \$
Nova Science Publishers Inc., New York, 1998
- **Biopolymers : sophisticated materials with growing market potential**
2^e édition, 107 p., 1 850 \$
Technical Insights, Wiley, mars 1998
- **Polymers in medicine**
G.E. Zaikov
207 p., 85 \$
Nova Science Publishers Inc., New York, 1998
- **Drug discovery from nature**
S. Grabley, R. Thiericke
Relié, 347 p., 746 FF
Springer-Verlag, 1999
- **Fatty acids**
Supplement to McCance & Widdowson's - The composition of foods
Broché, 200 p., 32,50 £
Royal Society of Chemistry
- **Dose. The dictionary of substances and their effects**
S. Gangolli
2^e édition, relié, 6 500 p., 1 295 £
Royal Society of Chemistry, oct. 1999
- **The heavier d-block metals. Aspects of inorganic and coordination chemistry**
C. E. Housecroft
Broché, 96 p., 5,99 £
Oxford Science Publications, Oxford, 1999
- **Membrane separation : applications from aerospace to wastewater**
145 p., 1 800 \$
Technical Insights, Wiley, août 1998
- **Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques**
E. Saatdjian
2^e édition, 408 p., 195 FF
Polytechnica, 1998
- **Issues in environmental science and technology**
R.E. Hester, R.M. Harrison
39 £ (68 \$)
Royal Society of Chemistry, 1999
- **Mesures des émissions à l'atmosphère des sources fixes**
Collection Données et références
60 p., 150 FF
Ademe Éditions, 1998
- **Techniques de traitement par voie biologique des sols pollués**
Collection Connaître pour agir
248 p., 330 FF
Ademe Éditions, nov. 1998
- **Produits dangereux. Guide d'évaluation des risques à l'usage des PME-PMI**
Éditions INRS, 1999
- **L'atlas professionnel des déchets en France**
1^{er} CD Rom consacré aux déchets, 500 FF
Ademe Éditions, nov. 1998

Rappel des manifestations organisées par la Société Française de Chimie ou sous son parrainage

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.*, nov-déc 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)
• M. Breyse. Fax : 01.44.27.60.33.
E-mail : pierre.dixneuf@univ-rennes1.fr

18-22 juillet 1999

**OMCOS 10 : 10e
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 Breyse.
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.

1-3 septembre 1999

**IVe Colloque franco-
roumain sur les polymères**

Montpellier
(*L'Act. Chim.*, mai 1999, p. 59)
• M. J.M. Abadie. Tél. : 04.67.54.78.25.
E-mail : abadie@univ-montp2.fr

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 : forni@rs6.csrsrc.mi.cnr.it

6-9 septembre 1999

**16e 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 Synthelabo

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

**17e Symposium
international sur les
composés aromatiques
(ISPAC 17)**

Bordeaux
(*L'Act. Chim.*, mai 1999, p. 49)
• P. Garrigues. Tél. : 05.56.84.63.05.
E-mail : Ispac17@iptc.u-bordeaux.fr

27-28 octobre 1999

**7e 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 inor-
ganic 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

16-18 novembre 1999

**Video-controlled materials
testing systems -
International workshop**

Nancy

(*L'Act. Chim.*, mai 1999, p. 59)
• Ghislaine Beyel. Tél. : 03.83.61.44.41.
E-mail : apollor@apollor.com

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

23-25 novembre 1999

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

Nantes
Division Matériaux polymères et élas-
tomères
(*L'Act. Chim.*, mai 1999, p. 59)
• Gérard Froyer. Fax : 02.40.37.39.91.
E-mail : gfp99@cnrs-imn.fr

26 novembre 1999

**9e Journée Chimie Grand
Sud-Ouest**

Montpellier
Section Aquitaine/Languedoc-
Roussillon/Midi-Pyrénées
(*L'Act. Chim.*, mai 1999, p. 59)
• J.L. Olivé. E-mail : olive@cit.enscm.fr

2-3 décembre 1999

**Chimométrie 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

17-20 juillet 2000

**5th European biological
inorganic chemistry
Conference (Eurobic-5)**

Toulouse
Section Midi-Pyrénées
(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 59)
• B. Meunier. Tél. : 05.61.33.31.46.
E-mail : eurobic5@icc-toulouse.fr

Calendrier des manifestations à venir

Juillet 1999

Séminaire de chimie organique de Paris VI

Paris

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

- 5 juillet 1999 : *Novel catalytic transformations of terminal alkynes*, par Moris Eisen (Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel).

- 12 juillet 1999 : *Synthetic applications of the dithioacetal functionality*, par Tien-Yau Luh (National Taiwan University, Taipei, Taiwan).

- Renseignements : Corinne Aubert, Université Pierre et Marie Curie, tour 44-54, 2e étage, case 229, 4, place Jussieu, 75005 Paris. Tél. : 01.44.27.70.68. Fax : 01.44.27.73.60. E-mail : aubert@ccr.jussieu.fr

5-7 juillet 1999

Transeil'99

Montpellier

Le Groupe Français de Spectrométrie Mössbauer, le Programme international de coopération scientifique du CNRS « Origine des transferts électroniques et ioniques dans les matériaux d'électrodes : l'atome et/ou le réseau » (PICS 505) et le Pôle universitaire européen de Montpellier et du Languedoc-Roussillon organisent une rencontre autour du thème énergie : les transferts d'électrons, application aux batteries rechargeables.

- Renseignements : Pierre-Emmanuel Lipens, Laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques, CNRS ESA 5072, Université Montpellier II, place Eugène Bataillon, CC015, 34095 Montpellier Cedex 5. Tél. : 04.67.14.45.48. Fax : 04.67.14.33.04. E-mail : transeil@univ-montp2.fr

14-19 août 1999

37th IUPAC Congress and 27th GDCh General Meeting Frontiers in chemistry : molecular basis of the life sciences

Berlin (Allemagne)

- Renseignements : GDCh

(Gesellschaft Deutscher Chemiker), PO Box 90 04 40, D-60444 Frankfurt am Main, Allemagne. Tél. : +49 (69) 79 17 360/366. Fax : +49 (69) 79 17 475. E-mail : iupac_congress@gdch.de Web : <http://www.gdch.de>

23-25 août 1999

GLS'99 : 4th International Conference on gas-liquid and gas-liquid-solid reactor engineering

Delft (Pays-Bas)

- Renseignements : Rita Peys, GLS'99, c/o Technologisch Instituut vzw, Desguinlei 214, B-2018 Antwerpen, Belgique. Tél. : +32 (3) 216 09 96. Fax : +32 (3) 216 0689. E-mail : gas@conferences.ti.kviv.be Serveur : <http://www.ti.kviv.be/conf/gas.htm>

3-5 septembre 1999

Postdoc Workshop 1999 in polymer/material science for European postdocs

Berkeley (CA, États-Unis)

Cet atelier est destiné aux jeunes scientifiques européens faisant un postdoc (polymères, science des matériaux) aux États-Unis ou au Canada.

- Renseignements : Monika Daum, Bayer AG, Central Research Functional Materials, Bayer Road, Rheinuferstrasse 7-9, D-47829 Krefeld, Allemagne. E-mail : MONIKA.DAUM.MD@bayer-ag.de

6-10 septembre 1999

École d'été sur la gestion scientifique du risque

Albi

Principaux thèmes retenus : sciences du danger, concepts, enseignements et applications.

- Renseignements : Secrétariat de l'École d'été « Gestion scientifique du risque », École des Mines d'Albi-Carmaux, Campus Jarlard, route de Teillet, 81013 Albi CT Cedex 09. Tél. : 05.63.49.31.56. Fax : 05.63.49.30.99. E-mail : ecolegscrisque@enstimac.fr Serveur : <http://www.enstimac.fr/manif>

6-12 septembre 1999

École d'été sur la chimie verte

Venise (Italie)

Principaux thèmes retenus : procédés propres en chimie, solvants

alternatifs en synthèse, photochimie, catalyseurs, nouvelles réactions, nouvelles matières premières, nouveaux produits.

- Renseignements : Università Ca'Foscari, Venise, Italie. Serveur : <http://www.unive.it/inca/>

11-15 septembre 1999

2nd International school of organometallic chemistry

Camerino (Italie)

- Renseignements : Augusto Cingolani, ISOC'99, Dip. di Scienze Chimiche, Università degli Studi, I-62032 Camerino (MC), Italie. Tél. : +39 (737) 402222. Fax : +39 (737) 637345. E-mail : cinaug@camserv.unicam.it Serveur : <http://www.unicam.it/dischisoc99>

14-17 septembre 1999

40th International Conference on the biochemistry of lipids

Dijon

- Renseignements : J.-P. Poisson, Michel Narce, 40th ICBL, Université de Bourgogne, Faculté des Sciences Mirande, Unité de Nutrition Cellulaire et métabolique, BP 47870, 21078 Dijon Cedex. Tél. : 03.80.39.63.17. Fax : 03.80.39.63.30. E-mail : jppoiss@u-bourgogne.fr. Serveur : <http://www.u-bourgogne.fr/ICBL>

16-17 septembre 1999

Chimie de spécialité pour le 21e siècle, produits intermédiaires, applications médicales, cosmétiques et parfum

Valbonne

- Renseignements : Agro Industrie Avenir, 8, rue d'Athènes, 75009 Paris. Tél. : 01.44.53.15.35. Fax : 01.44.53.15.49. E-mail : aia3300@aol.com

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 Sinaÿ, 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

21 septembre 1999

Journée Développements récents en ligation chimique de peptides

Paris

- Renseignements : Oleg Melnyk, UMR 8525, groupe chimie des peptides/chimie en phase solide, Institut de Biologie de Lille, Institut Pasteur de Lille, 1, rue du Pr Calmette, 59021 Lille Cedex. Tél. : 03.20.87.12.15. Fax : 03.20.87.12.33. E-mail : oleg.melnyk@pasteur-lille.fr

21-24 septembre 1999

Pollutec'99 : 15e Salon international des équipements, des technologies et des services de l'environnement pour l'industrie

Paris-Nord Villepinte

- Renseignements : Miller Freeman, 70, rue Rivay, 92532 Levallois-Perret Cedex. Fax : 01.47.56.21.20/21.10. Serveur : <http://www.pollutec.com>

23-26 septembre 1999

SIPAC 99 (Salon international du patrimoine culturel)

Saint-Jacques de Compostelle (Espagne)

- Renseignements : Universidade de Santiago de Compostela, Centro de Innovación y Transferencia de Tecnología, SIPAC'99, Apartado de Correos 2.082, 15780 Santiago de Compostela, Espagne. Tél. : +34 (981) 546598. Fax : +34 (981) 585824. E-mail : sipac@mail.xunta.es. Serveur : <http://www.xunta.es/conselle/cultura/sipac>

3-10 octobre 1999

École thématique du CNRS : l'environnement de la terre primitive et l'origine de la vie

Propriano (Corse)

- Renseignements : Violette Darteyre, Observatoire de Bordeaux, BP 89, 33270 Floirac. Tél. : 05.57.77.61.02. Fax : 05.57.77.61.10. E-mail : darteyre@observ.u-bordeaux.fr. Serveur : <http://www.observ.u-bordeaux.fr/public/exobio/ecole>

Motion en faveur de René Poilblanc

Le conseil d'administration de la Société Française de Chimie, réuni à Paris le 29 avril 1999, tient à exprimer ses plus vives félicitations au professeur René Poilblanc, de l'université Paul Sabatier, Toulouse, pour son exceptionnelle activité au service de la chimie de coordination. Ancien directeur du Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, premier président de la division Chimie de coordination, il a contribué de manière déterminante au développement national de cette discipline et à sa structuration au sein de la Société Française de Chimie.

Les nombreuses distinctions qui lui ont été décernées (Prix Pierre Süe, prix Paul Langevin, lauréat de la Japan Society for the Promotion of Science, médaille Berthelot...) soulignent la notoriété de René Poilblanc dans ce domaine à l'essor extraordinaire depuis trois décennies, que la Société Française de Chimie se plaît aujourd'hui à honorer.

SECTIONS

Champagne-Ardenne

Nouveau bureau

- Président : Danielle Guillerm.
- Vice-président : Catherine Mirand.
- Secrétaire : Christophe Bliard.
- Trésorier : Annie Hamon.
- Correspondant emploi : Michel Aplincourt.

- Danielle Guillerm, UFR Sciences, BP 1039, 51687 Reims Cedex 02. Tél. : 03.26.91.32.38. E-mail : danielle.guillerm@univ-reims.fr

Rhône-Alpes

16 septembre 1999

Journée d'automne de la section

Saint-Martin d'Hères

La journée d'automne de la section se tiendra à l'ENSEEG. Une conférence plénière, 3 conférences de division, 3 séances de communications en parallèle et une séance de posters sont au programme. Les demandes de communications orales ou posters doivent parvenir avant le 30 juin à Denis Sinou.

- Denis Sinou, Université Claude Bernard Lyon I, bât. 308, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.44.62.63. Fax : 04.72.44.81.60. E-mail : sinou@univ-lyon1.fr

CLUB DE JEUNES

Caen

Nouveau bureau

- Président : Stéphanie Le Calvé.
- Vice-président : Claire Lécuyé.
- Trésorier : Nadège Terminarias.
- Secrétaire : Sandrine Renouf.

- Stéphanie Le Calvé, la Grande Mare, 14420 Soumont St Quentin. Tél. : 02.31.90.85.71. E-mail : 95001870@etu.unicaen.fr

Lyon

Nouveau bureau

- Président : Stéphane Goutodier.
- Trésoriers : Kamel Mami, Isabelle Messiah.
- Secrétaire : René Brennetot.
- Visites d'usines : Karim Rachedi.
- Défis expérimentaux : Stéphane Goutodier, René Brennetot, Stéphane Gamez.

- Stéphane Goutodier, IRC CNRS, 2, avenue Einstein, bureau 1406, 69100 Villeurbanne. E-mail : goutodie@catalyse.univ-lyon1.fr

Reims

Nouveau bureau :

- Président : Franck Auge.
- Vice-présidente : Marie Laronze.
- Trésorier : Damien Saleur.
- Secrétaire : Sonia Masset.

- Franck Auge, Laboratoire de chimie thérapeutique, Université Reims Champagne Ardenne, 51, rue Cognacq Jay, 51100 Reims. Tél. : 03.26.91.80.26. Fax : 03.26.91.80.29. E-mail : franck.auge@univ-reims.fr

Toulouse

Nouveau bureau

- Président : Ferdinand Gonzaga.
- Trésorier : Gérard Dousse.

- Ferdinand Gonzaga, Université Paul Sabatier, Lab. des IMRCP, bât 2R1, 118, route de Narbonne, 31000 Toulouse. Tél. : 05.61.55.68.08. Fax : 05.61.25.17.33. E-mail : ferdinan@helen.ups.tlse.fr

PARRAINAGES

20 septembre 1999

16e Journée de chimie organique du campus Jussieu/Merck-Schuchardt

Paris

En association avec les Laboratoires Merck-Schuchardt et le Club de jeunes de Paris de la

SFC, cette journée est ouverte à l'ensemble de la communauté scientifique et comporte une série de communications orales de 20 minutes (discussion comprise). Ces communications sont faites par des étudiants en fin de thèse (régulièrement inscrits à l'université P. et M. Curie) qui souhaitent faire part à la communauté scientifique des résultats de leurs travaux. Il est souhaité que cette manifestation puisse susciter des discussions directes entre les divers étudiants préparant une thèse dans le cadre de notre université, tant sur le campus Jussieu qu'à l'extérieur.

Cette journée sera marquée par la présence d'un conférencier étranger. Cette année, le professeur Alois Fürstner (université de Mülheim/Ruhr, Allemagne) a accepté d'y participer.

- Renseignements : Corinne Aubert, Université Pierre et Marie Curie, tour 44-54, 2e étage, case 229, 4, place Jussieu, 75005 Paris. Tél. : 01.44.27.70.68. Fax : 01.44.27.73.60. E-mail : aubert@ccr.jussieu.fr

26-31 octobre 1999

5th FGIPS Meeting in inorganic chemistry/European mediterranean Conference in inorganic chemistry

Toulouse

La manifestation concerne la France, la Grèce, l'Italie, le Portugal et l'Espagne. Elle est organisée par le Laboratoire de chimie de coordination de Toulouse et patronnée par la SFC et le CNRS.

- Renseignements : FGIPS 5 Conference Secretariat, Laboratoire de Chimie de coordination, 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4. Tél. : 05.61.33.31.76. Fax : 05.61.33.31.31. E-mail : fgips5@lcc-toulouse.fr

6-8 décembre 1999

Entretiens J. Cartier : Procédés propres et environnement, la solution catalytique

Lyon

Ce symposium international se tiendra à l'École Supérieure de Chimie-Physique-Électronique de Lyon (ESCPE). Il est parrainé par l'Académie des sciences, le Conseil pour les Applications de l'Académie des Sciences (CADAS), la Société

Française de Chimie (SFC) et la Société de Chimie Industrielle (SCI). Il traitera à la fois de la catalyse homogène et hétérogène et de la chimie organique, organométallique, inorganique et des polymères.

- Renseignements : J.M. Basset, LCOMS-CPE, 43, bd du 11 Novembre 1918 (bât. 308), 69616 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04.72.43.17.94. Fax : 04.72.43.17.95.
E-mail : cartier@coms1.cpe.fr
Serveur : http://www.cpe.fr/lcoms/cartier

PLIS CACHETÉS

La SFC a reçu les plis cachetés suivants (*droits de garde 80 F par pli cacheté déposé*) :

- Le 29 avril 1999, de MM. Malfait, Mignani, Olier, Portella, Vergelati (Rhodia Chimie et Rhodia Silicones), enregistré sous le n° 336.
- Le 17 mai 1999, de Mme Nathalie Quentin-Villanueva, enregistré sous le n° 337.

Offre à qui veut bien les enlever

- 4 années complètes reliées séparément du *Bull. Soc. Chim.* 1955-1958,
- 10 années complètes non reliées du même *Bull. Soc. Chim.* 1959-1968.
- **Téléphoner ou faxer à Roger Lumbroso, 18, rue des Lyonnais, 75005 Paris. Tél. : 01.43.36.42.65, ou laisser un message.**

BOURSE DE L'EMPLOI

Offres

97271 - INGÉNIEUR TECHNICO-COMMERCIAL

- Petite société, important de l'instrumentation scientifique (réacteurs et enceintes sous pression, calorimètres, microcalorimètres...) pour les laboratoires de recherche (chimie, pétrochimie, phar-

macie, biologie...), propose un poste de technico-commercial pour suivi, prospection et développement de clientèle, rédaction de propositions, négociations, démonstrations...

- Le poste s'adresse à un candidat de terrain, très autonome, ayant une formation scientifique (env. bac +4), une forte aptitude à la vente et des qualités relationnelles permettant une consolidation de

la clientèle et une prospection systématique. De fréquents déplacements sur une partie de la France sont à prévoir.

- Anglais impératif.

- **Envoyer le dossier de candidature (en précisant les prétentions) à Michel Torregrossa, Equilabo, ZI Paris Nord II, BP 50 119, 95950 Roissy CDG.**

Bourses

BOURSES POUR JEUNES CHERCHEURS

La Société de Secours des Amis des Sciences a créé des bourses pour jeunes chercheurs de haut niveau, d'une durée maximale d'un an, spécifi-

quement destinées à aider ces jeunes à poursuivre et à valoriser leurs travaux pendant la période difficile qui va de la fin de leurs études doctorales à leur entrée dans la vie professionnelle.

Les candidatures peuvent être soumises par les directions scientifiques des grands organismes de

recherche mais aussi directement par les intéressés et leurs responsables de recherche.

- **S'adresser à la :
Société de Secours des Amis des Sciences,
16, rue Mazarine, 75006 Paris.
Tél. : 01.46.33.39.00.**

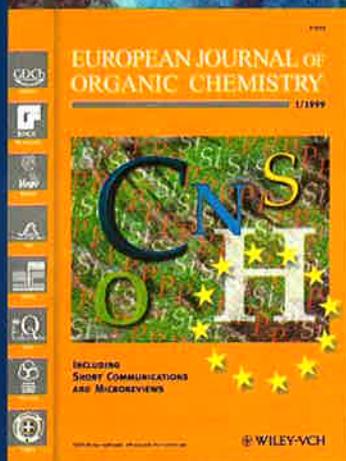
**Contact : Bourse de l'emploi, Évelyne Girard ou Roselyne Messal,
Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01.40.46.71.63/64.
Confidentialité assurée.**



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>

UNITY IS STRENGTH:



WILEY-VCH
1999
12 issues per year
ISSN 1434-193X

Order Your Free Sample Copy now:

**Just copy, fill in and fax to:
+49/(0) 6201/606-172**

- Please send me a free sample copy and price information
 And the personal subscription rates for members of the owner societies.
I am a member of:

Title/Name:

Company/Firm:

Address:

Post/ZIP Code:

Country:

European Journal of Organic Chemistry publishes full papers, microreviews, and short communications from the entire spectrum of synthetic organic and bio-organic chemistry, and the chemistry of natural products, formerly contained in the journals on the right. The microreviews introduce you to a specific area of an author's research through a detailed overview of a selected topic.

Available online

A Special Online Offer for 1999 Subscribers

Subscribe at the Full Rate and receive full text online access –
Visit Wiley InterScience
(www.interscience.wiley.com)
for complete details

Grown out of these journals

European Journal of Organic Chemistry is owned and supported by the following Societies:

- Koninklijke Vlaamse Chemische Vereniging (Belgium)
- Société Royale de Chimie (Belgium)
- Société Française de Chimie (France)
- Gesellschaft Deutscher Chemiker (Germany)
- Association of Greek Chemists (Greece)
- Società Chimica Italiana (Italy)
- Sociedade Portuguesa de Química (Portugal)
- Real Sociedad Española de Química (Spain)
- Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (The Netherlands)

 **WILEY-VCH**