

l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

Mensuel Octobre
1999

n° 10



- Un nouveau concept : les surfaces bactéricides
- La Journée de printemps de la division Chimie organique
- TotalFina/Elf Enjeu : la chimie

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

SFC
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

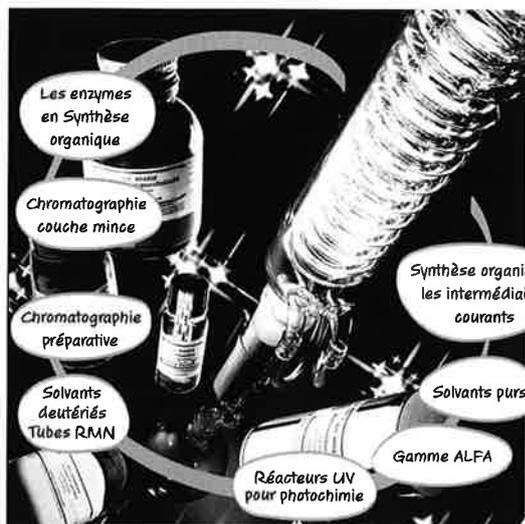


MERCK

et le Laboratoire de Synthèse Organique

QUOI DE NEUF ?

Nouveau Catalogue :



Yiem 09/99

Le Laboratoire de Synthèse Organique ...avec Merck :

- Prix compétitifs pour des intermédiaires, les solvants purs et les solvants deutériés
- Nouveau catalogue Alfa Aesar 1999 / 2000
- Réacteurs photochimiques Heraeus
- Gamme Clec enzymes Altus.



Merck S.A. France • Division Réactifs
5 à 9, rue Anquetil • 94736 Nogent/Marne Cedex
Téléphone : 01 43 94 54 00/53 30 • Télécopie : 01 48 76 58 15

SOMMAIRE



ÉDITORIAL

- Plaidoyer pour une ouverture..., par B. Sillion 2

TRIBUNE LIBRE

- L'abandon du projet SOLEIL : un coup dur pour la recherche et la formation en France. 3

RECHERCHE

- Des surfaces antibactériennes et autostériles, par F. Rondelez, P. Bezou 4
- Lubrifiants d'origine naturelle : quel avenir pour le développement de cette filière ?, par P. Satgé de Caro, A. Gaset 9

ENSEIGNEMENT

- Un TP de chimie organique au CNAM de Lyon. Synthèse et caractérisation d'oligomères fonctionnalisés de l' ϵ -caprolactone par voie anionique coordonnée, par T. Hamaide, C. Miola-Delaite 15
- Plaidoyer pour la réhabilitation et pour l'autonomie de l'enseignement expérimental en chimie en premier cycle universitaire, par R. Barlet, A. Rivera-Huizar 21

INDUSTRIE

- La chimie, au cœur de la bataille TotalFina/Elf, par G. Schorsch 37
- Transfert de technologies dans une PME : Protex International, par J.-C. Gérard 41

INFORMATIONS GÉNÉRALES

MANIFESTATIONS

- La Journée de printemps de la division Chimie organique, Paris, 23 mars 1999 48
- Calendrier 51

ACTIVITÉS DE LA SFC

BOURSE DE L'EMPLOI

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

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

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), P.-C. Lacaze (div. Chim. phys.), J.-F. Lambert (div. Cat.), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), E. Samuel (div. Chim. coord.), 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.

Index des annonceurs

Tarifs 1999

L'Actualité Chimique (11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 100 FF
Étranger 1 325 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 660 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

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

Abonnement

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

Prix de vente au numéro : 120 FF

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

Fédération Gay-Lussac Ile de couv.

Merck-Clévenot Ile de couv.

Wiley Ile de couv.

Plaidoyer pour une ouverture...

L'impact industriel de la chimie s'est considérablement élargi depuis 50 ans, et la chimie joue désormais son

rôle le plus important dans des industries autres que la traditionnelle industrie chimique.

On le verra d'une manière éclatante dans le numéro spécial du mois prochain, préparé en collaboration avec le département des Sciences chimiques du CNRS, sur le thème « **Chimie et vie quotidienne** ».

Parmi les préoccupations des pays développés en ce qui concerne l'avenir, on trouve au premier plan l'énergie et l'environnement. Le problème de la satisfaction des besoins en énergie est en effet loin d'être résolu, et les croissances démographiques et industrielles impliquent un contrôle de plus en plus strict des effets sur l'environnement.

Pour aborder ces questions, l'apport de la chimie seul est insuffisant, mais il peut être fondamental, et un journal comme le nôtre devrait apporter des éléments de réflexions sur le sujet. *L'Actualité Chimique* pourra le faire d'autant mieux que la Société Française de Chimie se trouvera impliquée grâce à la création de divisions orientées vers ces objectifs à côté de traditionnelles divisions à caractère disciplinaire.

Alors ? Une division Énergie ? Une division Environnement ? Une division Alimentation ?... La France ne manque pas de laboratoires, d'organismes de recherche, d'industries pour une réflexion pluridisciplinaire dans laquelle la SFC pourrait avoir un rôle fédérateur.

Et la formulation ? Existe-t-il un produit chimique de grande diffusion qui soit vendu pur ? Carburants, lubrifiants, produits d'hygiène et de cosmétologie, colles, peintures, ciments, polymères divers... sont tous de subtils et savants mélanges destinés à optimiser la ou les propriétés recherchées.

La formulation, longtemps un art, devient une science ou mieux, une pluriscience, pratiquée par les **industries de toutes dimensions**.

Il existe un « groupe Formulation » à la SFC, mais cette pseudo-hiérarchie entre divisions par discipline et groupes qui seraient pluridisciplinaires a-t-elle un sens ?

Une chimie forte dans des industries très diversifiées est sans doute une des clés de l'innovation pour le futur (à cet égard, on peut réfléchir à ce que serait le verrou technologique au développement industriel du concept de biocide fixé sur les surfaces qui est présenté dans ce numéro).

Il faut s'y préparer à la SFC. *L'Actualité Chimique* y contribuera en publiant des numéros spécialisés.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

L'abandon du projet SOLEIL : un coup dur pour la recherche et la formation en France

Le 2 août 1999, un communiqué de presse du ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie annonçait l'abandon du projet SOLEIL de construction en France d'une source performante de rayonnement synchrotron destinée à remplacer pour 25 ans les installations vieillissantes et obsolètes de LURE (Centre National du Rayonnement Synchrotron, UMR 130, Orsay), pour participer au projet Diamond, en partenariat avec le gouvernement britannique et la Fondation Wellcome-Trust, association de mécénat proche du groupe pharmaceutique Glaxo-Wellcome. La description du projet SOLEIL, de sa conception, de ses objectifs, des projets scientifiques et industriels qui le sous-tendent et l'urgence de sa construction ont été largement exposés dans *L'Actualité Chimique* de janvier 1999 et l'analyse détaillée est accessible sur le site Web du LURE*. Nous voudrions seulement attirer l'attention de tous les collègues sur les conséquences graves d'une telle décision, prise contre les avis de tous les comités d'experts consultés depuis plusieurs années. Le ministre a ainsi décidé, en pleine trêve estivale et sans concertation avec la communauté concernée, de renoncer à un projet dont la réalisation n'attendait que le feu vert politique, au profit d'une participation minoritaire au projet anglais, qui est encore à l'état d'ébauche, avec un retard de 2 à 3 ans par rapport au projet SOLEIL.

Compte tenu du rôle important que joue un centre de rayonnement synchrotron dans la recherche fondamentale et appliquée et les applications industrielles, cette décision est inacceptable et injustifiable par :

- **La méthode** : la déclaration du ministre s'appuie sur un rapport secret, rédigé à sa demande par une personne incompétente dans les domaines concernés par l'utilisation du rayonnement synchrotron. Yves Pétrouff, directeur de la source européenne de rayonnement synchrotron, qui a analysé ce rapport à la demande de Vincent Courtillot, directeur de la recherche au ministère, l'a qualifié de « *bâclé, imprécis et en partie faux* ».

- **Le coût des projets et le nombre de postes expérimentaux** : le coût de la participation au projet anglais et de l'ensemble des frais supplémentaires entraînés par l'installation d'une antenne française en Angleterre et par le fonctionnement sur 7 ans des installations du LURE est de l'ordre de grandeur du coût total du projet SOLEIL. De plus, il faut tenir compte des pertes, pour les régions françaises, des retombées économiques et sociales induites par la construction et le fonctionnement d'une telle machine. La

communauté des utilisateurs français n'aurait accès, pour le même coût, qu'au tiers de ses besoins, ce qui constituerait un gaspillage scandaleux de l'argent du contribuable français.

- **Les besoins spécifiques de la France** : certains domaines industriels, stratégiques (cycle du combustible et retraitement des déchets nucléaires, expériences relevant de la défense nationale), spatial (nécessité de sources d'étalonnage pour les instruments embarqués dans les satellites), médical (recherche de méthodes de diagnostic puis de traitements par des méthodes telles que l'angiographie, la mammographie, la radiothérapie...) devront être abandonnés en l'absence d'une source installée sur le territoire français.

- **La synergie université-recherche-industrie** : un centre de rayonnement synchrotron est une installation collective offrant à une communauté nationale multi-disciplinaire la possibilité de faire progresser la science dite « légère » avec des moyens lourds inaccessibles à chaque communauté séparément. Les dizaines de postes expérimentaux fonctionnant simultanément dans un tel centre permettent à un grand nombre de petites équipes universitaires ou industrielles, en passant simplement par une proposition d'expérience soumise à l'évaluation de comités d'experts indépendants, de mener des recherches de pointe dans de nombreux domaines de la science et de la technologie : biologie, physique, chimie, micro-instrumentation, caractérisation de nouveaux matériaux, analyse et traitement de déchets polluants pour l'environnement, etc.

- **Le maintien de la place de la France** : le rayonnement synchrotron est devenu un outil d'analyse pour un très grand nombre d'utilisateurs qui doivent disposer en France d'un centre moderne facilement accessible. La France a été pionnière en ce domaine, depuis près de trente ans, autour des installations du LURE. Elle a donné l'exemple de jeunes chercheurs innovants et audacieux qui ont conduit ce centre de recherche et d'accueil au plus haut niveau de la compétition internationale. Supprimer d'un trait de plume les fruits d'une entreprise aussi réussie, qui a un profond impact sur la recherche en France, serait une décision incohérente et stérilisante pour des pans entiers de la recherche fondamentale, appliquée et industrielle.

- **Les collaborations européennes** : la communauté française de recherche utilisant le rayonnement synchrotron est l'une de celles qui a le plus développé les coopérations européennes. Au plan mondial, les besoins en

rayonnement synchrotron se situent à 2 niveaux. Dans le domaine des rayons X durs, il existe 3 grandes installations, aux États-Unis (APS, 7 GeV), au Japon (Spring-8, 8 GeV), et en Europe (ESRF, 6 GeV). Elles sont complétées par des centres plus modestes, régionaux ou nationaux, principalement de 3e génération, pour la production de rayonnement de plus basse énergie (une cinquantaine en fonctionnement ou en cours de construction). En Europe, les postes expérimentaux sont accessibles aux nationaux, aux Européens et aux utilisateurs d'autres pays. Les collaborations et les échanges entre les centres sont institutionnalisés et soutenus financièrement par des programmes européens.

- **La place des grands instruments dans la recherche française** : construire SOLEIL, ce n'est pas créer un nouveau « grand instrument ». C'est maintenir la capacité des laboratoires, des universités et des organismes de recherche français à conduire des recherches de pointe dans un centre national de haut niveau, en renouvelant les sources du LURE qui ne sont pas adaptées aux besoins et aux performances actuelles.

- **Le rôle de formation** : en France, le rayonnement synchrotron est utilisé chaque année à LURE pour tout ou partie des expériences de plus de 200 thèses.

En conclusion, ne pas construire SOLEIL en France serait porter un coup fatal, non seulement à la communauté scientifique française qui utilise le rayonnement synchrotron dans les très nombreux domaines de recherche où il est devenu un outil indispensable, mais ferait perdre à la France une position de pointe et des acquis majeurs dont la disparition aurait des conséquences néfastes dans de nombreux domaines de la recherche fondamentale et appliquée ainsi que pour la formation des jeunes scientifiques.

Plus généralement, nous considérons que les Très Grands Equipements Scientifiques sont des soutiens indispensables à la recherche fondamentale et technologique. Leur mise en place et leur exploitation doivent s'inscrire dans le long terme et être définies dans une stratégie cohérente basée sur des expertises et des avis de structures compétentes reconnues et identifiées, non sur des rapports administratifs secrets, de circonstance, établis par des « experts » incompétents dans le domaine.

R. Comes, J. Daillant, A. Tadjedjine, M. Bessière
LURE, bât. 209D, université Paris-Sud,
91898 Orsay Cedex.

* <http://www.lure.u-psud.fr>

Des surfaces antibactériennes et autostériles

Francis Rondelez* directeur de recherche CNRS, **Pascal Bezou**** chercheur

Summary : *Self-sterile and antimicrobial surfaces*

A new approach of soft chemistry in solution is proposed which allows the elaboration of materials with exceptional biocidal properties. In the near future, they should offer better control of the bacteria growth in our surroundings. On the contrary to the systems presently available on the market, in which biocidal molecules are gradually released, the crux of the method is to functionalize the substrate with biocidal molecules covalently bonded to the solid surface. We have used the recent developments of self-assembled monolayers to form ultrathin layers of long-chain quaternary ammonium compounds, with controlled architecture. The thickness is monomolecular and the grafting density is large. The high local concentration of biocidal molecules creates conditions rarely encountered in classical bacteriology. Such materials constitute a new weapon against bacteria infections in operating rooms, in our food, or in our living quarters.

Mot clés : *Prolifération bactérienne, monocouches greffées, chimie douce.*

Key-words : *Bacteria control, grafted monolayers, soft chemistry.*

Les bactéries existent depuis 3 milliards d'années. Ce sont les premières cellules capables de se diviser qui sont apparues sur la terre. Elles sont partout, aussi bien à l'état libre, dans l'eau, dans l'air et à la surface de notre peau, qu'à l'état domestiqué, dans les fermenteurs industriels ou dans les médicaments. Il en existe de nombreuses familles et, suivant les cas, elles peuvent être utiles ou nuisibles. Bonnes, elles nettoient les plages après une marée noire et assurent la production de certaines vitamines. Mauvaises, elles sont à l'origine de multiples maladies : angines, gastro-entérites, dysenteries, choléra, peste ou encore tuberculose. Elles peuvent aussi contaminer eau et aliments. Elles sont enfin les grandes responsables des infections nosocomiales qui chaque année affectent un million de personnes en France et sont la cause de 10 000 décès, plus que les accidents de la route [1, 2].

Les bactéries pathogènes les plus connues ont pour nom *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Escherichia coli* dans les hôpitaux, *Pseudomonas fluorescens*, *Salmonella* et *Listeria monocytogenes* dans le domaine de l'agro-alimentaire, et *Klebsiella pneumoniae* et *Staphylococci* un peu partout.

Combattre les bactéries n'est pas tâche facile. Ces êtres vivants, que l'on considère volontiers comme primitifs car ils ne comportent pas de noyau cellulaire, ont développé des mécanismes de défense extrêmement sophistiqués contre les agressions extérieures. Les bactéries sont entourées de multiples barrières de protection (parois, membranes...) et sont capables de mettre en œuvre des protéines spécialisées pour dégrader ou expulser les molécules chimiques qui leur

seraient toxiques. Elles peuvent aussi se regrouper au sein de colonies et former des biofilms impénétrables.

Des souches de *Staphylococcus aureus* résistantes à tous les antibiotiques connus à ce jour ont été découvertes au Japon et aux États-Unis [3, 5]. Le dernier rempart que formait la vancomycine vient de sauter sous la pression de sélection du monde bactérien. Il en est de même pour les sels biocides d'argent ou d'étain que les bactéries parviennent désormais à expulser de leur cytoplasme grâce à des pompes spécialisées [6].

Il est donc extrêmement important de trouver de nouvelles formes de lutte ou à tout le moins de contrôle de la prolifération bactérienne. C'est ce que propose notre équipe à l'Institut Curie sous la forme de surfaces dites « hyperbactéricides ». L'originalité de l'approche est qu'elle ne nécessite pas de molécules nouvelles mais qu'elle propose une utilisation plus rationnelle des molécules existantes. Elle consiste à regrouper toutes les molécules actives sur une même surface solide au lieu de les disperser dans une solution. L'action coopérative exercée sur les bactéries lorsqu'elles viennent au contact de la paroi traitée s'avère beaucoup plus efficace que la somme des actions individuelles et les effets obtenus sont spectaculaires [7]. Ces résultats ont pu être acquis grâce aux connaissances antérieures accumulées par notre groupe sur le dépôt contrôlé de molécules organiques en couche d'épaisseur monomoléculaire et qui ont déjà fait l'objet de plusieurs publications [8-11].

Principe de fabrication des matériaux hyperbactéricides

La méthode

La méthode que nous avons développée pour rendre un matériau hyperbactéricide consiste à couvrir sa surface avec un tapis continu et homogène de molécules biocides. Pour

* Laboratoire de physico-chimie « Curie » (UMR 168), Institut Curie, section Recherche, 26, rue d'Ulm, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.42.34.67.89. Fax : 01.40.51.06.36.
E-mail : Francis.Rondelez@curie.fr

** Laboratoire de physico-chimie « Curie » (UMR 168), Institut Curie, section Recherche, 26, rue d'Ulm, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.42.34.67.73. Fax : 01.40.51.06.36.
E-mail : Pascal.Bezou@curie.fr

être efficace, on doit être capable de former une couche dense, homogène et d'épaisseur monomoléculaire. De plus, l'orientation des molécules doit être contrôlée de façon à ce que leur partie active soit tournée vers le milieu extérieur (figure 1).

L'épaisseur totale du dépôt est de l'ordre de quelques nanomètres seulement. Les liaisons chimiques entre chaque bâtonnet et la surface du matériau, ainsi qu'entre un bâtonnet et son cône, sont des liaisons covalentes, permanentes et extrêmement résistantes. Le traitement est donc irréversible dans les conditions habituelles d'utilisation.

Le traitement comprend trois étapes. On commence par activer chimiquement la surface à traiter pour créer des sites réactifs. On fait ensuite réagir les groupes superficiels ainsi formés avec des molécules espaceurs qui vont jouer le rôle de « porte-greffe ». Enfin, on fait une dernière réaction chimique sur le tapis organique formé pour incorporer les fonctions biocides. A condition de procéder avec soin, on parvient ainsi à former une couche biocide d'épaisseur monomoléculaire et bien orientée à la surface du matériau. Les conditions à réaliser pour une telle réaction dépendent du substrat. Dans le cas du verre, elles ont été bien étudiées par notre groupe vers le milieu des années 1990. Nous avons montré qu'elles dépendent d'une part de l'état d'hydratation de la surface avant traitement et, d'autre part, de la température à laquelle est effectuée la réaction [9]. C'est ainsi qu'il existe une température critique à ne pas dépasser sous peine d'obtenir une couche mal définie, et qui dépend de la longueur de la molécule espaceur, généralement une chaîne hydrocarbonée et fonctionnalisée à ses 2 extrémités [8]. Le

détail des traitements et leur durée varient en fonction des matériaux à traiter, mais le principe reste toujours identique. Il est possible de visualiser la formation de la couche monomoléculaire par la technique optique dite d'ellipsométrie et qui est basée sur l'analyse de la polarisation de la lumière laser réfléchiée par la surface de l'échantillon. La figure 2 montre une cartographie de la surface d'un disque de silicium oxydé, aux différentes étapes du traitement.

Les matériaux

De nombreux matériaux peuvent être traités par ce procédé. Nous avons traité avec succès des matériaux minéraux comme le verre, des matériaux plastiques comme le polychlorure de vinyle (PVC), et enfin des matériaux du monde vivant comme la cellulose.

Comme le traitement se fait en phase liquide, la forme de la surface est également sans importance (figure 3). Des tubes ont pu être traités aussi bien que des billes, des plaques ou des objets de forme plus compliquée. La seule condition est que la surface puisse être mise en contact avec la solution de traitement. La paroi intérieure d'un tube creux pourra être traitée aussi facilement que la paroi extérieure si l'on plonge entièrement le tube dans le bain de traitement. Pour traiter uniquement la partie intérieure, il suffit de remplir le tube avec la solution et de boucher les 2 extrémités. Cette flexibilité est très supérieure à celle des traitements par plasma froid ou bombardement d'électrons qui imposent de ne traiter que les parties directement en regard de la source d'irradiation.

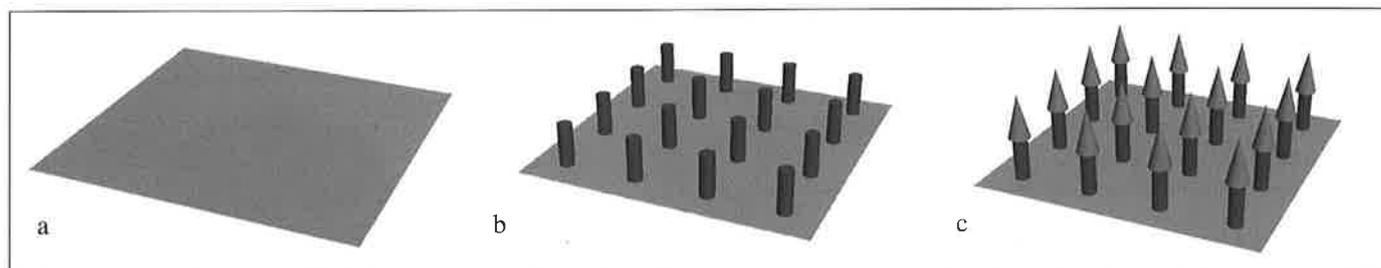


Figure 1 - Représentation schématique d'une surface traitée pour la rendre hyperbactéricide. La figure a montre une surface plane, initialement exempte de tout dépôt organique. Sur la figure b, on voit que des molécules, représentées par un cylindre, ont été déposées sur la surface et que leur orientation est verticale. Sur la figure c, les molécules ont été coiffées par un cône qui symbolise le principe actif biocide, capable de détruire les bactéries qui viendraient au contact de la surface traitée.

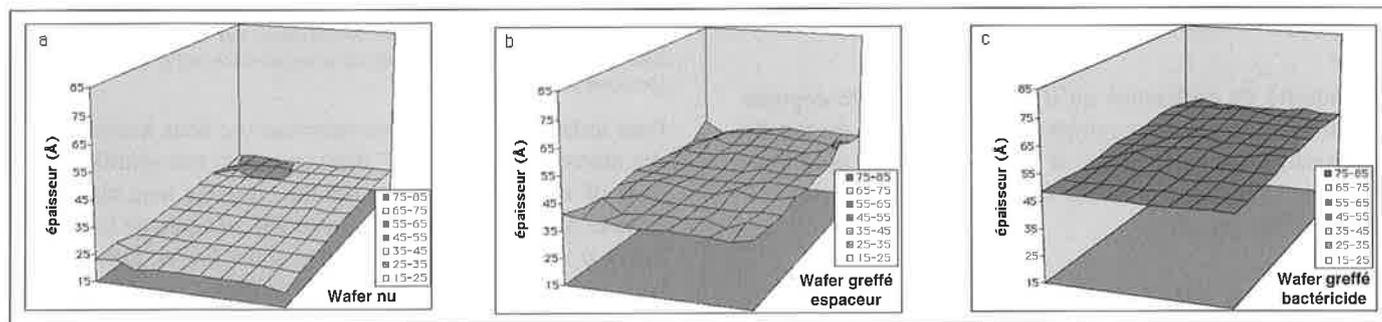


Figure 2 - Image ellipsométrique d'un disque plat de silicium oxydé aux trois étapes du dépôt de la couche biocide. La surface analysée est de 2x2 cm². La figure a montre le silicium recouvert par une couche de silice (d'où le nom de silicium oxydé) d'une épaisseur de 2,3 nm. Après greffage de la molécule espaceur (figure b), on détecte nettement une augmentation de 1,7 nm de la hauteur globale de la couche. Si l'on compare l'épaisseur du dépôt avec un modèle moléculaire, on peut vérifier que les molécules sont bien orientées verticalement et que leur densité dans le plan du substrat est proche de celle d'un empilement compact. La figure c, correspondant au greffage de la molécule biocide, montre une nouvelle augmentation d'épaisseur de 1 nm environ. Une constatation importante est qu'à chaque étape l'épaisseur du tapis moléculaire déposée est identique en tout point de la surface.

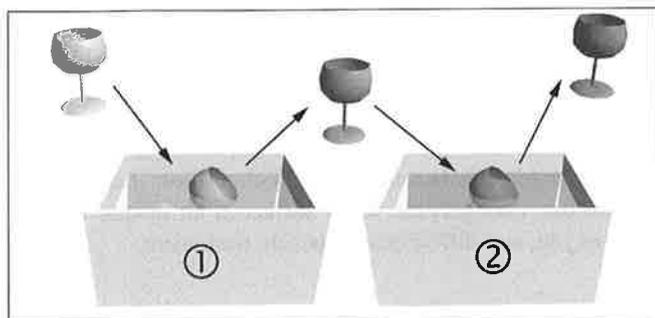


Figure 3 - Comme le traitement se fait en bain liquide, des objets de toutes forme et dimension peuvent être rendus hyperbactéricides.

Les traitements sont à base de chimie douce. Ils ne mettent en jeu que les groupes chimiques superficiels du matériau et, par voie de conséquence, ils ne changent ni les propriétés de volume du matériau initial, ni son apparence. Un tube souple et transparent en PVC ressortira du bain de traitement toujours souple et transparent. Seul leur comportement vis-à-vis d'une solution de bactéries sera modifié.

Les molécules bactéricides

Les molécules bactéricides que nous avons sélectionnées sont des ammoniums quaternaires (figure 4), composés largement utilisés en tant que désinfectants [12]. L'avantage d'un tel choix est que leur faible toxicité sur l'homme est bien établie et que leur spectre d'activité en solution est très large. Leur action sur de nombreuses variétés de germes Gram (+) et Gram (-), ainsi que sur des levures a été largement établie depuis leur première utilisation en tant que germicide par G. Domagk dans les années 1935. Bien entendu, il est possible de greffer d'autres types de molécules biocides en utilisant le même principe. Il est également envisageable d'augmenter le spectre d'activité de la surface traitée en greffant différentes molécules bactéricides sur une même surface (répartition statistique).

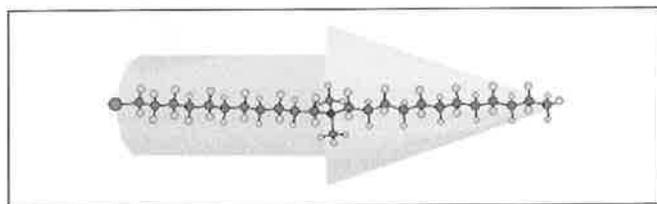


Figure 4 - Exemple de molécule (ammonium quaternaire) qui a été greffée chimiquement à la surface du matériau pour le rendre biocide.

La quantité de molécules qu'il est nécessaire de déposer pour former une couche compacte est très faible du fait de l'épaisseur monomoléculaire. Il suffit de 0,5 mg pour couvrir 1 m². La concentration superficielle est estimée à 0,1 nanomole par cm².

Performances des matériaux hyperbactéricides

Comportement biocide vis-à-vis d'une solution bactérienne

Un matériau dont la surface a été modifiée par greffage d'une couche monomoléculaire d'ammonium quaternaire devient

fortement biocide vis-à-vis des solutions de bactéries avec lesquelles il est mis en contact. Des tests qualitatifs particulièrement frappants ont été effectués sur des tubes souples en PVC de 2,5 mm de diamètre interne. Ces tubes ont été remplis avec une solution nutritive contenant 10⁵ bactéries par mL, et mis à incuber pendant 24 heures dans de bonnes conditions de croissance. Les bactéries choisies, des *Staphylococcus epidermidis*, se divisent toutes les 20 minutes, et la population bactérienne va donc croître rapidement. On constate à la fin du test que la solution retirée du tube témoin est trouble à cause de la lumière diffusée par cette surconcentration bactérienne (figure 5-a). Une numération sur boîte de Pétri montre que le nombre de bactéries vivantes est supérieur à 10⁸ par mL. La situation est totalement différente pour un tube dont la paroi intérieure a été traitée (figure 5-b). La solution retirée du tube est toujours claire et la numération montre une absence totale de bactéries encore vivantes. **La solution initiale a été entièrement décontaminée.**

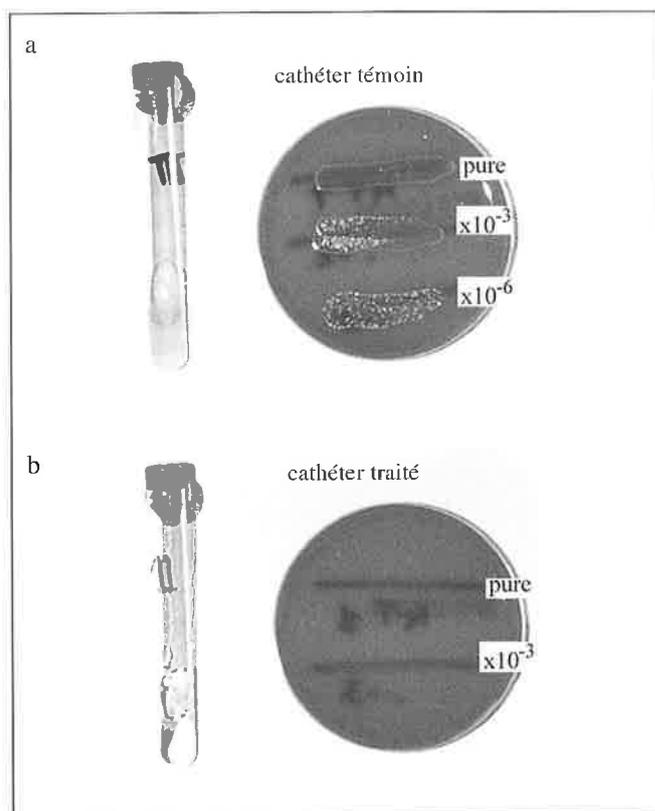


Figure 5 - Résultat des tests bactériologiques sur des tubes en PVC. La limite de sensibilité de la méthode de dénombrement est d'environ 20 bactéries par mL.

Pour tester la vitesse de décontamination, nous avons plongé des morceaux de tube PVC dans un milieu non nutritif contenant 10⁵ bactéries Gram (+) par mL. Dans le bain témoin, le nombre de bactéries est donc invariable au cours du temps. La figure 6 montre les mesures faites après 1 h et 24 h dans le bain contenant les tubes dont les surfaces ont été rendues hyperbactéricides. La population bactérienne chute d'un facteur 10 au bout de la première heure et d'un facteur 1 000 au bout de 24 heures pour atteindre la limite de dénombrement indiquée par le trait horizontal en pointillés. Une décroissance similaire est observée pour une levure. Le facteur limitant ici est, bien entendu, le temps nécessaire pour que toutes les bac-

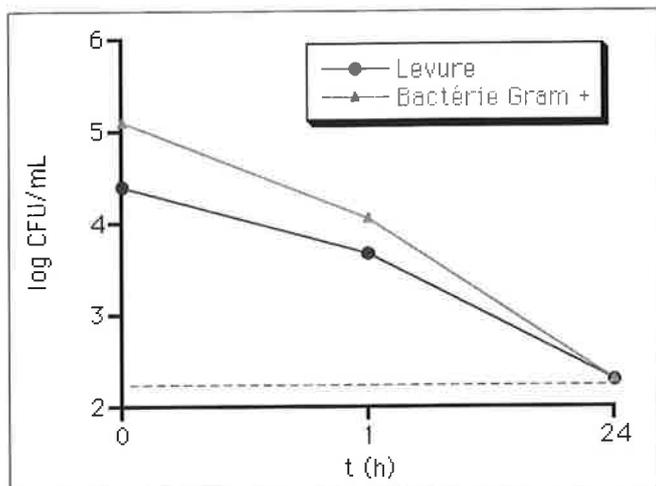


Figure 6 - Évolution de la population de bactéries (rond noir) et de levures (triangle) en fonction du temps dans une solution aqueuse en contact avec des morceaux de PVC hyperbactéricides. La limite de sensibilité est indiquée par un trait en pointillé.

téries viennent au contact de la paroi traitée. Ce temps est fonction de la mobilité des bactéries et du rapport surface traitée sur volume à décontaminer. Dans ce cas précis, le rapport est de $14 \text{ cm}^2/\text{mL}$ et le coefficient de diffusion des bactéries est de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Le spectre d'activité de ces surfaces hyperbactéricides est très large : nous avons observé un effet bactéricide quasi total sur toutes les bactéries Gram (+) et sur 4 des 5 levures testées à ce jour. Nous avons également observé un effet, quoique plus faible, sur des bactéries Gram (-) qui sont connues pour être plus résistantes aux ammoniums quaternaires.

Le greffage est irréversible et il n'y a pas de réaction chimique entre les fonctions biocides et les bactéries, donc le traitement hyperbactéricide doit être permanent. Cette hypothèse a été testée en réutilisant 3 fois de suite un objet traité pour décontaminer des solutions de *Staphylococcus epidermidis* (10^5 B/mL). Nous avons constaté effectivement que **le comportement bactéricide reste inchangé au cours des différents essais**. De plus, un examen visuel montre que de larges taches blanches apparaissent sur la paroi interne des tubes non traités, alors que les tubes traités restent parfaitement transparents. Une coloration au violet de gentiane prouve que ces taches correspondent effectivement à des colonies bactériennes. **Le traitement hyperbactéricide inhibe la formation des biofilms en détruisant les bactéries au fur et à mesure de leur adhésion sur la paroi traitée.**

Comparaison entre le comportement de molécules biocides en solution libre et greffées en une couche hyperbactéricide

Nous en arrivons maintenant au chiffre clef qui va permettre de justifier l'appellation de surfaces hyperbactéricides que nous associons à ce type de matériau. Pour cela, nous avons comparé la concentration résiduelle en bactéries au bout d'une heure dans un inoculum mis en contact, soit avec des ammoniums quaternaires en solution (bactéricides libres), soit avec les mêmes molécules mais greffées de façon covalente sur un substrat solide. Connaissant la surface de l'objet hyperbactéricide, la densité du greffage et le volume de la

solution à décontaminer, on peut facilement calculer que, dans ce dernier cas, la concentration moyenne de molécules biocides est équivalente à 0,6 ppm. C'est donc une concentration extrêmement faible. Elle est totalement inhabituelle en bactériologie classique pour laquelle les doses courantes vont de 10 à 100 ppm suivant les biocides. Sur la figure 7, on constate néanmoins que cette concentration ultrafaible a la même efficacité qu'une solution de bactéricides libres comprise entre 10 et 50 ppm. **Le fait de greffer les molécules sur une surface augmente leur efficacité globale de 20 à 100 fois par rapport à une solution libre.**

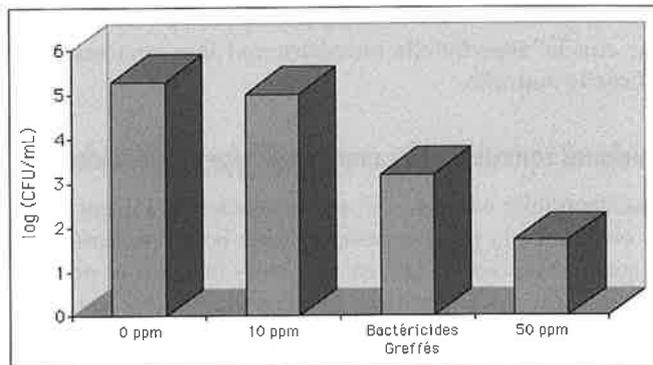


Figure 7 - Concentration en bactéries dans un inoculum mis en contact pendant 1 heure avec des molécules biocides qui sont soit dispersées aléatoirement en solution (10 et 50 ppm), soit regroupées dans une couche hyperbactéricide (bactéricides greffés). La concentration équivalente pour les bactéricides greffés est d'environ 0,6 ppm.

Une nouvelle bactériologie

Concentrations locales en molécules biocides très inhabituelles

Dans le cas des matériaux hyperbactéricides, les concentrations locales sont considérables du fait de l'empilement compact des molécules au sein de la couche monomoléculaire. En admettant une densité de 1 ammonium quaternaire tous les nm^2 et une épaisseur de couche de 2 nm, on arrive à une concentration superficielle de 1 mole par litre. A titre de comparaison, les concentrations auxquelles sont utilisés les ammoniums quaternaires en solution pour obtenir un effet bactéricide sont tout au plus de 100 micromoles par litre, soit dix mille fois plus faibles. On peut calculer qu'une bactérie de $1 \mu\text{m}$ de dimension moyenne venant en contact avec la surface traitée sera soumise à l'action simultanée de 10^6 molécules biocides. En solution, ce nombre restera mille fois plus faible si on ne veut pas atteindre des doses nocives ou dangereuses pour l'homme ou l'animal.

On pourrait craindre que ces fortes concentrations ne créent de graves problèmes de toxicité générale si les molécules greffées sur la surface venaient à être relâchées dans l'environnement. Outre que ce risque est extrêmement faible vu que les molécules biocides sont liées de façon irréversible au matériau solide, il se produirait immédiatement un effet de dilution qui réduirait le danger à néant. On peut calculer que si toutes les molécules greffées sur un tube de 1,5 mm de diamètre interne étaient relarguées en solution, la concentration résultante dans

le volume libre serait de 1,4 ppm. Les ammoniums quaternaires sont hémolytiques à partir de 15 ppm.

Généralement, les efforts des grandes sociétés pharmaceutiques sont centrés sur la découverte de principes actifs nouveaux et qui puissent avoir une action sur les bactéries récalcitrantes. Ceci suppose d'énormes investissements en temps et le recours à des actions de criblage systématique ou de chimie combinatoire longues et coûteuses. Ceci pose également le problème de la certification et des autorisations légales [13]. Le concept des surfaces hyperbactéricides permet une approche radicalement différente puisque basée sur l'utilisation de molécules existantes et dont les effets ont déjà été prouvés. C'est la localisation de ces molécules dans une couche superficielle ultradense qui leur confèrent une efficacité nouvelle.

Quelques contraintes des matériaux hyperbactéricides

Une contrainte évidente est que les bactéries doivent venir au contact de la paroi hyperbactéricide pour être sensible à la surconcentration locale en molécules biocides et pouvoir être détruites. La cinétique de décontamination est donc imposée par la mobilité des bactéries. Si l'on ne peut compter que sur l'agitation thermique et le mouvement brownien, il est bien connu que la dynamique sera lente et va croître comme le carré de la distance à parcourir. En 24 heures, on ne pourra raisonnablement espérer décontaminer un inoculum que sur des distances inférieures à quelques millimètres. Bien entendu, la situation change radicalement si la bactérie est munie de cils ou flagelles et est donc mobile ou si la solution est agitée artificiellement ou par convection thermique. Dans ce cas, les temps de décontamination deviennent beaucoup plus courts.

Une autre contrainte à prendre en compte est que la surface ne doit pas être recouverte par d'autres types de molécules éventuellement présentes dans la solution à décontaminer. Si ces molécules venaient à se fixer sur la paroi, elles écranteraient les molécules biocides de l'inoculum contenant les bactéries.

De multiples domaines d'applications

Les matériaux hyperbactéricides sont susceptibles d'apporter des solutions intéressantes dans tous les grands domaines d'activité industrielle où les risques de contamination bactérienne sont incontournables.

C'est sûrement vrai dans les industries agro-alimentaires. Les problèmes récents dus à la listériose et qui ont affecté l'industrie fromagère de Normandie sont encore dans toutes les mémoires. Les yaourts, le lait, les jus de fruits sont des cibles privilégiées de contamination. Dans les hôpitaux, les infections nosocomiales causées par des germes pathogènes sont également très nombreuses et coûteuses en vies humaines. On considère que plus de 30 % des cathéters vasculaires implantés sur des durées supérieures à 3 jours sont contaminés. La levure *Candida albicans* et les staphylocoques en sont les responsables principaux. On pourrait donc recouvrir les parois des cathéters hospitaliers avec un revêtement hyperbactéricide qui leur soit spécifiquement ciblé. On peut d'ailleurs songer à traiter de la même manière

tout autre objet hospitalier « à risque » car utilisé sur des individus dont les défenses naturelles sont affaiblies. On peut citer les sondes urinaires, les cartouches de dialyse rénale, les poches à sang et les endoscopes. De même, dentistes et prothésistes pourront souhaiter des amalgames et des ciments autoprotégés.

De façon plus futuriste, on pourra un jour avoir besoin de gaines de câble électrique résistantes aux agressions bactériennes, de tuyaux métalliques moins sensibles à la corrosion provoquée par leur métabolisme, ou encore de circuits électroniques bactériologiquement propres pour assurer l'évolution de la micro- vers la nano-électronique.

Conclusions

Le traitement de type chimie douce en phase liquide, qui est décrit dans cet article, permet de conférer des propriétés antibactériennes à un grand nombre de matériaux et de les transformer en matériaux bactériologiquement propres. La méthode consiste en un greffage chimique irréversible, sur la surface à traiter, de molécules organiques sélectionnées pour leur propriétés biocides (bactéricides, fongicides, etc.). Les conditions de dépôt sont soigneusement contrôlées de façon à obtenir une couche monomoléculaire de très faible épaisseur (quelques nanomètres) et de très forte densité (le taux de couverture est proche de la saturation).

Le traitement est efficace, irréversible, durable et peu coûteux car il ne nécessite que des quantités de matière active très faible. Il résiste bien également aux agressions extérieures. Enfin, il n'y a pas de difficulté de principe à traiter des objets finis, de forme et dimension quelconques. Tout ceci explique les nombreuses utilisations potentielles, et dont certaines sont en cours de validation industrielle.

Remerciements

Nous avons bénéficié de nombreuses discussions avec O. Bouloussa et P. Nassoy, et de l'aide technique de Q. Wijngaards.

Références

- [1] Jeanblanc A., *Le Point*, **1997**, 1272, p. 64.
- [2] Raad II., *Middle East Journal of Anesthesiology*, **1994**, 12(4), p. 381.
- [3] *L'Expansion*, **1996**, 525, p. 122.
- [4] Davies J., *Nature*, **1996**, 383, p. 219.
- [5] Lessing M.P.A., Raftery M.J., *The Lancet*, **1998**, 351, p. 601.
- [6] Gupta A., Silver S., *Nature Biotechnology*, **1998**, 16, p. 888.
- [7] Rondelez F., Bezou P., Bouloussa O., *Surfaces Hyperbactéricides*, brevet n° 27 51 882 du 6 février **1998**.
- [8] Brzoska J.B., Shahidzadeh N., Rondelez F., *Nature*, **1992**, 360, p. 719.
- [9] Parikh A.N., Allara D.L., Ben Azouz I., Rondelez F., *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98, p. 7577.
- [10] Brzoska J.B., Ben Azouz I., Rondelez F., *Langmuir*, **1994**, 10, p. 4367.
- [11] Allara D.L., Parikh A.N., Rondelez F., *Langmuir*, **1995**, 11, p. 2357.
- [12] Dauphin A., Darbord J.C., *Hygiène Hospitalière Pratique*, EMI Techniques et Documentation Lavoisier, **1985**.
- [13] McCoy M., *Chemical and Engineering News*, **1998** (novembre 9), p. 21.

Lubrifiants d'origine naturelle : quel avenir pour le développement de cette filière ?

Pascale Satgé de Caro* ingénieur, **Antoine Gaset*** professeur, directeur de laboratoire

Summary : *Lubricants based on renewable resources : which future for the development of this value chain ?*

The market of lubricants is dominated by mineral oil based products the ecological characteristics of which are not satisfactory. We can estimate that about 30 % of used lubricants end up in the environment, either because they cannot be collected or they are subjected to accidental losses or voluntary disposals .

On the other hand, oleochemists have at their disposal a new generation of vegetable oils the characteristics of which are particularly adapted to lubricant applications. The natural resulting formulations are able to satisfy both technical requirements and environmental/health issues.

This paper sums up the work led in 1997 and 1998 by the group « Lubricants and Environment », initiated by ADEME¹ and ONIDOL². This study was materialized with testing campaigns of vegetal based lubricant oils on industrial sites.

Mots clés : *Biolubrifiants, performances, applications, impact environnemental et sanitaire, réglementations, faisabilité technique et économique.*

Key-words : *Biolubricants, performances, applications, environment, health, regulations, technical and economical feasibility.*

L'évolution relativement récente du marché vers des formulations éco-compatibles s'est déroulée de façon inégale selon les domaines d'applications et selon l'implication des pays. C'est pourquoi une étude attentive de la situation actuelle s'imposait ; la finalité de ce travail était la réalisation d'un état des lieux objectif pour permettre d'identifier les difficultés auxquelles le marché est confronté ainsi que les créneaux les plus prometteurs pour le développement des lubrifiants d'origine végétale. Parmi les lubrifiants qui offrent des garanties de respect environnemental, le potentiel des lubrifiants d'origine naturelle mérite d'être étudié de plus près.

Présentation du marché et de la filière lubrifiant

La France, avec une consommation en lubrifiants, toutes catégories confondues, de 886 451 tonnes en 1998, se situe au second rang des pays européens après l'Allemagne (tableau I).

Au début des années 90, le marché des biolubrifiants a connu quelques hésitations face aux « erreurs de jeunesse » commises dans les pays initiateurs (Allemagne, Autriche,

* Laboratoire de chimie agro-industrielle, unité mixte de recherche INRA, École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (ENSCT), 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 04. Tél : 05.62.88.57.24. Fax : 05.62.88.57.30. E-mail : lccatar@cict.fr

Tableau I - Marchés intérieurs des lubrifiants en 1997.

	en milliers de tonnes
Allemagne	1 159
France	900
Royaume-Uni	872
Italie	714
Espagne	451
Belgique	211
Consommation dans l'Union européenne	4 958

(Source Eurolub)

Suisse notamment). Mais le marché a pu repartir sur des bases saines ; les gammes de produits se sont perfectionnées et se sont élargies aux esters semi-synthétiques encore appelés esters oléochimiques³, tandis que les performances techniques ont pris définitivement le devant de la scène.

Actuellement, au niveau européen, la part de marché des lubrifiants d'origine naturelle tourne autour de 2 %, mais il existe quelques disparités entre pays. L'Allemagne, l'Autriche et la Suède sont, proportionnellement à leur consommation, les pays qui utilisent le plus de lubrifiants dits respectueux de l'environnement [1].

En considérant les défis techniques et environnementaux des années à venir, on peut estimer que la part de marché susceptible d'être substituée à moyen terme par une base végétale ou par un de ses dérivés s'élève à 1 Mt, soit environ à 20 % de la consommation actuelle en Europe. A titre indicatif, cette substitution représente environ 20 % de la surface totale en colza et en tournesol actuellement cultivée en Europe de l'Ouest.

Les relations et les contraintes qui animent l'ensemble de la filière « lubrifiants végétaux » sont schématisées sur la figure 1.

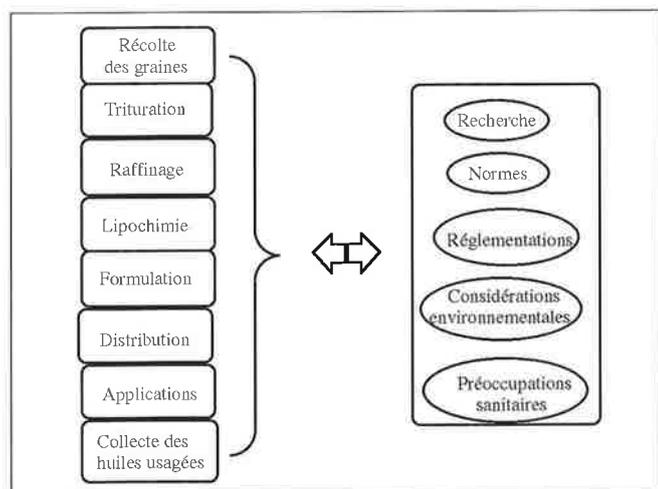


Figure 1 - Pôles d'activité impliqués dans la filière lubrifiants végétaux.

Pour établir une stratégie cohérente de développement pour les lubrifiants d'origine naturelle, l'ensemble de ces interactions mérite d'être pris en considération.

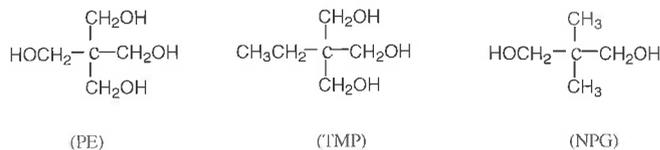
Les nouvelles générations d'huiles lubrifiantes : adéquation entre exigences techniques et performances produits

L'agro-industrie joue un rôle primordial pour l'amélioration des huiles destinées aux formulations lubrifiantes. La sélection variétale comme l'intervention des biotechnologies ont permis de mettre au point de nouvelles variétés de plantes oléagineuses riches en acides érucique, oléique ou laurique. En particulier, les hautes teneurs en acide oléique, que l'on trouve par exemple chez le tournesol oléique, permettent d'améliorer la stabilité thermique et la résistance à l'oxydation des produits finis.

Les huiles végétales peuvent être utilisées directement, en formulation avec un antioxydant, et à des températures n'excédant pas 70 °C, ou bien sous forme modifiée (polymérisée, soufflée...).

Pour une lubrification haut de gamme, il est préférable de faire subir aux huiles végétales des modifications chimiques supplémentaires conduisant aux esters oléochimiques. Les transformations suivantes sont alors requises ;

- une modification de la structure triglycéride : le glycérol est remplacé par un polyol plus résistant tel qu'un isosorbitol ou un néopentylpolyol [2], le plus souvent le pentaérythritol (PE), le triméthylolpropane (TMP) ou le néopentylglycol (NPG).



- une modification de la chaîne hydrocarbonée par réaction d'ozonolyse, conduisant à des mono- ou diesters courts, après combinaison avec un alcool. Par exemple, l'ozonolyse de l'acide oléique fournit de l'acide pélargonique en C9 et de l'acide azélaïque (diC9). L'acide érucique produit de la même façon de l'acide pélargonique et de l'acide brassylrique (diC13). Les possibilités de combinaisons entre acide gras/alcool/ester deviennent alors très variées, conduisant à différentes catégories de dérivés estérifiés.

Les esters végétaux sont connus depuis longtemps pour leurs propriétés naturelles d'anti-usure et d'extrême pression qui leur confèrent des performances remarquables en lubrification, contribuant à une bonne tenue du matériel. L'efficacité des lubrifiants à base d'esters naturels peut se traduire également par une durée de vie prolongée pour le lubrifiant, associée à des doses d'emploi réduite (tableau II).

Tableau II - Avantages liés à l'utilisation d'une huile lubrifiante à base d'esters naturels.

Propriétés	Résultats	Bénéfices
Anti-usure	usure réduite	- faible consommation d'huile - longévité accrue du matériel
Onctuosité	- bonne adhérence du produit sur le support - persistance d'un film lipophile	- maintenance réduite - protection contre la corrosion
Bonne solubilité des additifs	performances accrues	compatibilité avec de nouveaux additifs
Pouvoir dispersant Stabilité thermique	- absence de dépôts liés au phénomène de cokéfaction - propreté du mécanisme ou du moteur	- maintenance réduite - additivation réduite - intervalle de vidange allongé
Eco-compatibilité	- biodégradabilité - moindre toxicité	- respect de l'environnement et confort des manipulateurs - meilleure image de marque - réduction des taxes/redevances

Quant aux additifs, leur nature a une influence non négligeable sur le caractère éco-compatible de la formulation lubrifiante. C'est pourquoi, une évolution s'est également amorcée en matière d'additivation : la recherche de performances accrues est désormais associée à l'obtention de caractéristiques d'innocuité biologique. Ce nouveau type d'additifs correspond à des composés organiques aux propriétés multifonctionnelles, dépourvus d'effets toxiques [3].

Des sociétés comme PCAS, Lubrizol et Rhein Chemie travaillent dans ce sens. Par exemple, la fonctionnalisation chimique des motifs triglycérides est une méthode de préparation d'additifs polyfonctionnels [4, 5].

Le *tableau III* indique des catégories de composés qui répondent à ce souci de moindre toxicité. On trouve également certains types de composés soufrés pourvus d'une excellente biodégradabilité, et qui se sont avérés plus performants au sein d'une base végétale (esters ou triglycérides) plutôt que dans une base minérale [3].

Tableau III - Exemples d'additifs pour formulations lubrifiantes éco-compatibles.

Types d'additifs	Propriétés recherchées
Esters gras sulfurisés	extrême pression
Sulfonates de sodium, de calcium, d'amines... dans une matrice dissolvante à base végétale	anti-corrosion
Esters succiniques	anti-corrosion
Amines et amides à chaînes longues	anti-corrosion et émulsion
Xanthanes et autres polysaccharides	viscosifiant
Tertio butyl phénols	anti-oxydant

Une réponse aux préoccupations d'ordre environnemental ainsi qu'en matière d'hygiène et de sécurité

Les huiles usagées perdues sont entraînées par les eaux de pluie, et vont polluer sols et nappes phréatiques. C'est pourquoi l'utilisation de formulations d'origine naturelles dotées d'une haute biodégradabilité et d'une faible écotoxicité (*tableau IV*) est tout à fait recommandée pour les applications présentant un taux élevé de rejet dans l'environnement [6]. Une étude a montré que la biodégradabilité d'une huile usagée à base végétale n'est pas altérée par rapport à celle de l'huile neuve, à condition bien sûr que l'huile usagée n'ait pas été polluée par des substances nocives au cours de son utilisation [7].

Tableau IV - Biodégradabilités primaires de bases lubrifiantes.

Huile de base	Biodégradabilité primaire (CEC)
Huile minérale	10 - 30 %
Poly α -oléfines (PAO)	20 - 80 %
Esters synthétiques	70 - 90 %
Esters oléochimiques	> 90 %
Huile de colza	> 95 %

Vis-à-vis du problème de pollution des eaux, les atouts des bases végétales pourront se mesurer par la réduction des hydrosolubles polluants ainsi que par la diminution des

volumes de lubrifiants consommés, consécutive à la réduction des doses d'emploi.

De la même façon, la substitution des bases minérales par des bases végétales pourrait fortement amoindrir l'impact sanitaire, notamment dans les domaines de l'industrie mécanique (automobile, travail des métaux), de la métallurgie et de la construction. A ce sujet, le BIT (Bureau International du Travail) a répertorié certaines maladies professionnelles (allergies cutanées et respiratoires à divers degrés de gravité) consécutives à l'utilisation de lubrifiant d'origine minérale, en particulier lorsque ces huiles sont appliquées par vaporisation [8].

En France, les registres de la caisse primaire d'assurance maladie indiquent que ces affections représentent en moyenne 2 % du total des maladies professionnelles, ce qui correspond à une moyenne de 7 025 journées perdues par an, par incapacité temporaire.

Les CRAM ont prévu de réduire les cotisations des entreprises qui s'efforcent d'atténuer les effets liés à la toxicité d'une huile lubrifiante. Mais il semble que ce type de mesure ne se montrera efficace que si l'application en est simple et représente un intérêt substantiel pour une entreprise.

Les créneaux

Les **huiles perdues** font partie des catégories de lubrifiants qu'il n'est pas possible de récupérer après usage. Ces produits se retrouvent directement au contact de l'environnement et génèrent divers effets toxiques. Les applications qui sont à l'origine de ces huiles perdues sont répertoriées dans le *tableau V*.

Tableau V - Lubrification « perdue ».

Applications	Consommation française (en t)	Base végétale adaptée*
Chaîne de tronçonneuse	10 000	HVA
Démoulage/décoffrage	8 000	HVA/EO
Moteur 2 temps	11 000	EO
Chemin de fer (rail, aiguillage...)	850	HVA/EO
Mouvements (systèmes pneumatiques, glissières...)	30 600	HVA
Taille de pierre (carrières)	-	HVA
Ensimage	6 000	EO

* en substitution aux bases minérales conventionnelles
HVA : huile végétale avec additifs
EO : Esters oléochimiques

L'ensemble de ces applications représente plus de 10 % de la consommation totale en lubrifiants.

Les **applications dites à risques** génèrent quant à elles des pertes de lubrifiants occasionnelles, essentiellement causées par fuites ou par ruptures de circuits (*tableau VI*).

Que ce soit pour les applications citées dans le *tableau V* ou dans le *tableau VI*, il est possible de choisir des formulations d'origine végétale adaptées aux cahiers des charges correspondants.

Tableau VI - Types de lubrification générant des dispersions fréquentes de produits.

Applications	Consommation française (en t)	Base végétale adaptée*
Systèmes hydrauliques	100 000	HVA/EO
Moteurs 4 temps	420 000	EO
Dispositif d'engrenage et amortisseurs	-	HVA/EO
Usinage des métaux	33 000	HVA/EO
Activités off-shore	100 000	EO

* en substitution aux bases minérales conventionnelles

HVA : huile végétale avec additifs

EO : Esters oléochimiques

En France, l'ensemble des créneaux répertoriés dans les deux tableaux correspond à environ 250 000 tonnes de lubrifiants dont on ne maîtrise pas le devenir, soit 30 % de la consommation.

Malheureusement, l'efficacité des dispositifs de collecte ne peut réduire ce chiffre que dans de faibles proportions. Il faut donc agir au niveau de la nature même du produit en privilégiant les huiles éco-compatibles performantes. Or, pour de nombreuses applications, les bases végétales sont en mesure d'apporter une réponse intéressante.

Considérations économiques

Le prix d'achat des lubrifiants d'origine végétale reste encore supérieur à celui des lubrifiants conventionnels. Certes, l'augmentation des volumes commercialisés permettra dans l'avenir d'abaisser le prix de revient, mais sans pour autant pouvoir atteindre les coûts des lubrifiants classiques. Cependant, ceci ne doit pas constituer un point d'écueil, car, à la tentation commune de ne considérer que le prix d'achat du lubrifiant, il faut opposer le réflexe de calcul de la rentabilité réelle du produit grâce à la réalisation d'un bilan global (figure 2).

- le prix du produit neuf,
- la dilution du produit/les quantités utilisées,
- la durée de vie du matériel, les coûts des opérations de surveillance et de maintenance,
- la durée de vie du lubrifiant, les coûts de remplacement du fluide, les fréquences des opérations de vidange/de nettoyage,
- les coûts du traitement des fluides usés,
- le montant annuel des taxes et des assurances,
- l'impact d'une amélioration des conditions de travail.

Figure 2 - Paramètres à évaluer en fonction de la nature du lubrifiant.

A travers l'évaluation de chacun de ces critères [9], l'objectif est de montrer que les avantages obtenus à court, moyen et long terme sont en mesure de compenser le surcoût direct perçu à l'achat du produit. Ce bilan doit être réalisé pour chaque type d'application.

A titre d'exemple, le tableau VII montre comment la réduction de consommation acquise par rapport aux produits conventionnels génère des coûts d'utilisation comparables à ceux habituellement observés.

Tableau VII - Caractéristiques économiques des formulations à base naturelle comparées aux bases minérales.

Application	Prix (facteur multiplicatif)	Réduction de consommation	Coût (facteur multiplicatif)
Chaîne de tronçonneuse	1,5	50 %	0,75
Fluide hydraulique	2 à 4	100 à 25 %	2 à 1
Compresseur	2 à 6	100 à 50 %	2 à 3
Démoulage	2 à 3	30 à 100 %	0,6 à 0,3
Graisses	1,5	20 %	0,3

(Source Fina Research)

Par ailleurs, le choix d'un lubrifiant éco-compatible peut être associé à la démarche environnementale ISO 14 000 conduite par une entreprise. Dans ce cas, les retombées contribuent à l'image favorable de l'entreprise et ouvrent la possibilité de conquérir de nouveaux marchés.

Aux considérations à l'échelle micro-économique vient s'ajouter le point de vue macro-économique : une réduction des coûts de dépollution, le maintien de la biodiversité, l'amélioration des conditions sanitaires... sont autant d'avantages dont peut bénéficier l'ensemble de la collectivité.

Enfin, le développement de la filière végétale contribue à valoriser des ressources renouvelables disponibles sur le territoire national, génératrices d'activités et ne contribuant pas à alimenter l'effet de serre.

Les dispositifs normatifs ou réglementaires

Il est souhaitable que des dispositifs de ce type soient mis en place pour assurer un développement pérennable aux lubrifiants associant performances et respect de l'environnement.

- La **biodégradabilité** des lubrifiants est le plus souvent évaluée selon les protocoles issus du Conseil européen de coordination CEC (biodégradabilité primaire) et de l'Organisation de Coopération et de Développement Économique OCDE (biodégradabilité ultime). L'éventail des normes en la matière ne cesse de s'élargir, mais toutes les méthodologies ne sont pas adaptées au cas des lubrifiants, c'est-à-dire à des composés non hydrosolubles.

- L'**écotoxicité** (terrestre ou aquatique) est évaluée à l'aide des directives de l'OCDE (section 2 : effects on biotic systems).

On peut également faire appel au critère allemand « WGK »⁴ qui définit une échelle de risque de 1 à 6 en matière de pollution aqueuse.

Par ailleurs, il est prévu d'introduire progressivement des **spécifications** relatives aux lubrifiants éco-compatibles, dans les normes ISO élaborées par le comité technique « Produits pétroliers et lubrifiants » (ISO TC28). C'est le groupe de travail SC4WG3 (huiles hydrauliques) du TC28 qui est le plus avancé en la matière.

D'autre part, les huiles lubrifiantes sont concernées par **les directives européennes** suivantes :

- les directives 75/439/CEE et 87/101/CEE traitent de la récupération et du traitement des huiles usagées, classées dans la catégorie des déchets à risque.

- la directive 67/548/CEE (1967) prend en compte la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses (pour l'homme), dont les lubrifiants conventionnels. Il a fallu attendre en 1992, les 6^e et 7^e amendements contenus dans la directive 92/32/CEE pour que la notion de danger pour l'environnement soit introduite avec les « Risk and safety phrases ».

La mise en place de ces directives a conduit à une plus grande vigilance de la part des entreprises vis-à-vis des effets potentiels des produits, dès leur conception. Néanmoins, aucun critère minimal en matière d'éco-compatibilité n'est pour l'instant officiellement exigé.

- Des **dispositifs d'homologation** destinés à sélectionner des lubrifiants pour leur qualité d'éco-compatibilité sont mis en place à travers l'Europe.

Il s'agit d'**écolabels** (Ange bleu en Allemagne, Cygne blanc en Pays scandinaves, Milieukeur aux Pays-Bas) ainsi que de **listes positives** de produits répondant à des critères définis ; on peut citer la liste « VERA » du consortium européen Sumovera⁵ ou la liste « Clean lubricants » en Suède.

- L'un des seuls **dispositifs incitatifs** recensé est la mesure fiscale Vamil. Elle est vigoureuse aux Pays-Bas sous forme d'un amortissement fiscal immédiat du matériel de génie civil équipé en fluide hydraulique biodégradable.

- En France, l'**association Cobio** a été créée en 1997 dans le but de rassembler un vivier de connaissances sur les matériaux polymères biodégradables comme sur les huiles éco-compatibles et de mettre en place une dynamique d'échanges dans ces deux domaines.

- Au niveau de la communauté européenne, la DG XIII a fondé le **groupe Sphere+** (Substitution projects for health and environment : lessons from results and experiences). Il s'agit à travers d'exemples concrets d'évaluer et d'analyser les difficultés liées à la substitution de produits comportant des risques pour l'environnement et pour l'homme.

Il semble donc que, progressivement, un cadre approprié au développement des biolubrifiants se mette en place à travers Europe. Cette évolution tient lieu probablement d'étape d'adaptation avant l'intervention de mesures réglementaires plus contraignantes.

Des avancées

Dans de nombreux secteurs d'activité et à travers toute l'Europe, se sont multipliés des exemples réussis d'utilisation de biolubrifiants :

- En **exploitation forestière**, les Pays scandinaves utilisent déjà largement des bases végétales pour les huiles de chaînes de scie et pour les huiles hydrauliques. L'Autriche possède même, depuis 1991, une réglementation (Ordonnance 647/1990) interdisant l'utilisation d'huiles de chaîne de scie non biodégradables ainsi que celles de certaines catégories d'additifs.

- Dans le **BTP**, les huiles de décoffrage habituellement utilisées sont des bases minérales diluées dans un solvant du type kérosène. Outre la réduction de la pollution à proximité d'écosystèmes sensibles, il s'agit de prévenir les maladies professionnelles liées à la manipulation du produit.

A noter que les appels d'offre pratiqués par certaines collectivités locales en Allemagne comportent désormais une clause d'éco-compatibilité pour les huiles de décoffrage.

Le consortium européen Sumovera mène également, dans ce domaine, une campagne de sensibilisation à l'échelle européenne.

En France, le programme « Chantiers verts » mené dans le Nord de la France [10], a conduit des entreprises à conserver les huiles de décoffrage à base végétale qu'elles avaient testées.

- Le **transport ferroviaire** français s'intéresse aux huiles biodégradables pour le graissage des voies et des aiguillages. Des essais ont été réalisés et des esters biodégradables sont déjà majoritairement utilisés pour le graissage des aiguillages. Des améliorations sensibles au niveau du mode d'application et des conditions de travail ont été du même coup réalisées. Pour le graissage des voies, des esters sont en cours d'homologation par la SNCF. La RATP est également intéressée par des formulations à base végétale destinées à son réseau RER soumis à une forte sollicitation en matière d'usure et dans une atmosphère confinée olfactivement sensible.

- Des entreprises du **secteur aéronautique** (Ratier Figeac...) ont d'ores et déjà adopté des fluides de coupe à base végétale en association avec la technique de micro-pulvérisation pour les opérations de fraisage. Cette technologie permet déjà de réduire considérablement les volumes de fluides usagés tout en contribuant à l'amélioration des conditions de travail [11].

- Dans l'**industrie automobile**, les normes européennes antipollution de plus en plus sévères (programme Auto-oil) ont rendu les moteurs particulièrement exigeants en matière de lubrification. Sur ce créneau de la lubrification haut de gamme, les esters oléochimiques sont en mesure d'apporter une solution appropriée, en témoigne l'intérêt croissant de plusieurs constructeurs automobiles. Outre les performances en lubrification, les avantages liés à l'introduction d'esters dans les huiles moteur se mesurent sur le plan de l'espace-temps des vidanges et de la teneur réduite en PAH émis [12].

Pour faire reconnaître leur produit en lubrification moteur, les fabricants d'esters s'associent à des constructeurs. C'est le cas de la société Nycos ou du groupe Fina qui a fait récemment approuver par la firme Mercedes une nouvelle huile contenant une proportion significative d'esters et générant plusieurs pour cent d'économie de carburant.

Néanmoins, dans le domaine des huiles moteurs, il existe des réticences à faire valoir l'aspect biodégradable de l'huile, de peur que les utilisateurs perçoivent ce qualificatif comme une autorisation de jeter l'huile de vidange à l'égout.

- Dans l'**industrie agro-alimentaire**, l'utilisation de bases végétales permettrait de réduire considérablement les risques de contaminations alimentaires, que ce soit par le biais du graissage du matériel de production ou bien lors des opérations de tranchage et de démoulage.

En Europe, l'absence de réglementation fait cruellement défaut, même si la démarche HACCP⁶ (bonnes pratiques de production) sensibilise progressivement les acteurs. Actuellement, seule la législation américaine fournit un agrément (US-FDA H1) pour les lubrifiants qui présentent des garanties en matière d'hygiène et de sécurité, à condition qu'ils soient présents sur le marché américain [13].

Le risque de pollution alimentaire ne pouvant être éliminé, la qualité de bio-compatibilité du lubrifiant se justifie pleinement. L'utilisation de nouvelles gammes de lubrifiants à base végétale (Igol, Fina oleochemicals, Unil Opal,...) devrait se développer rapidement dans ce domaine, du fait de leurs caractéristiques techniques et sanitaires supérieures à celles des huiles blanches paraffiniques codex.

En dépit de ces avancées notoires qui relèvent d'une prise de conscience accrue, il apparaît indispensable de mener des actions destinées à faire davantage connaître ce type de lubrifiants.

Quelles perspectives ?

Aider le marché des lubrifiants biocompatibles à dépasser les derniers obstacles se fera au travers des défis suivants :

- Vaincre les habitudes des utilisateurs s'accompagnant d'une certaine résistance au changement, associée à une méconnaissance des produits.

- Créer un environnement favorable au développement du marché par la mise en place de mesures concrètes (incitations, réglementation à l'échelle européenne).

Les moyens qui peuvent être suggérés sont les suivants :

- Faire la démonstration de la faisabilité technique et économique et en diffuser les résultats ;

- Clarifier les critères de sélection des huiles éco-compatibles (normes adaptées) ;

- Mettre en place des partenariats renforcés entre producteurs, formulateurs, distributeurs et utilisateurs afin d'accroître la compétitivité de la filière ;

- Réaliser des campagnes d'essais et de promotion pour mettre en valeur les qualités de ce type de produits.

D'ores et déjà, des opérations de ce type soutenues par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), ont débuté en France :

- dans le secteur de l'**exploitation forestière**, l'utilisation d'huiles de chaîne de scie, de fluides hydrauliques, d'huiles 2 temps à base végétale font l'objet d'un suivi technique sur plusieurs sites en France.

- dans le secteur du **bâtiment** et des **travaux publics**, une opération pilote est menée en région Midi-Pyrénées avec des formulations d'origine naturelle en tant que huiles de décoffrage pour le béton (construction, génie civil, préfabrication) et huiles de démoulage pour les céramiques.

- dans le secteur de l'**IAA** (industries agro-alimentaires), une étape préliminaire d'audit est réalisée avant d'amorcer des essais sur sites.

Les résultats préliminaires de ces programmes sont encourageants : les lubrifiants à base végétale utilisés à bon escient et en respectant les préconisations donnent entière satisfaction à leurs utilisateurs. De plus, ces essais en condi-

tions réelles mettent en évidence la possibilité de réduire les doses d'emploi, notamment pour les huiles de décoffrage.

En définitive, l'objectif n'est pas de tendre vers une généralisation (utopique) des bases naturelles, mais de montrer qu'elles ont leur place, chaque fois que leur utilisation apporte un plus, ne serait-ce qu'un d'un point de vue environnemental et sanitaire.

En attendant l'application d'une politique plus volontariste en la matière, on préfère s'orienter vers une stratégie fondée sur la capacité du produit à apporter des solutions, sans faire appel au créneau artificiel des subventions.

Remerciements

Nous remercions vivement MM. Gaouyer et Poitrat de l'ADEME (Agence Française de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) ainsi que M. Sylvain Claude de l'ONIDOL (Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux), initiateurs de cette étude, pour leur soutien financier et pour leur précieuse contribution.

Notes

- ¹ ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie.
- ² ONIDOL : Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux.
- ³ Un ester oléochimique est un ester dérivé d'une huile végétale.
- ⁴ WGK : Wassergefährdungsklassen.
- ⁵ Sumovera : substitution of mineral oil based concrete mould release agents by vegetable oil based release agents.
- ⁶ Hazard Analysis Critical Control Point.

Références

- [1] de Caro P., Lubrifiants et environnement : analyse de la situation relative à l'utilisation de lubrifiants d'origine naturelle en France et dans quelques pays européens, *Rapport ADEME / ONIDOL, cote AGBI 1225*, 1997.
- [2] Eychenne V., Mouloungui Z., Gaset A., Les lubrifiants à base d'esters de néopentyl polyols, *OCL*, 1996, vol. 3(1), p. 57-63.
- [3] Fessenbecker A., Roehrs I., Pagnoglou R., Additives for environmentally acceptable lubricants, *NLGI Spokeman*, 1996, vol. 60(6), p. 9-25.
- [4] Satgé de Caro P., Mouloungui Z., Gaset A., Synthesis of derivatives of alkylamino alkyloxy propanol structures by N-alkylation, acylation, and nitration ; Application as fuel Additives, *JAOS*, 1997, vol. 74(3), p. 241-247.
- [5] Satgé de Caro P., Mouloungui Z., Gaset A., Synthesis of alkyloxy (di)alkylamino propanols and dimer compounds for use as fuel additives, *JAOS*, 1997, vol. 4(3), p. 235-240.
- [6] Fessenbecker A., Roehrs I., Pagnoglou R., Additives for Environmentally Acceptable Lubricants, *NLGI Spokesman*, 1996, vol. 60(6), p. 9-25.
- [7] Jahan A., Lubrifiants biodégradables, la solution du futur ?, *Pétrole et techniques n° 407*, 1997.
- [8] Les maladies professionnelles, *Guide d'accès aux tableaux INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité)*, 1996.
- [9] Recueil de conférences CETIM, *Fluides de coupe et environnement*, 1996.
- [10] Limiter la pollution des sols par les huiles de décoffrage, *Le Moniteur*, sept. 1996, n° 4842.
- [11] Les fluides hydrauliques, évolutions et perspectives, *Énergie Fluide*, 1997, n° 2.
- [12] Randles S.J., Wright M., Environmentally considerate Ester Lubricants for the Automotive and Engineering Industries, *Synthetic Lubricants*, 1992, 9(2), p. 145-161.
- [13] Les Lubrifiants, *Industries et Techniques*, 1997, n° 792, p. 161-168.

Un TP de chimie organique au CNAM de Lyon

Synthèse et caractérisation d'oligomères fonctionnalisés de l' ϵ -caprolactone par voie anionique coordonnée

Thierry Hamaide* directeur de recherche, Christelle Miola-Delaite* maître de conférences

Summary : *A practical work in organic chemistry. Synthesis and characterization of functionalized oligocaprolactones by coordinated anionic way*

The polymerisation of ϵ -caprolactone in toluene with aluminium isopropoxide as initiator in the presence of benzyl alcohol as a transfer agent allows to get well-controlled functionalized oligocaprolactones. These syntheses are easily carried out and constitute a versatile framework for practical works for students. Kinetics can be followed by various analytical procedures such as gas chromatography, size exclusion chromatography (SEC) and ^1H NMR. Average molecular weights can be determined by SEC and NMR.

From an experimental point of view, these practical works can be used to illustrate the living character of an anionic polymerization (dependence of the molecular weight on the conversion). The characterization of the chain ends as well as the determination of the average lengths of these functionalized oligocaprolactones are easily performed by NMR. Finally, the required chemicals are less hazardous than those usually needed for anionic polymerization experiments.

Mots clés : *Polymérisation anionique vivante, ϵ -caprolactone, agent de transfert, chromatographie en phase gazeuse, chromatographie par exclusion stérique, RMN.*

Key-words : *Living anionic polymerization, ϵ -caprolactone, transfer reaction, gas chromatography, size exclusion chromatography, NMR.*

La série de manipulations présentées ici fait partie des travaux pratiques du module de chimie organique du centre lyonnais associé du Conservatoire National des Arts et Métiers. Elle a été mise au point en utilisant plusieurs résultats d'une thèse de doctorat [1] effectuée au Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation du CNRS (LCP). Il nous a semblé que ce travail pouvait être intégré, au moins en partie, dans une série de travaux pratiques de chimie macromoléculaire en licence ou maîtrise.

Les travaux pratiques de chimie au centre associé du CNAM de Lyon

De façon générale, ce module de travaux pratiques est construit autour d'une recherche bibliographique et d'un stage d'une semaine effectué dans un

laboratoire de recherches de l'université Claude Bernard ou du CNRS. Recherche bibliographique et stage pratique ne portent pas systématiquement sur le même sujet. L'ensemble de cette recherche bibliographique et du stage fait l'objet d'un rapport écrit suivi d'une soutenance orale.

Ce module se déroule ainsi depuis plus d'une dizaine d'années à la satisfaction de tous les étudiants qui trouvent cette façon de procéder plus motivante pour plusieurs raisons. D'une part, la recherche bibliographique est pour la plupart d'entre eux une première approche de ce type d'exercice qu'ils auront à effectuer lors de l'examen probatoire en début de cycle C. D'autre

part, participer à la vie d'un laboratoire de recherche pendant une semaine au contact des chercheurs leur semble naturellement plus enthousiasmant que les séances traditionnelles de travaux pratiques hebdomadaires. Cette intégration est intéressante à plusieurs titres :

- Même si certains étudiants du CNAM travaillent dans un laboratoire industriel, la plupart d'entre eux ont peu ou pas connu le monde de la recherche dite fondamentale. C'est donc l'occasion pour eux de parler avec les chercheurs et thésards du laboratoire de l'intérêt et du pourquoi de leurs recherches.

- L'étudiant est amené à effectuer un certain nombre d'expériences et à ca-

* Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation, CNRS-ESCE Lyon, 43, boulevard du 11 Novembre, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.17.82. Fax : 04.72.43.17.68. E-mail : hamaide@lcpp.cpe.fr. Conservatoire National des Arts et Métiers, Centre associé de Lyon, 181, avenue Jean Jaurès, BP 7058, 69348 Lyon Cedex 07.

racteriser les produits obtenus. Il travaille seul ou en binôme sous la direction d'un maître de stage. Il a ainsi en quelque sorte à sa disposition un professeur particulier pendant une semaine avec lequel il peut discuter aussi souvent qu'il le désire.

- Il peut aussi arriver que la réaction ne se déroule pas de façon aussi satisfaisante que prévue. Cette expérience négative sera alors l'occasion d'appréhender les difficultés inhérentes à la mise en œuvre de réactions délicates ou nouvelles.

- Il peut aussi avoir à sa disposition ou aborder plusieurs appareils de mesure et de caractérisation généralement plus performants que ceux que l'on trouve dans les salles de travaux pratiques. Dans certains cas, ces appareils pourront être totalement nouveaux pour lui.

La rédaction du rapport final s'effectue dans les semaines qui suivent ce stage. Les étudiants peuvent revenir discuter ou effectuer certaines caractérisations qu'ils n'auraient pas eu le temps de faire pendant la semaine de stage. La forme finale de ce rapport est plus souvent celle d'un petit mémoire que d'un compte rendu de travaux pratiques et sa rédaction s'avère être un exercice parfois délicat.

Enfin, il ne faut pas oublier que les étudiants du CNAM ont une vie professionnelle et familiale avec laquelle ils doivent composer pour mener à bien leurs études. Il leur est souvent plus facile de dégager une semaine dans l'année pour effectuer ce stage pratique.

Pourquoi un TP de polymérisation anionique ?

Le sujet de ces travaux pratiques s'intitule « Synthèse et caractérisation d'oligomères fonctionnalisés de l' ϵ -caprolactone ». Les oligomères sont des composés macromoléculaires de faible masse molaire et s'insèrent donc entre les molécules obtenues par la chimie organique moléculaire et la chimie macromoléculaire. Leurs synthèses et caractérisations font appel aux techniques propres à ces deux chimies. Ce travail constitue donc un trait d'union entre les matières enseignées dans les

deux modules B1 et B2 de chimie organique du CNAM.

Alors que l'on trouve plusieurs protocoles opératoires simples à mettre en œuvre dans des travaux pratiques pour suivre la polymérisation de monomères vinyliques par voie radicalaire ou la polycondensation, la littérature reste pauvre en ce qui concerne la polymérisation anionique [2]. En outre, on peut insister sur la relative difficulté à mettre en œuvre ces travaux pratiques compte tenu des dangers encourus lors de la manipulation des composés organométalliques ou métallorganiques et de la purification des monomères.

D'autre part, l'expérience montre que la notion de distribution des masses molaires (DMM) reste toujours difficile à appréhender et à « faire passer ». Ce concept est cependant essentiel à comprendre pour qui veut travailler dans le domaine des polymères. En effet, l'une des caractéristiques qui différencient les polymères des « petites » molécules organiques réside dans la distribution des masses molaires qui a pour origine la manière statistique qui préside à la construction des chaînes macromoléculaires, laquelle varie selon le mode de polymérisation : réaction des monomères avec des centres actifs et importance majeure de la durée de vie de ces centres actifs dans le cas des polymérisations en chaîne, couplage d'oligomères de longueurs variées en polycondensation [3]. Dans cette optique, la polymérisation anionique est particulièrement riche d'enseignements, en particulier lorsque les conditions de polymérisation vivante sont remplies. La notion de distribution des masses molaires y est plus facile à comprendre dans ce cas [4]. En outre, il est possible de caractériser les extrémités de chaînes dans le cas des oligomères.

La manipulation proposée ici consiste à polymériser l' ϵ -caprolactone dans le toluène avec l'isopropylate d'aluminium comme amorceur en présence d'alcool benzylique comme agent de transfert. Les réactifs sont peu coûteux. L'amorceur est facile à manipuler, sans présenter les dangers encourus avec les amorceurs habituels de polymérisation anionique. La polymérisation se déroule dans un laps de temps permettant le prélèvement de plusieurs échantillons du milieu réactionnel que l'on analysera pendant et après la réaction.

Ces échantillons pourront être analysés à l'aide de plusieurs analyses complémentaires, notamment la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie par exclusion stérique (SEC) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton. La première méthode permettra de suivre la conversion du monomère. La SEC permettra de suivre la conversion du monomère, l'apparition du polymère, l'évolution de la masse molaire et sa distribution. Enfin, la RMN permettra de suivre la conversion du monomère, l'apparition du polymère, de mesurer le degré de polymérisation moyen en nombre et enfin de caractériser les fins de chaîne.

Il est possible d'étendre cette manipulation aux travaux pratiques de licence ou maîtrise. Il est alors évident que l'utilisation de l'ensemble des techniques citées préalablement devient difficile à effectuer dans ce cadre plus restreint. On peut alors se limiter à une analyse par CPG et présenter aux étudiants des spectres de RMN et des chromatogrammes de SEC effectués auparavant. L'analyse RMN de deux ou trois échantillons prélevés en cours de réaction, ainsi que la SEC du produit final, peut constituer une solution intermédiaire.

L'intérêt de cette expérience est triple. D'une part, outre la relative facilité à la mettre en œuvre, elle permet de suivre à la fois la cinétique de polymérisation et l'évolution des masses molaires, ainsi que leur distribution. D'autre part, elle met en évidence le concept de polymérisation vivante avec ses avantages (contrôle du degré de polymérisation, fonctionnalisation des chaînes) et ses limitations (rôle des réactions de transfert, nécessité de purifier les réactifs). Enfin, elle permet de comparer et de discuter des résultats obtenus avec différentes techniques d'analyse. En particulier, selon le niveau des étudiants (licence ou maîtrise), on pourra insister sur le problème de l'étalonnage en SEC et la correction des volumes hydrodynamiques en utilisant les lois de la viscosité des solutions de polymère [5], le problème de l'intégration des signaux de RMN et la comparaison de signaux d'intensités très différentes.

Ainsi, cette manipulation relativement simple dans son principe permet

de broder à loisir sur de nombreux aspects de la chimie de polymérisation et de la caractérisation des chaînes macromoléculaires. Par ailleurs, elle permet d'aborder la chimie des hétérocycles, domaine souvent considéré par les étudiants comme quelque peu austère. Elle montre aussi que l'obtention de polyesters n'est pas réservée au domaine de la polycondensation [6]. Nous présentons ici une manipulation « standard » avec toutes les caractérisations possibles. De nombreuses variantes, simplifications et modifications sont possibles selon le temps imparti et le niveau des étudiants. On peut par exemple utiliser les différents échantillons pour monter un TP propre à la SEC sans avoir à utiliser systématiquement des étalons de polystyrène coûteux.

Approche théorique de la réaction de polymérisation

La polymérisation de l' ϵ -caprolactone se fait facilement par voie anionique en utilisant des amorceurs de type alcoolates de métaux alcalins. Le mécanisme réactionnel passe par l'attaque nucléophile par l'anion du carbone électrophile du groupe carbonyle. L'ouverture du cycle qui en résulte conduit à une autre fonction alcoolate capable d'attaquer une autre molécule (schéma 1a). Si aucune réaction ne vient détruire les centres actifs, le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n est simplement obtenu par le rapport du nombre de monomères polymérisés [7] sur le nombre de chaînes, c'est-à-dire sur le nombre de centres actifs introduits initialement, soit :

$$\overline{DP}_n = \frac{[\text{monomère}]_0 \times \text{conversion}}{[\text{amorceur}]}$$

L' ϵ -caprolactone peut aussi être polymérisée en utilisant un alcoolate d'un métal acide de Lewis. Le centre actif est alors la liaison métal-oxygène. Ce type de polymérisation est habituellement dénommé polymérisation anionique coordonnée car le mécanisme fait appel à la coordination du monomère (qui est une base de Lewis) sur la lacune du métal suivie de l'insertion dans la liaison métal-oxygène (schéma 1b). Le TP présenté dans les pages suivantes utilise cette technique de polymérisation.

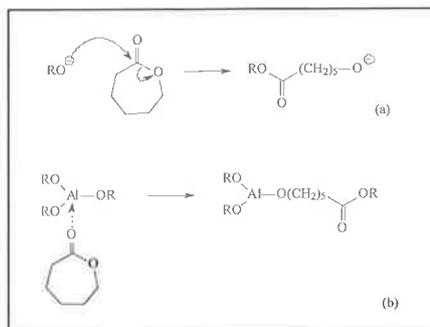


Schéma 1 - La polymérisation de l' ϵ -caprolactone par voie anionique « classique » en utilisant un alcoolate alcalin (a), et par voie anionique coordonnée (b). L'insertion du monomère par ouverture du cycle restaure le centre actif (liaison aluminium-oxygène).

Lorsque l'on ajoute un alcool dans le milieu réactionnel, les centres actifs peuvent réagir avec celui-ci pour donner de nouveaux centres actifs de nature chimique identique, capables d'amorcer la croissance d'une nouvelle chaîne polymère (schéma 2). Dans ces conditions, tout centre actif a le choix entre donner lieu à une nouvelle étape de propagation ou bien subir cette réaction de transfert (schéma 3). La clé pour comprendre tout l'intérêt de cette réaction de transfert est de réaliser qu'une chaîne en croissance sur un centre actif deviendra à son tour agent de transfert car elle se dote d'une fonction alcool lors de son décrochage du centre actif. La même chaîne sera ainsi alternativement en cours de croissance ou « dormante » en tant qu'agent de transfert [8]. Le nombre de chaînes sera alors égal à la somme des centres actifs initiaux (molécules d'amorceur) et des molécules d'alcool et le degré de polymérisation moyen en nombre s'écrira comme suit :

$$\overline{DP}_n = \frac{[\text{monomère}]_0 \times \text{conversion}}{[\text{amorceur}] + [\text{Alcool}]} \rightarrow \frac{[\text{monomère}]_0 \times \text{conversion}}{[\text{Alcool}]}$$

La distribution des masses molaires moyennes variera alors en fonction des probabilités respectives de chacune de ces deux réactions [4]. Si la quantité d'amorceur est négligeable devant celle d'alcool, c'est cette dernière qui gouvernera alors le degré de polymérisation. Enfin, toutes les chaînes polymères seront fonctionnalisées par le radical issu de l'alcool. Le schéma 4



Schéma 2 - Réaction de transfert entre un isopropylate d'aluminium et une molécule d'alcool benzylique. Cette réaction d'échange permet de transformer la nature des centres actifs.

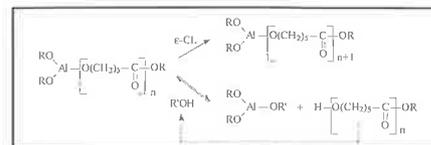


Schéma 3 - Réaction de transfert au cours de la polymérisation de la caprolactone. $R = C_6H_5CH_2$. En début de réaction, $n = 0$. La flèche en pointillé souligne le fait que toute chaîne relâchée dans le milieu réactionnel peut être « réutilisée » comme agent de transfert car elle porte une fonction alcool en son extrémité.

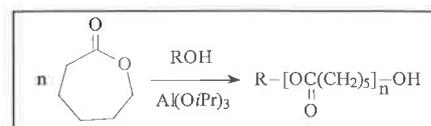


Schéma 4 - Réaction « globale » de synthèse d'oligocaprolactones fonctionnalisées.

représente la réaction globale menant aux oligocaprolactones fonctionnalisées. L'intérêt de cette réaction de transfert est double. D'une part, on obtient en une seule étape des oligomères fonctionnalisés. La procédure habituelle passerait par la polymérisation de la caprolactone suivie d'une fonctionnalisation (réaction de Williamson, par exemple, qui demande un milieu basique peu compatible avec les esters). D'autre part, la teneur en métal résiduel dans le polymère est fortement diminuée. Ce dernier point ne représente pas un réel avantage en terme d'économie si l'on utilise l'aluminium, mais pourra le devenir si l'on doit choisir des amorceurs plus performants (alcoolates de terres rares par exemple). Enfin, certaines applications pourraient demander la teneur en métal la plus faible possible (domaine biomédical par exemple).

Réalisation des travaux pratiques

La polymérisation de l' ϵ -caprolactone est effectuée dans le toluène avec l'isopropylate d'aluminium comme amorceur en présence d'alcool benzylique comme agent de transfert. Cet alcool a été choisi car il est très facilement identifiable par RMN. Les deux protons benzyliques ont un déplacement chimique différent après réaction. Ils permettent donc d'identifier l'extrémité de la chaîne et servent d'étalon pour mesurer le degré de polymérisation moyen en nombre.

La polymérisation de l'é-caprolactone

Les réactifs et solvant sont séchés sur tamis moléculaire 3 Å et gardés sous azote. Al(OiPr)₃ est dissous dans le toluène à une concentration voisine de 0,4 mole/L. La verrerie est séchée préalablement dans une étuve à 80 °C. La polymérisation est effectuée dans un ballon sous atmosphère inerte après une série de « vide-azote ». Le mode expérimental est le suivant :

- 0,5 mL d'une solution d'isopropylate d'aluminium 0,4 M (0,2 mmole) est ajouté à 50 mL de toluène, suivi de 0,62 mL d'alcool benzylique (0,65 g ; 6 mmole). Le mélange est agité à 50 °C pendant 2 heures [9].

- On additionne alors 6,6 mL (6,8 g ; 0,06 mole) de caprolactone. Si l'on veut suivre la cinétique par CPG, on ajoute 10 mL de dichloroéthane comme étalon interne.

- La cinétique peut être suivie en prélevant plusieurs échantillons (0,5 mL). A la fin de la réaction, le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le polymère est séché sous vide et pesé pour déterminer la conversion globale.

Analyse des échantillons

L'analyse par CPG est effectuée avec un appareil à ionisation de flamme (colonne SE30 sur chromosorb 60/80 ; longueur : 1,80 m. Four : 150 °C ; injecteur et détecteur : 180 °C ; gaz vecteur : azote). L'analyse par SEC se fait en diluant l'échantillon (après analyse CPG) avec 5 mL de THF. Il est nécessaire d'utiliser ici un système de colonnes permettant une bonne résolution dans le domaine des faibles masses molaires. L'étalonnage est effectué avec des étalons polystyrène et du toluène [10]. Les spectres RMN sont effectués après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif et dissolution du polymère restant au fond du ballon dans CDCl₃.

Interprétation des résultats expérimentaux

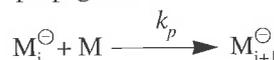
Le suivi de la cinétique par chromatographie en phase gaz

La chromatographie en phase gaz permet de suivre la disparition de l'alcool benzylique et de la caprolactone.

La figure 1 montre la courbe cinétique correspondante. Afin de montrer que la réaction suit une loi cinétique du premier ordre, il faut tracer la courbe Ln([M]) = f(t). On peut observer dans un premier temps une période d'inhibition plus ou moins longue. La droite qui s'ensuit montre que la réaction est bien du premier ordre. La valeur de la constante de vitesse est donnée par la pente de la droite. Il importe à ce niveau de bien faire la différence entre la constante de vitesse globale K et la constante de vitesse de propagation k_p. La constante K est obtenue en étudiant la disparition du monomère, gouvernée par l'équation différentielle du premier ordre :

$$-\frac{d[M]}{dt} = K[M]$$

la valeur de la constante est donnée directement par la pente de la droite Ln([M]) = f(t). C'est donc une constante de vitesse expérimentale. La constante de vitesse de propagation est la constante de vitesse de l'étape élémentaire de propagation :



La cinétique de disparition du monomère est gouvernée par l'équation :

$$-\frac{d[M]}{dt} = K[M] = k_p[M][M^-],$$

soit $K = k_p [M^-]$

avec [M⁻] représentant la somme de tous les anions présents dans le milieu réactionnel. Dans notre cas, les centres actifs sont les liaisons Al - O dont on connaît la concentration. On peut donc en déduire la valeur de k_p.

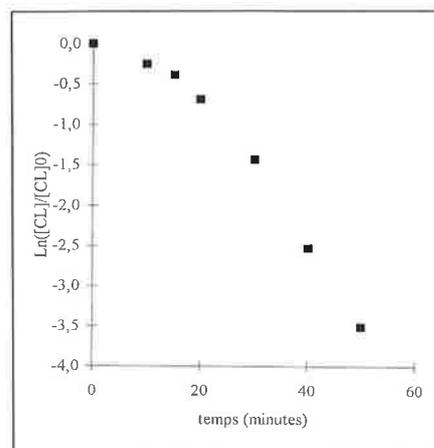


Figure 1 - Cinétique de polymérisation de l'é-caprolactone. On note d'abord un temps d'inhibition qui dépend des conditions expérimentales, notamment du rapport alcool/métal. La constante de vitesse est mesurée entre 20 et 60 minutes de réaction.

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Première interprétation qualitative

L'utilisation de cette technique suppose que l'étudiant ait eu préalablement une première information concernant l'influence de la masse du polymère sur son volume en solution [11]. La figure 2 montre l'évolution des chromatogrammes avec le temps. On note que le polymère est élué de plus en plus tôt et que le signal devient de moins en moins bien résolu. Cette première observation permet de constater de façon qualitative que la masse molaire moyenne du polymère augmente avec le temps et que la largeur du signal diminue. Les masses sont ici trop faibles pour parler véritablement de pelote statistique, mais l'extrapolation est facile.

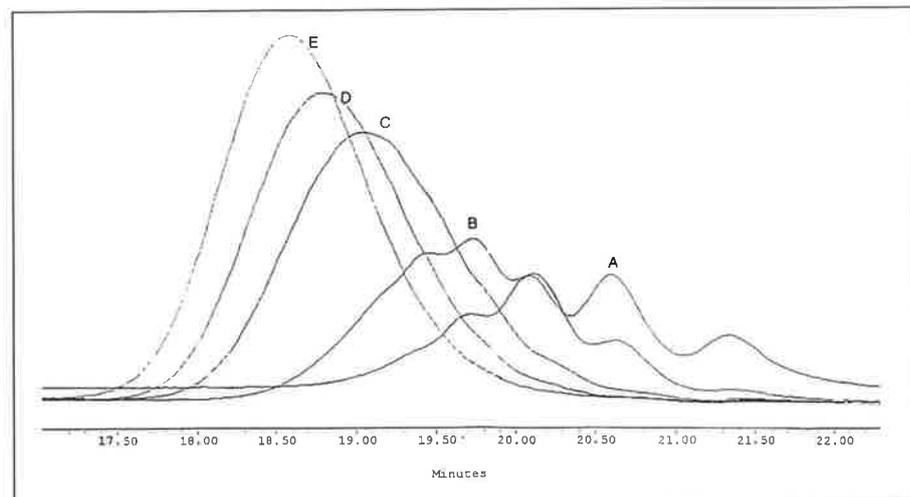


Figure 2 - Chromatographie par exclusion stérique de plusieurs échantillons prélevés à des moments différents (de A à E). On note l'élué de plus en plus rapide du polymère (augmentation des masses) ainsi que le rétrécissement du massif (diminution de l'indice de polymolécularité).

Extensions possibles

Dans un second temps, on peut réaliser un étalonnage par des étalons de polystyrène pour mesurer les masses molaires moyennes et leurs distributions. On notera alors que l'indice de polymolécularité diminue avec la conversion. On pourra comparer cette évolution avec celle donnée par la relation théorique tirée de la distribution de Poisson : $I = 1 + \overline{DP}_n / (1 + \overline{DP}_n)^2$.

On peut ensuite aborder le problème de la relativité de l'étalonnage et aborder la variation de volume des macromolécules en solution selon la nature chimique de celles-ci et faire ainsi la relation avec la viscosimétrie d'après la loi de Mark-Houwink-Sakurada [12]. Enfin, si le système de colonnes permet de séparer le toluène du monomère, on pourra essayer de mesurer la conversion en comparant les surfaces [13].

L'analyse par RMN

La figure 3 montre un spectre RMN d'un échantillon prélevé. L'attribution des différentes raies de résonance est rapportée dans le tableau I avec la valeur des intégrales correspondantes. La comparaison des intégrales relatives au monomère et au polymère permet de connaître la conversion. Plusieurs raies peuvent être utilisées pour calculer cette conversion. Le degré de polymérisation moyen en nombre peut être déterminé en utilisant la raie (b) des

deux protons benzyliques à 5,10 ppm comme étalon. Enfin, cette intégrale devrait être égale à celle de la raie (ε') du groupe méthylène de la fin de chaîne, indiquant qu'il y a bien une fonction alcool terminale par groupe benzylique.

Corrélation entre les divers modes d'analyse

Le tableau II montre l'évolution de la conversion et de la masse molaire moyenne en nombre mesurée par diffé-

Tableau I - Attribution des raies de résonance d'un oligocaprolactone fonctionnalisé par l'alcool benzylique (figure 3). L'intensité des raies permet de calculer une conversion de 78 % ainsi qu'un degré moyen de polymérisation en nombre égal à 3,5.

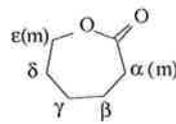
	a	b	α	β	γ	δ	ε	ε'		
	C ₆ H ₅ CH ₂ {OCOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ } _n OCOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -OH									
Protons	a	b	α	β,δ + β,γ,δ (m)	γ	ε	ε'	α (m)	ε (m)	
δ (ppm)	7,35	5,11	2,30	1,60 - 1,70	1,38	4,06	3,63	2,63	4,21	
intensité	2,63	1,00	3,54	11,66	3,87	2,70	1,01	1,05	1,01	

Tableau II - Polymérisation de l'ε-caprolactone amorcée par l'isopropylate d'aluminium en présence d'alcool benzylique. Le degré de polymérisation \overline{DP}_n est théoriquement égal à 10 après consommation totale du monomère.

temps (min)	Conversion (a)	\overline{DP}_n (b) - \overline{M}_n (b)	\overline{M}_n (c)	\overline{M}_n (d)
10	9,1	0,9 - 210	405	305
15	31,8	3,2 - 475		
20	45,7	4,6 - 630	1045	750
30	75,8	7,6 - 975	1520	1065
40	91,7	9,2 - 1155	1670	1170
50	97,0	9,7 - 1215	1820	1270

- (a) Conversion mesurée par chromatographie en phase gaz.
- (b) \overline{DP}_n calculé à partir des mesures de chromatographie en phase gaz en supposant un caractère vivant. $\overline{M}_n = 108 + 114 \times \overline{DP}_n$
- (c) \overline{M}_n mesurée par SEC avec un étalonnage polystyrène.
- (d) \overline{M}_n après correction : $\text{Ln}(M_{\text{PCL}}) = 0,9518 \times \text{Ln}(M_{\text{PS}})$.

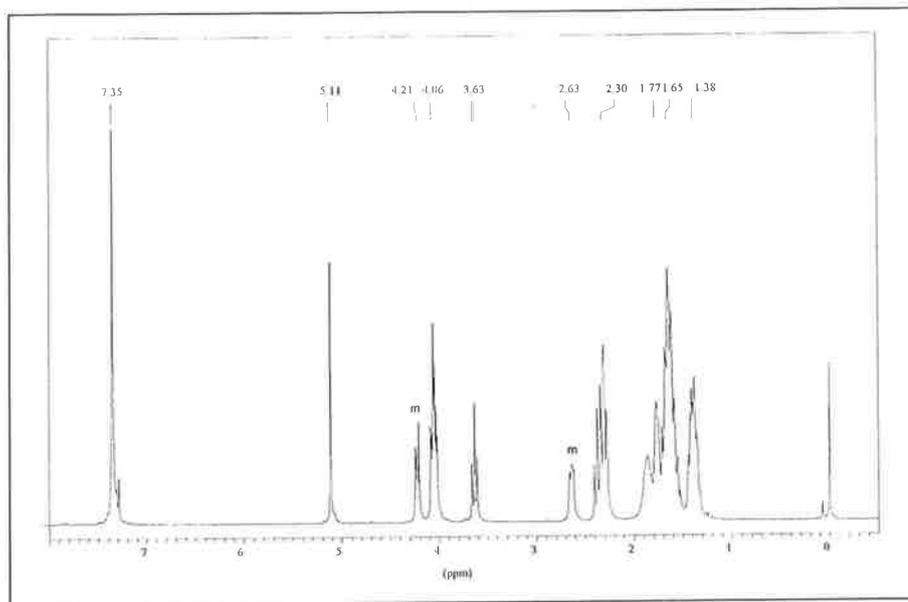


Figure 3 - RMN ¹H d'un oligocaprolactone fonctionnalisé par l'alcool benzylique. Les raies repérées par (m) sont dues au monomère résiduel et servent à calculer la conversion. L'attribution des raies est donnée dans le tableau I.

rentes méthodes avec le temps. La figure 4 reprend ces valeurs et montre la linéarité attendue entre la masse mo-

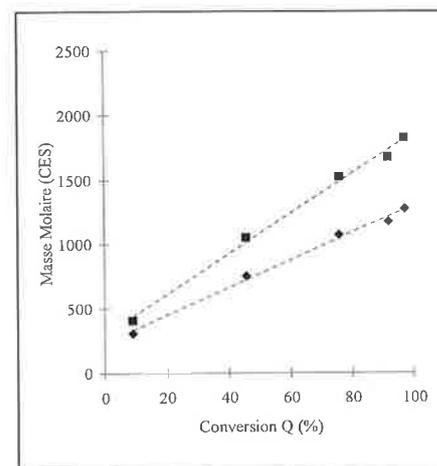


Figure 4 - Évolution de la masse molaire avec la conversion (cf. tableau II). (■) mesure par SEC avec un étalonnage polystyrène. (◆) après correction de masse.

laire moyenne et la conversion, confirmant ainsi le caractère vivant de la polymérisation. Cependant, la correction de la masse mesurée par SEC reste nécessaire si l'on veut obtenir un bon accord avec les résultats déduits de la conversion mesurée par chromatographie gazeuse.

En guise de conclusion

Ce TP a été effectué l'année dernière par une dizaine d'étudiants du CNAM, seuls ou en binôme. Ceux-ci ont montré un intérêt constant tout au long de la semaine et beaucoup sont revenus au laboratoire pour terminer les caractérisations. Malgré une certaine complexité, la réaction mise en œuvre a été bien comprise comme en témoigne la qualité des rapports écrits et de la soutenance orale.

L'intégration des étudiants au sein du laboratoire n'a posé aucun problème. Cette rapide incursion dans le monde de la recherche fondamentale a passionné la plupart d'entre eux. Comme évoqué ci-dessus, il leur était plus facile de concilier cette forme de travail avec leurs autres obligations.

Inversement, beaucoup d'étudiants du laboratoire (DEA, thésards) ont apprécié de pouvoir discuter des réalités du monde du travail (travail en temps réel, « obligation » ou non de résultats...) qui sont souvent très éloignées de ce qu'ils peuvent en percevoir de leur paillasse.

Notes et références

- [1] Miola-Delaite C., thèse de doctorat n° 16598, université Claude Bernard Lyon I, 1998.
- [2] On pourra trouver une manipulation portant sur la polymérisation anionique du styrène dans le cahier de travaux pratiques édité par le Groupement Français des Polymères (GFP).
- [3] Soient x_i et w_i les fractions en nombre et en poids des macromolécules de masse M_i dans l'échantillon considéré. On définira les masses molaires moyennes en nombre et en poids par les deux sommations $\overline{M}_n = \sum_i x_i M_i$; $\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i$. La largeur de la distribution est caractérisée par l'indice de polymolécularité $I = \overline{M}_w / \overline{M}_n$.
- [4] Hamaide T., *L'Act. Chim.*, 1997, 10, p. 26.
- [5] On trouvera des renseignements complémentaires sur la SEC en consultant par exemple les *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux non métalliques*, A 3 060.
- [6] Cette constatation peut être l'occasion d'effectuer un rappel sur les différences entre polycondensation et polymérisation en chaîne, notamment en ce qui concerne l'évolution des masses molaires moyennes.
- [7] La conversion est égale au rapport de la quantité de réactif transformée sur la quantité de réactif initiale :

$$\text{conversion} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$
- [8] Selon Matyjaszewski, on peut qualifier ce type de réaction de « polymérisation vivante avec transfert réversible ». Matyjaszewski K., Müller A.H.E., *Polymer Prep (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 1997, 38(1), p. 6.
- [9] Dans ces conditions expérimentales, l'isopropanol échangé restera dans le milieu réactionnel et participera aux réactions de transfert ultérieures. Sa contribution sera proportionnelle à sa fraction molaire dans le mélange d'alcools, soit 9 %. Autrement

dit, 9 % des chaînes seront fonctionnalisées par un motif isopropyle. Si l'on veut effectivement éliminer l'isopropanol de façon à n'obtenir que des chaînes fonctionnalisées par une entité benzyle, il faut évaporer le solvant et l'isopropanol de façon à récupérer le benzylate d'aluminium sec. On ajoutera alors la quantité d'alcool benzylique nécessaire pour obtenir le degré de polymérisation voulu.

[10] Rappelons que l'analyse des résultats de SEC nécessite une calibration préalable permettant de connaître la relation entre la masse molaire des macromolécules et leur volume d'élution. Cette calibration est habituellement effectuée en utilisant des polystyrènes de masse molaire moyenne connue et de distribution étroite. On ajoute ici le toluène à la série d'étalons de façon à compléter la calibration dans le domaine des masses molaires les plus faibles.

[11] Il suffirait de dire dans un premier temps que les macromolécules en solution adoptent des conformations assimilables à une pelote (pelote statistique) gonflée dans le solvant dont le diamètre sera fonction de la masse molaire moyenne.

[12] On précisera que la taille des macromolécules en solution est proportionnelle au produit $[\eta] \times M$ de la viscosité intrinsèque et de la masse avec $[\eta] = K \times M^a$. On pourra alors aborder le problème de la correction des masses molaires en considérant l'égalité des volumes hydrodynamiques : $[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2$, soit :

$$\ln M_1 = \frac{1}{1+a_1} \ln \frac{K_1}{K_2} + \frac{1+a_2}{1+a_1} \ln M_2.$$

Les coefficients de Mark-Houwink-Sakurada utilisés ici sont $K = 1,4 \times 10^{-4}$ mL/g, $a = 0,70$ pour le polystyrène et $K = 1,4 \times 10^{-4}$ mL/g, $a = 0,786$ pour les polycaprolactones.

[13] Il conviendra de signaler ici que l'intensité du signal, qui est proportionnel à la différence d'indice de réfraction entre le solvant et la solution, peut varier avec la longueur de la chaîne.

Plaidoyer pour la réhabilitation et pour l'autonomie de l'enseignement expérimental en chimie en premier cycle universitaire

Roger Barlet*, Armilde Rivera-Huizar**, professeurs

Summary : *Arguments for straightening and autonomy of practical work in chemistry at first level of university*

While new curriculum in French secondary school requires largely practical work, at university the laboratory teaching is reached by a major crisis : decrease in time and resources, weak interest from teachers and students, statute of dependence versus lectures.

Actors don't put up with this situation : teachers give priority to experimental and technical knowledge while students are wavering, for practical work, between subordinate position and more ambitious position including theory, understanding and significance. Indeed, observation of students in first year laboratory shows the gap between this potential aim and their actual behaviour.

From this double observation, we propose to improve autonomy of learning at the laboratory, some axis of action particularly three examples of manipulations : qualitative working, approach working and working including a good deal of theory.

Mots clés : *Apprentissage expérimental, démarche scientifique, autonomie, rapport théorie-pratique.*

Key-words : *Experimental teaching, scientific approach, autonomy, theory-practical relation.*

La chimie, devant la multiplication exponentielle des nouveaux composés moléculaires ou supramoléculaires, s'affirme plus que jamais comme une science expérimentale. Cette affirmation fait l'unanimité aussi bien parmi les enseignants-chercheurs universitaires que parmi les promoteurs des nouveaux programmes du secondaire [1]. Il n'est pas jusqu'à notre ministre qui n'ait clairement affirmé l'importance de l'enseignement expérimental, entre autres en chimie, dans un ouvrage publié peu avant sa prise de responsabilité gouvernementale et dans lequel il stigmatisait la dérive vers le dogmatisme et le formalisme d'un système éducatif qui lui

paraissait placer l'abstraction au dessus de l'observation et de l'expérience [2].

Et pourtant, si l'enseignement expérimental est maintenant au cœur des instructions officielles relatives à l'enseignement des sciences physiques au collège et au lycée, force est de reconnaître que nous n'en sommes pas là en ce qui concerne l'enseignement en premier cycle universitaire. Le statut de l'enseignement expérimental nous paraît doublement menacé, et par la hiérarchie des types d'enseignement que nous avons collectivement laissé s'installer au détriment des travaux pratiques, et par la nature d'enseignement de masse de l'accès à l'université. Cette menace affecte particulièrement la chimie qui doit en permanence exercer sa vigilance pour ne pas faire les frais des contractions d'horaire.

Dans le même temps, le projet européen « Labwok in science education » essaie, à partir d'enquêtes réalisées en

Europe, de porter un diagnostic sur les travaux pratiques au lycée et au début de l'université pour mieux préciser les enjeux d'une possible amélioration [3].

Statut et rôle des TP en chimie à l'université

Il convient de dissocier clairement la situation réelle qui correspond indiscutablement à une lente dégradation qui dure depuis plus de deux décennies et la fonction essentielle, constitutive, que l'expérimentation et le rapport modélisation-expérimentation devraient jouer dans la construction du *savoir-faire* mais aussi du *savoir* du chimiste.

La situation réelle ou le constat

Cette situation est largement contradictoire si on examine le passage du lycée à l'université et si, dans les ensei-

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

** Université de Zacatecas, jardin Juarez 147, Zacatecas, Mexique.

gnements universitaires, on compare les filières générales et les filières technologiques.

Dans l'enseignement secondaire, l'enseignement expérimental de la chimie a plutôt tendance à se redresser à partir d'un constat de départ où dans l'enseignement de cette discipline prédominaient la théorie et les exercices calculatoires sans références à la vie quotidienne [1]. La parenthèse regrettable de la suppression des sciences physiques en sixième et cinquième est peut-être en train de se refermer avec le retour des sciences physiques en cinquième et les signes positifs sont nombreux :

- l'attrance qu'exercent les expériences de chimie sur les jeunes élèves est un phénomène bien connu, largement mis à profit depuis de nombreuses années par le concours « Chimie, la Classe » [4], et surtout par l'action d'une association comme « Graine de Chimiste » [5] menée dès la maternelle mais surtout dans le primaire et au collège ;

- la réalisation d'expériences attirantes, faciles à mettre en œuvre et significatives, nécessite moins de moyens qu'en physique et moins de temps qu'en biologie ;

- une étude menée en classe de troisième a montré la motivation des élèves pour les expériences même si cet intérêt, voire cet enthousiasme, est davantage induit par le côté spectaculaire des dites expériences que par l'assimilation de notions théoriques [6] ;

- les nouveaux programmes, mis en place depuis 1993, insistent maintenant sur le recours à l'expérimentation, l'interaction entre la vie quotidienne et l'apprentissage expérimental, tout particulièrement en chimie, et sur la formation du citoyen ;

- on connaît bien le rôle décisif, largement développé dans ce journal [7] qu'ont pu jouer les Olympiades de la chimie dans cette mise en place et le rôle qu'elles continuent à jouer pour la promotion de l'enseignement expérimental ;

- les options de première S et les spécialités de terminale sont des vecteurs importants de cette nouvelle mise en selle de l'expérimental en chimie et conduisent les élèves à davantage mani-

puler personnellement, même si les contraintes horaires et d'organisation induisent des protocoles très directifs qui n'autorisent pas l'accès à une vraie démarche expérimentale [8] ;

- l'émergence de l'enseignement expérimental devrait même avoir sa traduction aux épreuves du baccalauréat puisque une évaluation de ce type d'enseignement a déjà été introduite à titre expérimental.

A l'université, les filières professionnalisées telles que les IUT, les IUP, le DEUG technologique et industriel ou les filières d'ingénieurs issues des MST, donnent obligatoirement une formation technologique et expérimentale importante. Par contre, les filières générales, celles qui accueillent le plus grand nombre d'étudiants, évoluent vis-à-vis de l'enseignement expérimental, de façon opposée aux évolutions positives du secondaire. Une véritable *situation de crise*, particulièrement sensible en chimie mais valable aussi dans d'autres disciplines expérimentales comme la physique et la biologie, sévit surtout en premier cycle mais commence à diffuser dans les filières généralistes telles la filière des sciences physiques.

L'enjeu est d'importance car l'amélioration, encore fragile, de l'enseignement expérimental au lycée risque ainsi d'être annihilée auprès d'étudiants formés aux nouveaux programmes mais confrontés à un enseignement pratique dévalorisé dans les esprits et affaibli en moyens. *La situation et le statut de cet enseignement sont en effet menacés à plusieurs niveaux.*

La dégradation en volume et en moyens est persistante depuis le milieu des années 70 et le passage du DUES au DEUG. A partir d'une situation de départ où le volume de TP, particulièrement en première année, était encore acceptable [9], l'évolution vers la peau de chagrin a été sensible. On peut affirmer que la place croissante prise par les TD s'est faite au détriment de l'enseignement expérimental [10]. Ce transfert a d'ailleurs été largement plébiscité par les étudiants, qui ont fait des TD l'élément clé de préparation à l'examen, et par les enseignants qui ont préféré cet enseignement, très lié au cours, à un enseignement de TP difficile à évaluer [10] et jugé moins noble.

A Grenoble, pour ne prendre que l'exemple de la chimie, mais les évolutions sont les mêmes dans les autres disciplines, depuis la séance hebdomadaire en MPC, SPCN et PCB, les TP sont passés à 12 séances en PC₁ et CB₁/BG₁ avec disparition en PCEM. Il reste aujourd'hui 6 séances en SM₁ et 9 séances en SV/ST₁. Coûteux en moyens (matériel, verrerie, produits), l'enseignement expérimental est devenu trop souvent le premier lieu d'économie. A Grenoble, comme ailleurs, l'augmentation des heures d'enseignement en C et TD, au-delà du potentiel d'encadrement, a entraîné des heures complémentaires dont le paiement s'est fait, autonomie des universités oblige, au détriment du fonctionnement des TP. Heureusement que les budgets d'équipement des années 60 ont permis de donner une bonne impulsion initiale mais, aujourd'hui, on est en roue libre, le matériel vieillit et la modernisation des salles de TP est largement insuffisante même si pour 3/4 des enseignants le matériel mis à disposition est plutôt jugé satisfaisant [3].

Cette dégradation n'est pas seulement due à l'augmentation des effectifs étudiants de 1988 à 1993 car elle l'a précédé lors des années creuses 80-87 et persiste malgré la baisse actuelle d'étudiants scientifiques¹. Elle est fondamentalement due à une *évolution profonde des esprits* qui place le TP en situation de marginalisation vis-à-vis des autres formes d'enseignement. Intervenant peu ou mal dans l'évaluation, l'enseignement pratique est en effet réduit à une fonction subalterne d'illustration du cours. Cette fonction de pur accompagnement peut prendre la forme d'un *TP-application* ou d'un *TP-vérification*, liés en aval au cours, de façon limitée et ponctuelle. *Cet arrimage très étroit au contenu du cours entraîne donc une perte d'autonomie du TP* qui se doit alors d'être en coordination étroite avec le développement du cours. Cette hiérarchie C/TP n'est remise en cause ni par les enseignants ni par les étudiants spécialement attachés à une telle coordination. Il est même assez navrant de constater que les enseignants expérimentés fuient les TP et les laissent à leurs jeunes collègues et que l'investissement en TP n'a aucune valeur vis-à-vis de la carrière.

Cette fonction d'illustration a pour conséquence de donner la primauté à l'apprentissage de techniques et méthodes plutôt qu'à la mise en œuvre d'une véritable démarche expérimentale. Le mode opératoire est le plus souvent très directif et prend le risque de dispenser d'une réflexion personnelle. Appliqué comme une recette passe-partout, il ne confronte pas les gestes opératoires et l'interprétation scientifique de ces gestes. Une partie théorique est bien présente dans la majorité des feuilles de TP mais elle est située en amont et généralement déconnectée des actes opératoires. Dans ces conclusions, la passivité et l'acquisition de véritables réflexes conditionnés sont développées au détriment du recul critique.

Au plan pédagogique et didactique, cette dévalorisation de la séance de travaux pratiques ne permet pas un va-et-vient modélisation-expérimentation et la mise en œuvre d'un raisonnement hypothético-déductif. Elle favorise un enseignement expérimental de nature prototypique, monstratif, à partir duquel on généralise de façon réductrice. L'évolution vers un sous-niveau critique, en volume et en moyens, ne met pas la séance de TP en mesure d'affronter correctement la diversité expérimentale et ne permet pas de se prémunir contre une dérive vers la sclérose et le dogmatisme. Ceci est vrai aussi bien en chimie-physique (en cinétique par exemple, on déterminera des énergies d'activation à partir de mesures menées à deux températures seulement et on ne prendra pas le moyen de vérifier expérimentalement la fin de l'avancement cinétique dans la détermination de la constante de vitesse) qu'en chimie organique ou l'addition de HBr sur des alcènes dissymétriques sera réputée conduire majoritairement, contre beaucoup d'observations expérimentales, à des produits Markownikov [11].

La fonction de l'expérimentation dans la construction du savoir

Alors même que des conditions de changement se font jour au lycée, ce constat, sur la situation universitaire est inquiétant même si, ici ou là, des expériences de réhabilitation du TP en premier cycle ont pu exister, à un moment

il est vrai où les effectifs le permettaient [12]. Ce constat est avant tout le produit d'une pratique et de contraintes qui font malheureusement l'impasse sur la fonction que devrait jouer, par nature, par essence même, l'expérimentation dans la construction du savoir en chimie.

La nature expérimentale de la chimie est en effet un trait constitutif dans une discipline caractérisée par la multitude et la diversité des espèces chimiques (18 millions de composés sont actuellement recensés) mais également confrontée, comme la biologie, à une complexité croissante.

C'est l'expérimentation qui est la source de tout savoir en chimie : elle seule est en mesure de structurer et organiser ce savoir construit sur les multiples réactions chimiques observées au laboratoire, même si ces réactions chimiques doivent être interprétées à travers une modélisation explicative.

Dans la chimie affirmée ainsi comme science expérimentale, *l'enseignement expérimental devrait posséder un statut privilégié*. Le statut reconnu devrait prendre appui sur différentes fonctions :

- *une fonction épistémologique* puisque c'est l'expérimentation qui permet de créer du nouveau savoir dans un rapport dialectique permanent avec la modélisation, affinée et modulée au fur et à mesure de la diversification des résultats expérimentaux (cf. histoire de la chimie).

- *une fonction didactique* puisque cette confrontation modélisation-expérimentation sera seule en mesure de permettre une construction personnelle du savoir de tout apprenant à travers l'accès à une véritable démarche scientifique ;

- *une fonction pédagogique* car, malgré son poids réduit aux examens, l'enseignement expérimental peut constituer le lieu d'une forte interaction enseignant-apprenant et d'une individualisation de l'apprentissage par l'activité de laboratoire ;

- *une fonction psycho-cognitive* car cette activité au laboratoire peut être un lieu de formation et d'épanouissement personnel rendus possible par un travail concret et gestuel ; cet apprentissage par l'action peut également prendre la

forme d'un apprentissage coactif favorisant les échanges interindividuels.

L'enseignement expérimental, malgré les menaces qui pèsent sur lui à l'arrivée à l'université, conserve donc des atouts et un statut potentiel en mesure de permettre sa réhabilitation. Il constitue un enjeu de formation que les chimistes ne peuvent pas négliger et cela d'autant moins que les acteurs, enseignants et étudiants, comme nous allons le voir, ne prennent pas leur parti de la dégradation que nous venons d'évoquer.

Le diagnostic des acteurs

La place réellement faite à l'enseignement expérimental en chimie, dans le dispositif de formation, passe d'abord par la perception et les attentes de ces acteurs, par le diagnostic qu'ils portent sur cet enseignement.

Pour notre part, nous formulons l'hypothèse centrale suivante : *l'expérimental constitue le support indispensable pour l'établissement de relations dialectiques entre phénomènes observables et conceptualisation ; l'apprentissage expérimental peut alors motiver les étudiants et les amener à construire leurs propres connaissances et à leur donner du sens*. Nous sommes conscients que cette hypothèse n'a pas forcément vocation à être partagée par l'ensemble des chimistes et qu'elle doit faire l'objet d'une vérification.

Questionnaire-enquête sur l'enseignement expérimental en chimie

Dans le cadre d'un travail de thèse [13] en didactique de la chimie, nous avons cherché à tester cette hypothèse à travers un questionnaire en 2 parties :

- une première partie (*annexe 1*) sur la hiérarchisation de 15 objectifs de l'enseignement expérimental évalués par *Q sort* entre 4 (très utile) 3 (utile), 2 (peu utile) et 1 (inutile) et distinguant la situation réelle et la situation souhaitable ;

- une deuxième partie (*annexe 2*) sur le statut de l'enseignement expérimental comportant 12 questions, type QCM.

Le questionnaire a été proposé en 94-95, d'une part aux enseignants chimistes de l'UJF (université Joseph Fourier), auprès desquels nous avons récupéré 36 réponses, d'autre part à 125 étudiants de premier cycle à Grenoble (66 en DEUG A1 et 59 en DEUG B1), 39 étudiants d'IUT (département de chimie de l'IUT de Grenoble) et 51 étudiants de première année à l'école d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble (ENSEEG). Le questionnaire étudiant a également été exploité auprès de 129 étudiants de second cycle (15 en licence de chimie, 38 en licence de biochimie, 35 en licence de chimie physique et 41 en licence de sciences physiques).

Perception des objectifs de l'enseignement expérimental

De façon à favoriser l'analyse de la partie objectifs du questionnaire, nous avons distribué les 15 objectifs en 5 assemblages de 3 objectifs permettant de distinguer :

- les connaissances fondamentales, liées aux contenus théoriques (questions 1, 2 et 15) ;

- la formation méthodologique, liée à la démarche expérimentale et à l'auto-nomie (questions 3, 8 et 13) ;

- la formation cognitive, liée au développement de qualités individuelles (questions 4, 7 et 11) ;

- l'apprentissage technique, lié aux aspects opératoires et à la mesure expérimentale (questions 5, 9 et 12) ;

- les aspects implication de la chimie expérimentale dans la vie quotidienne et illustration directe du cours (questions 10, 14 et 6).

Les situations réelles et souhaitables ont été évaluées sur le terrain à partir des valeurs moyennes, obtenues dans les réponses au Q sort, pour chacun des objectifs.

Dans la situation réelle (figure 1), pour une évaluation moyenne multi-objectifs de 2,3 pour les enseignants et 2,5 pour les étudiants (c'est-à-dire entre peu utile et utile), certains objectifs émergent :

- la démarche expérimentale (objectifs 3 et 8) pour les enseignants et surtout pour les étudiants (particulièrement ceux de l'IUT et de l'ENSEEG) ;

- l'apprentissage technique pour les étudiants (surtout à l'IUT et en second

cycle et les enseignants mais avec prépondérance de la familiarisation technique (objectif 5) sur la validité de la mesure (objectif 9) ;

- l'aspect théorique pour les étudiants seulement et surtout pour l'objectif 2 (approfondissement à partir de l'expérimental).

En revanche, les rapports entre chimie expérimentale et vie quotidienne, de même que la formation professionnalisante apparaissent de très faible utilité aux étudiants (sauf ceux d'IUT) et plus encore aux enseignants.

Dans le même ordre d'idées, la complexité expérimentale (objectif 11) n'est pas appréhendée par les étudiants et encore moins, curieusement par les enseignants. L'illustration du cours (objectif 6) est dans une situation intermédiaire, pour les étudiants comme pour les enseignants.

Au total la situation réelle, vécue dans les laboratoires de TP, apparaît comme assez paradoxale :

- les enseignants, largement frustrés par cette situation, placent en première position les objectifs relatifs aux aptitudes manipulatoires avant ceux relatifs à la méthodologie et surtout à la théorie ;

	Connaissances fondamentales			Formation méthodologique			Formation cognitive			Apprentissage technique			Implication vie quotidienne		
	1	2	15	3	8	13	4	7	11	5	9	12	10	14	6
ENSEEG 1 ^{re} année	2,84	2,98	2,59	3,08	2,98	2,74	2,65	2,86	2,70	2,74	2,55	2,41	2,21	2,35	2,55
IUT chimie organique	3,00	3,19	2,62	3,38	3,13	2,95	3,19	3,21	2,58	3,40	3,08	2,81	2,47	2,49	2,83
IUT chimie physique	2,50	2,17	2,57	3,17	2,96	2,76	2,68	3,01	2,58	3,03	2,72	3,18	2,18	2,59	2,55
DEUG A 1 ^{re} année	2,38	2,89	2,61	2,85	2,85	2,87	2,69	2,62	2,32	2,56	2,63	2,11	2,03	2,01	2,57
DEUG B 1 ^{re} année	2,55	2,96	2,67	3,12	2,80	2,95	2,32	2,78	2,45	2,72	2,80	2,71	2,13	2,43	2,64
L. chimie biochimie	2,86	3,02	2,49	3,13	2,92	2,57	2,54	2,65	2,62	3,20	2,72	2,12	2,04	1,94	2,55
L. Chimie Physique	2,64	2,97	2,55	3,09	2,88	2,42	2,54	2,56	2,30	3,09	2,82	2,15	2,00	1,82	2,79
L. sciences physiques	2,41	2,82	2,25	2,95	2,60	2,25	2,52	2,42	2,17	2,87	2,17	1,84	1,61	1,42	2,67
Étudiants Grenoble	2,64	2,91	2,55	3,08	2,89	2,71	2,62	2,75	2,46	2,91	2,68	2,37	2,08	2,12	2,63
Enseign. Grenoble	2,45	2,39	2,03	2,76	2,44	2,32	2,19	2,06	2,06	3,01	2,65	1,79	1,64	1,72	2,59

Les questions 1 à 15 sont regroupées par types. Les moyennes pondérées des indices d'utilité (de 1 = inutile à 4 = très utile avec situation médiane à 2,50) sont données pour chacune des filières indiquées et figurent en caractères gras pour l'ensemble des étudiants et l'ensemble des enseignants. Les trois questions ayant le plus haut indice d'utilité sont tramées de façon décroissante.

Figure 1 - Questionnaire sur situation réelle.

- les étudiants, particulièrement ceux de premier cycle, classent la méthodologie et la théorie avant le savoir-faire technique.

Les étudiants ont-ils encore vis-à-vis de l'enseignement expérimental une attente positive et intégratrice alors que les enseignants ont perdu toute illusion ?

Dans la **situation souhaitable** (figure 2), la moyenne multiobjectifs remonte très fortement (de 2,5 à 3,4 pour les étudiants ; de 2,3 à 3,3 pour les enseignants) et se situe entre utile et très utile. La revalorisation des TP est bien à l'ordre du jour dans tous les esprits.

Les étudiants continuent à mettre au premier rang les objectifs méthodologiques mais tous les objectifs se rapprochent à l'exception de 10 et 14 (vie quotidienne) et 11 (complexité) qui restent en retrait.

Les plus fortes progressions sont obtenues pour les objectifs 12 de professionnalisation (+ 1,12), 14 et 10 de liaison avec les problèmes de la vie quotidienne (respectivement + 0,98 et + 0,85) et 15 de maîtrise de la relation théorie-pratique (+ 0,84). La progression de ce dernier objectif est plus accentuée en second cycle qu'en premier cycle. Les objectifs de formation cognitive 4 et 7 viennent ensuite.

Les *enseignants* placent toujours en tête le savoir-faire technique (question 5) mais à peine devant la formation méthodologique. Les plus fortes progressions sont obtenues pour la formation cognitive (dans l'ordre, objectif 7 d'esprit critique et 4 d'esprit de synthèse) puis la formation méthodologique (en particulier les objectifs 13 d'autonomie et 8 de compréhension des modes opératoires). Le rapport chimie expérimentale-vie quotidienne (objectifs 10 et 14) reste à un niveau assez faible de même que la professionnalisation (objectif 12) et la maîtrise théorie-pratique (objectif 15).

Les objectifs sous-évalués, par rapport aux étudiants, sont les objectifs 12 (- 0,52) puis 15 (- 0,34), 14 (- 0,31), 10 (- 0,26) et 3 (- 0,15). Tout se passe comme si la formation individuelle de type psychocognitif, l'autonomie et la compréhension des modes opératoires étaient plus urgentes aux yeux des enseignants, que la formation professionnalisante, les relations avec la vie quotidienne ou l'articulation théorie-pratique.

Perception du statut de l'enseignement expérimental

La seconde partie du questionnaire (cf annexe 2), composée de 12 ques-

tions à choix multiples, permet de comparer la position et le statut donnés à l'enseignement pratique par les étudiants et les enseignants.

Pour les étudiants, *l'importance de l'enseignement expérimental* (question 1) n'est pas aussi affirmée que pour les enseignants : la grande majorité des enseignants (92 %) et une minorité des étudiants de DEUG1 (35 %) considèrent l'enseignement expérimental comme très important ; il est simplement jugé important par les autres enseignants (8 %) et la majorité des étudiants de DEUG1 (53 %) ; ces derniers sont cependant 11 % à le juger peu important.

Par rapport aux cours et aux TD (question 2), les étudiants se montrent un peu plus satisfaits de la situation des TP que les enseignants mais c'est en premier cycle qu'ils sont le moins satisfaits (18 % oui, 37 % à peu près, 32 % pas vraiment, 9 % non, contre respectivement 11 %, 31 %, 28 % et 28 % pour les enseignants). La question 3 indique que seuls 21 % des enseignants jugent le volume d'enseignement expérimental suffisant (contre 48 % des étudiants en DEUG) et 33 % le jugent insuffisant ou très insuffisant (contre 17 % des étudiants de DEUG).

La possibilité *d'intervention du TP parallèlement au cours* (question 5) est

	Connaissances fondamentales			Formation Méthodologique			Formation cognitive			Apprentissage technique			Implication vie quotidienne		
	1	2	15	3	8	13	4	7	11	5	9	12	10	14	6
ENSEEG 1 ^{re} année	3,35	3,47	3,28	3,75	3,45	3,45	3,33	3,51	3,04	3,49	3,27	3,33	2,90	3,31	3,02
IUT chimie organique	3,37	3,68	3,33	3,82	3,49	3,51	3,67	3,78	3,15	3,72	3,60	3,73	3,12	3,25	3,31
IUT chimie Physique	2,88	3,01	3,57	3,73	3,73	3,66	3,52	3,59	3,11	3,63	3,33	3,76	2,99	3,36	3,20
DEUG A 1 ^{re} année	3,19	3,40	3,32	3,46	3,17	3,50	3,33	3,44	2,84	3,19	3,03	3,24	2,91	3,10	3,33
DEUG B 1 ^{re} année	2,93	3,30	3,31	3,55	3,40	3,51	3,20	3,45	2,85	3,36	3,18	3,50	2,78	3,01	3,16
L. chimie biochimie	3,22	3,74	3,49	3,76	3,52	3,52	3,48	3,36	2,98	3,72	3,31	3,50	2,94	2,86	3,41
L. chimie physique	3,12	3,70	3,42	3,73	3,45	3,44	3,53	3,39	2,88	3,51	3,57	3,68	3,09	3,18	3,41
L. sciences physiques	2,95	3,46	3,54	3,62	3,41	3,22	3,35	3,51	2,97	3,56	3,15	3,46	2,87	2,92	3,58
Étudiants Grenoble	3,14	3,47	3,39	3,66	3,43	3,47	3,40	3,49	2,96	3,49	3,27	3,49	2,93	3,10	3,30
Enseign. Grenoble	3,22	3,61	3,05	3,51	3,66	3,57	3,51	3,71	3,03	3,71	3,57	2,97	2,67	2,79	3,31

Figure 2 - Questionnaire sur situation souhaitable.

envisagée de façon surprenante par la moitié des étudiants de DEUG1 et d'IUT. La demande d'autonomie est, comme on pouvait l'attendre, encore plus forte du côté des enseignants (61 %). Ce point de vue des étudiants en faveur d'une relative autonomie va à l'encontre de ce que l'on conclut habituellement de la forte demande de coordination entre cours et TP qui semble donner au TP un rôle de simple accompagnement du cours. Les raisons invoquées par les étudiants (question 6) pour justifier ce choix sont avant tout celles de la *motivation* :

- l'approche expérimentale d'un concept est plus efficace (51 % des réponses) ;

- le TP donne intérêt et goût pour une discipline (48 % des réponses).

Les raisons de type épistémologique, inhérentes à la discipline, n'apparaissent qu'en second rang : 31 % seulement avancent comme raison la réponse 6_d, c'est-à-dire la construction du savoir dans une dialectique faits expérimentaux-hypothèses, mais cette réponse passe en tête (65 %) pour les étudiants de second cycle.

Les enseignants se situent entre les étudiants de premier et de second cycle : s'ils sont sensibles aux raisons épistémologiques (réponses 6_d et 6_c dans l'ordre), ils placent encore en tête la réponse 6_b.

Le choix d'un *enseignement expérimental obligatoirement lié au cours* (49 % des étudiants de premier cycle, 43 % des étudiants de second cycle) s'explique de façon identique dans les deux cycles (question 7) :

- d'abord par la fonction d'illustration du cours (82 %, en DEUG, 87 % en licence) ;

- ensuite, par les contraintes d'enseignement et, en particulier, la nécessité de coordonner cours et TD, imposée par le fonctionnement en temps limité (36 % en DEUG, 38 % en licence).

Il n'y a que 23 % des étudiants de DEUG et 21 % des étudiants de licence pour penser que le TP, même dans cette vision très dépendante du cours, n'apporte qu'un savoir technique et ne permet pas la construction d'un savoir théorique.

La minorité d'enseignants (39 %) qui opte pour cet arrimage au cours le

justifie d'abord pour des raisons pratiques de fonctionnement en temps limité avant le choix délibéré d'un TP illustratif.

Le *protocole opératoire* (question 8) est préféré précis et détaillé par les étudiants (72 % à l'IUT, 59 % en DEUG, 58 % en second cycle) et indicatif par les enseignants (67 %). Il est cependant remarquable de constater que le protocole indicatif associé à un choix d'autonomie du TP est choisi par une forte minorité d'étudiants en premier cycle.

Pour les *explications apportées dans les documents de TP* (question 9), les réponses des étudiants et des enseignants sont cohérentes : les explications se limitent au *comment* pour 4 étudiants sur 5, en premier comme en second cycle, et pour 9 enseignants sur 10. Ce n'est qu'en salle de TP qu'elles accèdent au *pourquoi*, d'après les étudiants, tant en premier cycle (55 %) qu'en second cycle (69 %).

Enseignants comme étudiants (de l'ordre de 60 % dans les deux cas) s'accordent à penser que le TP, véritable banc d'essai pratique et lieu de validation expérimentale) est capable de *remettre en cause le dogmatisme* (question 10).

Le *TP-illustration est très nettement préféré au TP-approche* (question 11) par les étudiants (73 % en DEUG1, 82 % à l'IUT et en second cycle) et par les enseignants (64 %). Cette préférence est cohérente avec l'affirmation de l'intérêt conjoint des étudiants et des enseignants pour l'enseignement intégré C/TP/TD (76 % pour les étudiants de premier cycle, 87 % pour les étudiants de licence, 90 % pour les enseignants). Le TP ne garde tout son intérêt, pour les acteurs, que fortement relié au cours.

Il n'est pas surprenant que la *relation-enseignant étudiant* soit jugée plus facile en TP qu'en TD ou en cours (question 12) par 9 étudiants sur 10 et la totalité des enseignants. En revanche, si les explications paraissent, à la quasi-totalité des acteurs, *plus faciles* qu'en cours ou en TD, elles ne paraissent *plus approfondies* qu'à la moitié des étudiants de DEUG et aux deux tiers des enseignants et des étudiants d'IUT et de second cycle.

Des potentialités propices à un renouveau

L'analyse de ce questionnaire bouscule la vision négative du TP qui circule dans beaucoup d'esprits à l'université. Elle ne remet pas en cause notre constat de dégradation progressive de cette forme d'enseignement en premier cycle universitaire, mais elle montre que nous avons à faire à une situation contradictoire. Si la réalité des volumes horaires et des pratiques est bien celle d'une dévalorisation de l'enseignement expérimental, il existe une aspiration incontestable à une revalorisation. Le point de vue des acteurs, exprimé à travers ce questionnaire, montre une vision relativement ambitieuse pour l'enseignement pratique et des potentialités qui, jointes à la situation nouvelle au lycée, devraient permettre d'entretenir quelques espoirs. Le plus intéressant est de constater que si les enseignants évaluent bien le frein constitué par les contraintes d'enseignement et les pratiques traditionnelles, les étudiants, moins conscients de telles contraintes, aspirent à des situations nouvelles et paraissent prêts à modifier les comportements convenus.

Ces potentialités propices à un renouveau s'exercent dans les directions suivantes :

- le TP est bien perçu comme un *lieu d'apprentissage* interactif où les objectifs méthodologiques mais aussi le développement des qualités personnelles jouent un rôle important ;

- l'*aspiration à l'autonomie* des TP est exprimée fortement par les enseignants mais aussi par les étudiants qui n'hésitent pas à demander incorporation de théorie et explication approfondies et pensent possible, à travers le TP, de remettre en cause le dogmatisme et de tester les modèles ;

- l'*aspiration à la démarche expérimentale* est clairement affichée dans les objectifs mis en avant par les étudiants et ne leur paraît pas devoir être sacrifiée, même dans la situation réelle ;

- la *forte dualité entre la fonction d'accompagnement et la fonction d'autonomie du TP* traduit les tensions entre les contraintes et les aspirations.

Sur ce dernier point, il est nécessaire de relever l'ambiguïté et souvent le

paradoxe des réponses étudiantes : ils préfèrent un protocole opératoire précis et détaillé avec le prétexte du temps limité, mais ils ont soif d'explications théoriques. La possibilité de théorisation est envisagée mais seulement liée aux phénomènes vus en cours et non insérée dans une perspective de découverte ou d'approche à partir du TP.

Il convient cependant de prendre en compte la forte minorité, parmi les étudiants de DEUG première année, qui se manifeste pour un protocole opératoire indicatif et non directif (41 %) et un TP approche (27 %). Cette minorité, porteuse d'une vision ambitieuse, pense que les explications en TP demeurent superficielles et que le TP, pas aussi bien traité que le cours ou le TD, renforce plutôt le dogmatisme.

Au total, les étudiants paraissent écartelés entre deux types de comportement en TP :

- *un premier qui correspond à une fonction subalterne du TP ; on se contente de faire ce qui est demandé... le TP sert à illustrer quelque chose mais on ne sait pas encore quoi et on suit le protocole à la ligne... on ne revient pas sur ce qui n'est pas compris, ni suite au TP ni suite au cours ;*

- *un autre qui correspond à une fonction propre du TP permettant l'acquisition d'un savoir théorique, méthodologique et technique ; dans ce cas, on réfléchit à ce qu'on fait, on se pose des questions sur le sens théorique des actes expérimentaux, on mobilise les apprentissages théoriques et expérimentaux acquis etc.*

Tout l'enjeu de l'enseignement expérimental consiste à favoriser ce deuxième comportement qui est bien cohérent avec notre hypothèse de départ : l'expérimental permet l'établissement de relations dialectiques entre observation et conceptualisation et peut ainsi déboucher, pour les étudiants, tout à la fois sur un apprentissage expérimental motivant et constructeur de connaissances et de sens.

Le comportement des étudiants en TP

Au-delà de la perception des TP, explicitée par le questionnaire d'opi-

nions précédemment analysé, il convenait d'analyser les pratiques et les comportements des étudiants de première année en salle de travaux pratiques.

Champ d'étude

Nous avons choisi comme champ d'étude les travaux pratiques de chimie du DEUG SV/ST première année à l'université Joseph Fourier, et plus particulièrement, les deux premières manipulations :

- TP₁, préparation d'une solution de concentration donnée ;
- TP₂, détermination de la concentration d'une solution par dosage.

Ces deux manipulations présentent un triple intérêt :

- ce sont les toutes premières manipulations effectuées à l'université ;
- ce sont des manipulations d'initiation qui ne nécessitent que des connaissances très fondamentales et qui ne présentent pas un éventuel défaut de coordination avec le cours ;
- le mode opératoire, qui ne doit venir que dans un 2^e temps, est totalement disjoint d'un texte de présentation initial, destiné à solliciter la réflexion personnelle et à permettre la préparation de la manipulation et la structuration du compte rendu ; ce texte initial permet, à propos des actes opératoires prévisibles, la confrontation de questions précises et d'erreurs à éviter (cf. annexe 3 où est seulement présentée, à titre d'exemple, la première partie de TP₁ : solution obtenue à partir d'un composé solide).

Analyse globale des protocoles opératoires

Parmi différentes méthodes d'analyse existant dans la littérature, nous avons utilisé la méthode de Tamir et Garcia dite LDI (the Laboratory Dimensions Inventory) [14]. Cette méthode identifie huit dimensions pour les travaux pratiques :

1. dimension sociale (interaction et mise en commun des étudiants) ;
2. connaissances préalables (explicitation de connaissances préalables) ;
3. rapport avec la théorie (explicitation de la théorie et justification d'hypothèses émises à la lumière de la théorie) ;

4. recueil de données expérimentales ;
5. sophistication des appareils, du matériel ;
6. analyse des données ;
7. organisation et utilisation du temps ;
8. apprentissage des concepts.

Le TP₁ (préparation de 100 mL d'une solution de dichromate de potassium de concentration 0,05 M à partir du composé solide, puis dilution de cette solution mère pour obtenir une solution 0,02 M) et le TP₂ (dosage d'une solution basique B par une solution acide A de concentration $N_A = 0,100$ équiv. L⁻¹ ne diffèrent que par le recueil des données : directe pour TP₁, indirecte pour TP₂. Le reste de la grille d'analyse conduit à des résultats très convergents :

- *absence de dimension sociale* bien que la séance soit organisée par binômes non tournants (tous faisant le même TP) mais avec travail, résultats et rapports qui restent personnels, sans liens ou discussions entre les groupes ;
- *explicitation de connaissances préalables* qui sont des *acquis théoriques du secondaire* ;
- *rappel théorique* fait dans le document lui-même mais sans formulation d'hypothèses et *sans confrontation théorie-expérience* ;
- *matériel* constitué par de la *verrerie traditionnelle* ;
- *l'analyse des données* fait l'objet d'un *calcul d'incertitude avec guidage* ;
- *le concept* est utilisé comme un pré-requis et il n'y a *pas d'apprentissage conceptuel*.

Analyse détaillée des documents de TP

Pour le TP₁ sur les solutions, le but implicite est l'entraînement des étudiants dans la préparation de solutions à partir d'un composé solide (première partie), puis à partir d'une solution mère (deuxième partie). La méthode explicitée comporte une phase de réflexion préalable aux différentes étapes de réalisation pratique. Les connaissances préalables explicitées dans le protocole concernent la notion de concentration et l'utilisation de la verrerie.

Les étapes successives de mise en œuvre de la première partie sont :

- la détermination de la masse théorique à peser ;
- la pesée exacte de la masse calculée ;
- la dissolution correcte du solide et l'ajustement au volume désiré pour obtenir une solution proche de 0,05 M ;
- le calcul de la concentration exacte à partir de la quantité effectivement pesée.

Les étapes de la seconde partie sont :

- la préparation d'une solution diluée 10 fois par rapport à une solution mère environ 0,05 M ;
- la détermination du volume de solution diluée à préparer et du volume de solution mère à prélever ; le choix du volume en fonction du matériel existant ;
- la préparation d'une solution 0,02 M par dilution de la solution mère ;
- le calcul d'incertitude sur la concentration de cette solution diluée ;
- la réponse au questionnaire sur les activités opératoires (choix de verrerie, rigueur opératoire, calcul des concentrations et test terminal de contrôle des connaissances sur la concentration).

Le document de TP présuppose que les étudiants ont déjà été confrontés à la préparation de solutions et ces manipulations sont introduites sans mise en garde préalable sur les multiples erreurs à éviter. Après manipulations, les étudiants répondent à des questions sur les actes opératoires. Ils doivent également, dans les emplacements signalés à cet effet, noter les erreurs à éviter dans la manipulation. La réflexion est donc sollicitée mais le guidage est très important.

Pour le TP₂ sur le dosage, le but est d'entraîner les étudiants à l'utilisation de dosages acido-basiques pour la détermination d'une concentration inconnue. Il s'agit de doser une solution basique B (de couleur rose car elle comporte un indicateur coloré tel que la phénolphthaléine) par une solution acide de concentration 0,100 M. La méthode comme les connaissances préalables ne sont pas explicitées dans le protocole.

Les étapes successives de mise en œuvre sont les suivantes :

- choix, en fonction du matériel existant, du volume de la solution B de prise d'essai à prélever ;

- prélèvement des solutions : A (destinée à la burette) et B ;

- dosage de la solution B par addition de la solution A jusqu'à décoloration ;

- calcul de la concentration de la solution B ;

- calcul de l'incertitude.

Il n'existe pas dans ce TP d'explication sur le pourquoi et le comment des gestes effectués pendant la manipulation. Les étudiants doivent, ici encore, remplir un questionnaire lié aux gestes opératoires à accomplir.

Conclusions de l'analyse des protocoles

L'objectif donné implicitement pour ces deux TP est l'assimilation des notions de concentration et de quantité de matière. Le but sera atteint dans la mesure où « l'étudiant sera en mesure d'élaborer lui-même son travail à partir de sa réflexion personnelle ». Les précisions concernant les notions en jeu ainsi que le même opératoire complet ne pouvant être utilisées « que dans un deuxième temps, pour vérifier sa propre démarche ».

Il ne s'agit pas d'une situation de résolution de problème en vue d'un apprentissage, mais simplement d'une situation de réinvestissement :

- le TP ne comporte pas de connaissances nouvelles ;

- le TP est destiné à développer des savoir-faire pertinents pour des activités de chimistes ;

- le TP est destiné à vérifier l'existence de tels savoir-faire et la capacité à les réutiliser.

Observation des étudiants en salle de TP

L'observation, complétée par des enregistrements audio, a été faite, en début d'année 1995-1996, sur six étudiants dans le cas de la manipulation *solutions* (20/11/95) et sur huit étudiants dans le cas de la manipulation *dosage* (27/11 et 4/12/95). Ces étudiants travaillaient de façon personnelle mais étaient regroupés deux par deux sur les paillasses. La transcription des enregistrements figure dans l'annexe 8 de la référence [13].

Cette observation avait pour objectif de repérer les caractéristiques principales des activités des étudiants réparties selon les huit types de la méthode LDI.

L'observation de la **manipulation préparation de solutions** conduit aux conclusions suivantes (figure 3) :

- si les équations mathématiques relatives à la concentration ne posent que peu de problèmes, le fait de mettre une solution de concentration donnée dans un becher lavé à l'eau distillée et non séché ne revêt pas d'importance aux yeux des étudiants et l'eau reste pour eux sans influence ;

- les étudiants ne connaissent pas la verrerie de laboratoire et si on leur demande le choix d'un contenant, ils le formulent au hasard ou en fonction d'un volume ; ils ne connaissent pas la fonctionnalité des formes particulières (par exemple fiole jaugée pour la préparation de solutions ou erlenmeyers pour les dosages).

- les étudiants font une pesée précise, au mg, mais lors de l'élaboration de la solution, ils ne récupèrent pas une bonne partie du produit qui reste collé au verre de montre, à la spatule, au papier... et cela malgré le questionnaire d'accompagnement qui alertait sur ces possibles erreurs ;

- l'homogénéisation de la solution n'a été faite par aucun étudiant ;

- pour le calcul de la concentration, les étudiants ne se donnent pas les moyens d'un calcul rigoureux car, même si la quantité pesée n'est pas exactement celle calculée, ils font comme si c'était le cas ;

- le langage n'a rien de chimique et il est surtout très mal défini ; la plupart des substances et objets de verrerie sont des « trucs », des « machins » ;

- les communications entre étudiants sont remplies d'assertions, implicites ou explicites, fausses au plan chimique ;

- dans le binôme, chacun des étudiants adopte un statut différent par rapport à la « guidance », mais celui qui prend la décision choisit systématiquement la voie la plus facile comme le montre l'exemple ci-après.

Patrice - il revient avec son produit, il verse et il s'aperçoit que du produit reste en quantité assez abondante sur la verrerie. *Regarde ! il faut le récupérer ?*

Caractéristiques des activités	Binôme 1	Binôme 2	Binôme 3
1. <i>Maîtrise des concepts chimiques</i> - concentration - quantité de matière	non <i>oui</i>	non <i>oui</i>	non <i>oui</i>
2. <i>Signification pratique des informations théoriques</i> - réflexion sur les conditions d'utilisation de la verrerie (mouillée, séchée, lavée...) - importance de l'homogénéisation - importance de l'ajustement au trait de jauge	non non étud. 1 <i>oui</i> étud. 2 non	non non non non	non non étud. 1 <i>oui</i> étud. 2 non
3. <i>Connaissance sur les outils de laboratoire</i> - nom de la verrerie - utilisation spécifique	étud. 1 <i>oui</i> étud. 2 non non	non non	non non
4. <i>Soin et rigueur du travail</i> - exactitude pesée - soin dans l'utilisation totale du produit - soin dans l'ajustement au trait de jauge - rigueur dans calcul de la concentration	<i>oui</i> non étud. 1 <i>oui</i> étud. 2 non non	<i>oui</i> non non non non	<i>oui</i> non étud. 2 non étud. 2 <i>oui</i> non
5. <i>Langage et communication</i> - clarté dans le langage - communication verbale - utilisation du langage chimique - facilité d'expression - confusion dans les termes chimiques	non non non non <i>oui</i>	non non non non <i>oui</i>	non non non non <i>oui</i>
6. <i>Caractéristiques qualitatives du travail</i> - achèvement de la manipulation - préparation préalable de la manipulation - achèvement du CR en salle	non non non	non non non	non non non
7. <i>Compréhension du sens des questions dans document TP</i> - lecture préalable du questionnaire - discussion et mise en commun des interprétations - demande d'explicitation au professeur ou aux collègues - gestes d'incompréhension	non non étud. 1 <i>oui</i> étud. 2 non <i>oui</i>	non non <i>oui</i> non	non non non non
8. <i>Rôle du travail en binôme</i> - discussion et mise en commun des concepts théoriques - discussion et mise en commun des savoir-faire - partage des tâches - mise à profit des habiletés du collègue	non non non non	non non non non	non non non non

Figure 3 - TP solutions.

Véronique - *Mais comment tu veux le récupérer ? allons !*

Patrice - *Je sais pas mais t'as besoin de 47 grammes ! tous les atomes qui restent là ?*

Véronique - *Non tu vas pas... !*

Patrice - *Oui, enfin...*

Véronique - *Mais on peut pas !*

Patrice - *Bon, c'est bon, non, non, c'est bon.*

L'observation de la **manipulation dosages** (base environ 0,1 N par acide 0,1 N) montre que les étudiants ne savent pas choisir le bon volume de la prise d'essai. Leur choix est seulement dirigé par la précision des pipettes disponibles. Comme pour le TP précédent, les différentes activités sont induites par les circonstances plus que par la réflexion et manifestent un déficit important dans chacune des rubriques.

Dans l'activité 1 (*maîtrise des concepts chimiques*), les étudiants utilisent $N_A V_A = N_B V_B$ sans bien distinguer ce qui est connu ou inconnu. Ils ne maîtrisent pas les concepts d'équivalence et de concentration. On trouve même des raisonnements totalement erronés dans les comptes rendus : si une solution à doser est mise dans un récipient où demeurait de l'eau (abaissement de la concentration), le volume équivalent sera diminué car le volume de la soude est augmenté et donc le volume de l'acide sera diminué et réciproquement !

L'activité 2 (*signification pratique des informations théoriques*) comme l'activité 3 (*connaissance sur les outils de laboratoire*), montrent une déconnexion complète entre théorie et pratique. Malgré le commentaire explicite du professeur demandant d'utiliser un

erlenmeyer, le dosage est fait (sauf pour un des quatre binômes observés) dans le premier récipient à portée de main. Les étudiants ne savent pas ce qu'est une fiole jaugée ou un erlenmeyer ou encore une prise d'essai et ne demandent pas de renseignements à l'enseignant ou aux collègues.

Le *soin et la rigueur apportés au travail* (activité 4) sont très insuffisants :

- pas de réflexion préalable sur les conditions de propreté de la verrerie (sauf pour un binôme) et sur les conditions d'utilisation de cette verrerie ;
- pas de vérification de l'inexistence des bulles d'air dans la burette ;
- le dosage n'est pas effectué goutte à goutte ;
- aucun groupe ne récupère le produit éblouissant sur les parois de l'erlenmeyer.

L'activité *langage et communication* (activité 5) demeure pauvre, confuse et difficile tandis que l'activité 6 (*caractéristiques quantitatives du travail réalisé*) est plus mitigée que pour le TP solutions : la manipulation est réalisée par 3 binômes sur 4 mais le CR n'est achevé en salle de TP que par un seul binôme et aucun des 4 binômes n'a préparé la manipulation dosages.

La *compréhension du sens des questions* existant dans le document de TP (activité 7) demeure très faible tandis que *l'interaction, la co-action* de chacun des binômes (activité 8) est quasi nulle : il n'existe pas de mise en commun positive entre les étudiants.

Analyse des compte rendus

Nous avons analysé 25 compte rendus sur le TP₂ dosages au cours de l'année 1995-1996. Trois observations dominantes ressortent :

- comme déjà indiqué, le nom de la verrerie n'est pas connu et, malgré les recommandations de l'enseignant, l'erlenmeyer n'est pas utilisé comme un récipient pour le dosage ; les étudiants pour les 2/3 d'entre eux ne répondent pas correctement aux questions du document de TP sur l'utilisation de la verrerie ;
- le raisonnement sur le volume équivalent est incohérent car il est mené soit en terme d'égalité (de maintien de

la quantité de matière) étendue à la concentration (quel que soit le volume), soit en terme de volume total occupé par les 2 solutions (par une sorte d'opération « vase communicant » si le volume d'acide est augmenté, le volume de soude est diminué).

- le calcul d'incertitude n'est fait correctement que par 6 étudiants.

Analyse des entretiens

Au cours de l'année 1996-1997, nous avons fait quelques entretiens relatifs aux questions Q_1 et Q_2 figurant dans le protocole 1995-1996 et qui avaient disparu. Il s'agissait de confirmer les raisonnements « inextricables » repérés l'année d'avant.

Q_1 : soit V le volume exact de la solution de la burette (solution acide) correspondant au point d'équivalence et soient V_A , V_B et V_C les volumes de la solution de la burette déterminés par trois étudiants différents :

- l'étudiant A a utilisé un erlenmeyer propre et sec (V_A)
 - l'étudiant B a utilisé un erlenmeyer rincé avec la solution basique à doser (V_B)
 - l'étudiant C a utilisé un erlenmeyer rincé à l'eau distillé et non sèche (V_C)
- Comparer V_A , V_B et V_C au volume exact V .

Q_2 : soient V'_A , V'_B et V'_C les volumes de solution de la burette trouvés dans les cas où l'on utilise pour ajouter la solution dans l'erlenmeyer :

- l'étudiant A, une burette propre et sèche (V'_A)
 - l'étudiant B, une burette rincée à l'eau distillée (V'_B)
 - l'étudiant C, une burette rincée avec la solution acide qu'elle va contenir (V'_C)
- Comparer V'_A , V'_B et V'_C à V .

Les bonnes réponses sont évidemment :

$$Q_1 : V_A = V_C = V \text{ et } V_B < V$$

$$Q_2 : V'_A = V'_C = V \text{ et } V'_B > V$$

Trois types d'erreur sont observés pour Q_1 :

- dès que l'erlenmeyer n'est pas sec, la présence d'eau ou de base provoque une augmentation du volume de la solution de burette à utiliser ($V_A = V$ mais V_B et $V_C > V$) ;

- s'il y a plus de volume de solution basique à doser, le volume d'acide à ajouter est déterminé ($V_A = V_C = V$ mais $V_B < V$) car le volume d'équivalence est un volume total auquel on arrive par l'addition de deux volumes qui évoluent en sens inverse ;

- dans les trois cas, que l'erlenmeyer soit rincé ou pas, le volume reste le même ($V_A = V_B = V_C = V$), même si les concentrations sont différentes.

Dans le cas de la question Q_2 , une erreur supplémentaire est observée ($V'_B = V$) et il est considéré que le rinçage à l'eau de la burette ne modifie pas, comme le rinçage à l'eau de l'erlenmeyer, la quantité de matière à l'équivalence.

Conclusions

Sur ces deux TP de base, qui ne mettent en jeu que des connaissances très fondamentales comme la concentration et la quantité de matière, on observe que l'étudiant confond souvent ces deux grandeurs et utilise ce qui est à sa portée pour donner une justification à ses actes opératoires en TP sans obligatoirement faire appel à ses connaissances chimiques. L'enseignant attend au contraire une mobilisation de ces connaissances. On est là, en pleine fiction didactique.

Les points caractéristiques de cette observation sont au nombre de cinq.

1) *Absence de connaissances préalables entraînant le recours à d'autres cadres d'interprétation.* C'est le cas du volume d'équivalence qui semble faire référence à la vie quotidienne et induit une notion d'égalité. Les réponses sont souvent incohérentes et, sur 25 étudiants, seuls deux justifient leur réponse par $C_A V_A = C_B V_B$ à l'équivalence.

2) *Faible recours dans les documents aux capacités à développer chez un étudiant voulant s'initier à la chimie* (formulation des questions, des prédictions, des hypothèses). Tout est donné à l'étudiant. Il n'y a qu'une tâche à accomplir et un résultat à trouver. En l'absence de questionnement, le travail développé par les étudiants ne permet pas des acquisitions scientifiques.

3) *Les TP sont supposés être des vérifications de concepts et de phéno-*

mènes sans réelle prise de sens. Il n'y a pas de réelle appropriation du travail par les étudiants en TP. La capacité d'analyse demandée dans les protocoles est faible et, bien que l'algorithme mathématique soit accessible à beaucoup, la signification donnée par les étudiants aux résultats demeure très insuffisante.

4) *Absence de dimension sociale dans l'enseignement expérimental.* Le travail, la tâche à réaliser et le compte rendu restent individuels au binôme, sans discussions, sans partage des tâches entre les binômes. La possibilité d'accéder à une dynamique de co-apprentissage est totalement gaspillée.

5) *Le partage des tâches dans le binôme n'est pas équilibré.* Le fonctionnement par binômes montre le plus souvent un rapport dominant/dominé, sans interaction et qui induit presque toujours l'utilisation de la voie la plus facile qui se trouve être souvent la voie fautive.

Plaidoyer pour l'autonomie de l'apprentissage en TP

Les deux premières parties de ce travail montrent que le travail expérimental à l'arrivée à l'université est « obéré » par une contradiction majeure :

- d'une part, les étudiants sont désireux de jouer le jeu des TP et de leur redonner dignité et rôle dans la construction du savoir scientifique ; désireux de voir les TP permettre une confrontation avec la théorie, ils sont prêts à réclamer une certaine autonomie de l'enseignement expérimental vis-à-vis du sacro-saint cours ;

- d'autre part, dans la réalité de leur comportement, les étudiants demeurent très en retrait de ces aspirations. Prisonniers du protocole opératoire, obnubilés par l'aspect technique de la tâche expérimentale, ils évacuent largement l'aspect théorique et le questionnement formateur.

Cette absence d'accès à un début de démarche expérimentale, cette sorte de schizophrénie entre l'aspiration et la réalité est d'autant plus inquiétante que, comme nous l'avons vu, l'enseignement secondaire, est devenu plus expérimental. Il serait donc logique et

urgent qu'au nom d'une continuité de formation les chimistes universitaires utilisent l'état d'esprit positif des lycéens vis-à-vis des activités de laboratoire en chimie et réhabilitent l'activité expérimentale en levant les blocages et en favorisant l'interaction avec les concepts.

Quelques axes d'action

Dans ce contexte, qui vaut surtout pour le premier cycle, on peut renverser l'ordre des choses et développer l'autonomie des TP afin de réhabiliter l'enseignement expérimental. Ce développement d'une certaine autonomie ne peut s'envisager qu'à une triple condition :

- *optimiser le dispositif* de l'enseignement expérimental en précisant ses objectifs, en ne le limitant pas à une fonction de pure illustration et en jouant au maximum sur sa capacité à permettre une interaction privilégiée enseignant-étudiant ;

- *desserrer les contraintes* financières et matérielles (locaux et horaires en particulier) qui pèsent sur lui ; dans une période où les investissements liés aux nouvelles technologies ne sont pas négligeables, il paraîtrait surprenant de ne pas engager une mobilisation institutionnelle, dans nos universités scientifiques, en faveur de l'enseignement expérimental ;

- *remotiver les enseignants* pour l'enseignement pratique en les persuadant que c'est un lieu où les étudiants sont convaincus de beaucoup apprendre et où l'investissement pédagogique nécessaire doit être crédité dans les carrières.

Un tel renversement de la situation exige un certain nombre de dispositions parfaitement accessibles :

- *utilisation de matériel simple et peu coûteux* et diminution des quantités de produits mises en œuvre ; ceci n'est d'ailleurs pas incompatible avec l'utilisation de technologies modernes et le renfort de l'informatisation chaque fois que cela est possible sur crédits spécifiques et à condition que ce renfort apporte un plus et ne se substitue pas aux pratiques expérimentales de base ;

- *abandon de la mesure pour la mesure* et des actes répétitifs sans intégration

de savoir ; il revient, à l'enseignant de TP, de casser le culte de la mesure et de montrer que celle-ci n'a d'intérêt que reliée à une propriété, à un concept ;

- *utilisation de protocoles peu directs* capables de favoriser autonomie et interrogation et évitant le prêt-à-manipuler ;

- *introduction de parties expérimentales purement qualitatives* (réactions dans des tubes à essais par exemple) très démonstratives et riches de sens à côté des nécessaires manipulations quantitatives plus complexes ;

- *séparation de la fonction savoir-faire* et rigueur de la *fonction démarche expérimentale* intégrant technique et concept ;

- pour favoriser la démarche expérimentale, recours à un maximum d'interaction pédagogique et d'évaluation formative par le moyen d'un *questionnement* sollicitant la réflexion sur les actes opératoires ;

- prolongation du temps expérimental par une *préparation minutieuse et contrôlée* de chaque manipulation et par un exposé oral des résultats ;

- *rupture de la hiérarchie descendante cours-TP* ou l'étudiant est « *invité à constater que tout se passe comme prévu [...]* et à *faire quelques calculs à partir de ses mesures en utilisant une formule du cours* » [15] ; en effet, comme le précise A. Dumon « *dans une première étape, les travaux expérimentaux possèdent une justification propre, le lien avec le cours ne s'impose pas* » [16].

Quelques exemples

Nous proposons trois exemples de pareils TP autonomes, en partie expérimentés à Grenoble, mais pour lesquels nous explicitons ci-après de nouveaux développements dans le sens de l'autonomie et de l'intégration théorie-pratique :

- un TP qualitatif sur l'oxydo-réduction ;

- un TP approche où les concepts théoriques sont introduits par l'expérimentation, et portant sur l'hydrolyse des halogénures d'alkyle ;

- un TP intégrateur assurant l'intégration étroite théorie-expérimentation et relatif à la réaction de Cannizzaro.

Ces différents TP peuvent être de durée variable : le TP qualitatif peut constituer une séance courte (2 h) qui peut être complétée par un dosage redox, les deux autres TP peuvent constituer plusieurs séances et permettre d'aller plus loin dans l'exploitation théorique.

TP qualitatif

Caractérisation d'une réaction redox

Il s'agit de préparer une solution de FeSO_4 en dissolvant dans un tube à essais quelques cristaux de sulfate dans environ 5 mL d'eau distillée. Cette solution, additionnée de quelques gouttes de H_2SO_4 concentré, est répartie en 2 parts dans deux tubes à essais :

- le premier sert de témoin ;
- dans le second, on ajoute une solution de KMnO_4 jusqu'à persistance d'une coloration rose.

On ajoute ensuite dans chacun des 2 tubes quelques gouttes d'hexacyanoferrate (II) de potassium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, réactif qui, en présence d'ions Fe^{3+} , donne un précipité bleu sombre de bleu de Prusse $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. On demande d'observer et d'interpréter ce qui se passe, d'écrire les couples en présence, les demi-réactions d'oxydation et de réduction et la réaction globale oxydo-réduction.

Le questionnement peut être important :

- à quoi correspond la persistance de la coloration rose ?

- pourquoi utilise-t-on un milieu acide ?

- pourquoi faut-il vérifier que les cristaux de FeSO_4 dissous dans l'eau ne donnent pas de bleu de Prusse ?

- pourquoi le bleu de Prusse précipite-t-il ? Cette caractérisation redox peut également permettre de faire une introduction sur les complexes et les équilibres hétérogènes.

Classification de couples redox

Dans cette seconde partie, il s'agit de comparer les pouvoirs oxydants des halogènes.

a) On verse d'abord dans un tube à essais, 5 gouttes d'une solution de KCl puis quelques gouttes de H_2SO_4 con-

centré et 1 mL de CCl_4 . On agite et on observe. On ajoute 2 gouttes de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. On agite et observe à nouveau.

b) On refait la même expérience en remplaçant KCl par KBr puis par KI.

Bien entendu, à l'issue des expériences, les solutions contenant CCl_4 ne sont pas versées dans l'évier mais dans des flacons de récupération et cette précaution peut permettre d'introduire à la prévention des risques.

On demande d'interpréter les différentes observations sachant que les halogénures sont très solubles dans l'eau (solutions incolores), alors que les dihalogènes sont beaucoup plus solubles dans CCl_4 que dans l'eau. On donne, de plus, les indications suivantes :

- dans CCl_4 , la solution de dichlore est incolore, celle de dibrome est orange et celle de diiode est violette ;

- dans l'eau, les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ donnent une solution orange et les ions Cr^{3+} une solution verte.

c) Dans le rapport oral, le compte rendu ou le cahier de manipulations, il est demandé d'apporter des conclusions rigoureuses sur une base argumentée :

- écriture des réactions d'oxydo-réduction ;

- classement des halogénures par ordre de pouvoir réducteur croissant et des halogènes par ordre de pouvoir oxydant croissant ;

- confrontation des résultats obtenus et des potentiels standard des différents couples.

d) Le questionnement formatif, en cours de manipulation pourra porter sur :

- l'interprétation de la non-miscibilité de H_2O et CCl_4 ;

- l'interprétation des solubilités comparées des halogénures et des dihalogènes dans l'eau et dans CCl_4 ;

- la validité de l'utilisation des potentiels standard des différents couples, même si on ne se trouve pas obligatoirement dans les conditions standard ;

- les conséquences d'un défaut d'acidité du milieu, etc.

Cette manipulation qualitative peut être complétée par une étude quantitative comportant :

- le dosage d'une solution de FeSO_4 par une solution de KMnO_4 de normalité connue ;

- le dosage « en retour » d'une solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ par des solutions de FeSO_4 et de KMnO_4 , de titres connus.

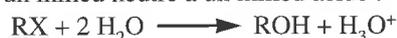
TP approche

Ce type de TP, par exemple l'hydrolyse de dérivés halogénés, peut comporter une approche expérimentale, préalable à une généralisation cours/TD, puis un approfondissement expérimental.

Approche expérimentale

Mise en évidence du phénomène

L'avancement cinétique fait passer d'un milieu neutre à un milieu acide :



La vitesse de transformation est très différente selon les structures.

On prépare d'abord une échelle de teinte : dans 3 tubes à essais, à moitié remplis d'eau et à pH 7, on ajoute 2 gouttes de vert de bromocrésol virant du bleu au jaune entre pH 5,4 et 3,8. L'un des tubes sert de référence, le deuxième est additionné de HCl dilué jusqu'à coloration jaune, le troisième jusqu'à coloration intermédiaire entre bleu et jaune.

On fait ensuite l'hydrolyse comparée de divers halogénures : dans n tubes à essais, à moitiés remplis d'eau à pH 7, on ajoute 2 gouttes d'indicateur et 10 gouttes de chacun des halogénures étudiés, par exemple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{I}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}$ (il convient évidemment de choisir des substrats suffisamment réactifs pour qu'on observe des évolutions sensibles en fonction du temps mais pas trop cependant pour qu'on puisse observer des différences et que l'hydrolyse ne soit pas totale trop rapidement). En agitant fréquemment, on observe l'évolution des couleurs pendant 15 minutes. On refait la même expérience en plongeant les tubes dans un bain-marie à 60 °C. On peut remplacer l'eau par un mélange un tiers eau, deux tiers d'alcool.

Questionnement :

- pourquoi observe-t-on des vitesses différentes ?

- quels sont les facteurs qui font varier la vitesse d'hydrolyse et pourquoi ?

- quelle est l'influence de la température ?

Généralisation en cours/TD

A partir de cette approche en TP, on peut aborder les caractères généraux de la réactivité S_N des composés halogénés :

- effet d'halogène (polarisation et polarisabilité),

- effet de substrat,

- mécanismes types $\text{S}_\text{N}1$, $\text{S}_\text{N}2$ et implications cinétiques et stéréochimiques,

- compétition $\text{S}_\text{N}/\text{E}$,

- effet de solvant.

De nombreux exemples et exercices seront proposés à partir de publications identifiées, de façon à donner une image réaliste de la diversité expérimentale et à éviter toute présentation prototypique et dogmatique.

Approfondissement

en travaux expérimentaux

On peut alors faire le choix de solvolysier (définir solvolysé, hydrolyse, hydratation...) des halogénures, tels que le 2-halogéno-2-méthylpropane, bien adaptés à un avancement cinétique permettant des mesures significatives.

L'avancement de la réaction peut être évalué de 3 façons :

- par dosage du chlore minéralisé (Charpentier-Volhard) ;

- par étude cinétique volumétrique (en présence d'un indicateur coloré, on rajoute de petites quantités de soude titrée et on détermine le temps nécessaire pour que l'acide halogéné formé neutralise la soude) ;

- par étude cinétique conductimétrique (on détermine l'évolution, en fonction du temps, de la résistance de la solution homogène comprise entre les deux électrodes d'une cellule conductimétrique).

Les deux dernières méthodes sont plus simples car elles s'accroissent de très faibles quantités de substrat (1 à 2 mL). Dans des conditions pseudomoléculaires, (grand excès du solvant), elles permettent d'accéder aux constantes de vitesse à condition que les mesures de fin de réaction (dosage total de HX ou détermination de la résistance après solvolysé totale de RCl) soient obtenues et qu'elles soient stabilisées.

On peut ainsi étudier, en comparant les constantes de vitesse à une même température, les paramètres directeurs qui modifient la vitesse de solvolysse :

- nature de X,
- nature du nucléophile,
- nature de R,
- nature du solvant (différents mélanges eau/éthanol, eau/acétone ou encore soude aqueuse).

La comparaison des constantes de vitesse d'une même solvolysse, à des températures différentes, peut également permettre de déterminer l'énergie d'activation de cette solvolysse. La mesure sera d'autant plus rigoureuse qu'on travaillera à plusieurs températures suffisamment différentes.

Utilisation de cette approche

L'interaction entre expérimentation et interprétation peut alors nourrir, à l'issue de ce travail expérimental thématique, une activité d'enseignement moins prisonnière des cloisonnements habituels :

- au niveau de cours/TP et de TD/TP dans lesquels les résultats expérimentaux, obtenus en salle de TP, ou d'autres données expérimentales, issues de publications, servent de support à une discussion et à une interprétation d'ensemble mettant en œuvre la démarche expérimentale (nucléofuge, force des nucléofuges, force des nucléophiles, effet de solvant, valeurs des énergies d'activation) ;

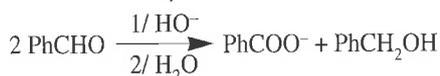
- au niveau d'une synthèse et structuration finale par un cours sur la substitution nucléophile des halogénures d'alkyle prenant appui sur l'expérimentation et à même de répondre à une sensibilisation et un intérêt nouveaux.

TP intégrateur

Un exemple de l'intégration de la théorie par l'expérimentation peut être donné par la réaction de Cannizzaro, bien connue en chimie organique.

Cette intégration de la théorie sera obtenue par un questionnement approfondi qui permettra d'éclairer en salle de TP chacun des actes opératoires.

Manipulation à partir du benzaldéhyde



- a) Lenteur de la réaction, pourquoi ?
- b) Nécessité d'aldéhydes non énolesables, pourquoi ? Que se passe-t-il si on fait la même réaction sur le propanal ?
- c) Recherche du mécanisme réactionnel : A_N puis transfert d'hydrures.

Extraction et séparation des produits

- a) Traitement par l'eau, pourquoi ?
- b) Addition d'éther à la phase aqueuse, reprise de la phase aqueuse par l'éther :
 - dans quelle phase se trouve le benzoate ?
 - dans quelle phase se trouve l'alcool benzylique ?
 - discussion sur les solubilités relatives.
- c) Précipitation de l'acide benzoïque :
 - pourquoi opérer en milieu acide et pourquoi opérer à bas pH ?
 - filtration sur büchner, puis lavage à l'eau, intérêt ?
- d) Recristallisation de l'acide benzoïque :
 - pourquoi dans l'eau ? pourquoi à chaud ?
 - intérêt de la recristallisation ?
 - détermination du P_F

e) Séparation de l'alcool benzylique :
- composition de la phase étherée, déterminée par CPG ; à part le solvant, combien y-a-t-il de produits ?

- élimination de PhCHO restant par réaction avec HSO_3^- ; quel est le type de cette réaction ? pourquoi est-elle spécifique des aldéhydes ?
- neutralisation par Na_2CO_3 , séchage... ;
- distillation sous vide ($P_E = 205 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 760 mm Hg, $93 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 10 mm Hg) ; utiliser la trompe à eau, discussion sur la validité, la tension de vapeur, le diagramme tension de vapeur en fonction de la pression.

Détermination des rendements

- vérification de la pureté des produits en CPG et spectroscopie ;
- notion générale de rendement ;
- rendement brut et rendement en produit distillé (PhCH₂OH) ou séché

sous vide (PhCO₂H) ; attention à la distillation, le produit de départ s'oxyde et se réduit par moitié.

Analyse des spectres

Spectroscopie IR :

- pour l'acide benzoïque, quelle est la forme de $\nu(\text{O-H})$? pourquoi la bande est-elle très étalée ?

Quelle est la position de $\nu(\text{C=O})$? Quelles sont les conséquences de la liaison hydrogène sur $\nu(\text{O-H})$ et $\nu(\text{C=O})$?

- caractérisation des composés aromatiques : $\nu(\text{CH})$ et 1er harmonique ;
- pour l'alcool benzylique, quelle est la modification de $\nu(\text{O-H})$ et l'intérêt de $\nu(\text{C-O})$?

Spectroscopie RMN

- différences entre PhCO₂H et PhCH₂OH ? Pourquoi observe-t-on un singulet aromatique dans un cas et un multiplet dans l'autre cas ?

- nature du signal de OH ? Pourquoi est-il sensible à la concentration ?

Généralisation théorique

Présentation de quelques autres réactions de Cannizzaro :

- passage de l'éthanal, traité par un net excès de méthanal en milieu basique, à l'érythritol (HOCH₂)₄ et à un autre produit à préciser ;

- observations que le glyoxal OCH-CHO et l'aldéhyde glyoxylique OCH-COOH, traités séparément par les ions hydroxyde, peuvent donner un même composé.

Explication, interprétation et mécanisme de ces réactions.

Conclusion

Ces quelques exemples sont destinés à montrer que les TP, même en premier cycle, peuvent véritablement associer théorie et pratique et retrouver une fonction noble : *démarche expérimentale, recul critique, construction du savoir, forte interaction pédagogique*. Les deux derniers exemples ont été choisis en chimie organique et peuvent se situer en première et plus souvent en deuxième année de DEUG, mais cela dépend des universités. La relation avec la chimie physique (cinétique, force comparée des acides, solubilités) reste

cependant très présente et un autre choix avec d'autres exemples, dans le champ de la chimie physique, pourrait s'envisager dans le même esprit.

Notre conviction est que le temps de la réhabilitation de l'enseignement expérimental en premier cycle universitaire est arrivé et que les enseignants comme les étudiants disposent de réels leviers d'action en mesure de modifier profondément une situation actuelle qui ne peut perdurer sans remettre en cause la nature même de l'enseignement de la chimie. Nous espérons que nos arguments, appuyés sur les pratiques, les aspirations et les possibilités auront aidé à convaincre qu'il y a urgence à une telle réhabilitation.

Notes

1 À Grenoble, par exemple, les effectifs de primo inscrits en DEUG A1 sont passés de 496 en octobre 1976 à 380 en octobre 1980 puis 305 en octobre 1986, 330 en octobre 1987 avant de culminer à 591 en octobre 1990.

Références

[1] Lefour J. M., Méheut M., Les nouveaux programmes de chimie du secondaire, enseigner la chimie autrement, *L'Actualité chimique*, 1994, 4, p. 5-10.

[2] Allègre C., *La défaite de Platon*, Fayard, Paris, 1995.
 [3] Guillon A., Le Maréchal J.-F., Séré M.-G., Winther J., *Quelques résultats des enquêtes réalisées en Europe à propos des travaux pratiques. Améliorer l'enseignement des sciences en Europe : enjeux et recherches sur des approches innovantes en travaux pratiques utilisant ou non l'ordinateur*, document 11, 1998.
 [4] « Chimie la Classe » est une action développée par les chambres syndicales régionales des Industries Chimiques et qui a touché avec la coopération des enseignants du primaire plus de 50 000 classes de CM₁ et CM₂ de 1994 à 1999.
 [5] « Graine de Chimiste », association née en 1991 et issue des travaux de recherche du GREDIC (université P. et M. Curie), anime des ateliers interactifs en chimie, surtout à l'école primaire et au collège.
 [6] Soudani O., Cros D., Barlet R., Fonction comparée de l'expérimentation en physique et chimie au collège à travers la perception d'enseignants et d'élèves de troisième, *BUP*, n° 813, 1999, p. 583-610.
 [7] Montel G., Évolution des programmes d'enseignement de la chimie. Rôle des Olympiades, *L'Actualité Chimique*, 1994, 7, p. 9-15.
 [8] Pallud C., Démarche expérimentale de lycéens de terminale S : rôle de la spécialité de sciences physiques, *Mémoire de DEA de didactique des disciplines scientifiques*, UJF, 8 septembre 1998.
 [9] Guérin M., L'enseignement pratique de la chimie en France dans l'enseignement universitaire du premier cycle 1995-1980, *L'Actualité Chimique*, 1982, 7, p.38-44.

[10] Dumon A., L'évaluation du travail des étudiants au laboratoire, approche de la situation française, *Séminaire international : évaluation, enseignement expérimental, chimie*, Pau, 27-29 mai 1991, Actes, p. 9-20.
 [11] Le Goaller R., Loumouamou A., Les statuts du savoir et la transposition didactique en chimie organique, *L'Actualité Chimique*, 1997, 3, p.12-18 et 4 p. 18-24 ; Barlet R., Alagui A., Bouab O., Mahrouz M., Un exemple de la transposition didactique en chimie organique dans l'enseignement expérimental, *L'Actualité Chimique*, 1999, 2, p.26-29.
 [12] Arnaud P., Auric P., Deschamps M.N., Desportes C., Genivet R.M., Godart J., Montagné M., Pelloux A., Plouin D., Renaud M., Vidal M., Expérience de rénovation de l'enseignement expérimental en premier cycle universitaire, *Unichimie*, 1972, 7, p. 29-34.
 [13] Rivera A., *Étude didactique et épistémologique de l'enseignement expérimental en chimie. Apprentissage de la démarche scientifique au laboratoire sur le thème de la substitution nucléophile d'halogénures d'alkyle*, thèse, UJF, Grenoble, 1997.
 [14] Tamir P., Pilar-Garcia M., Characteristics of laboratory exercises included in science textbooks in Catalonia (Spain), *International Journal of Science Education*, 1992, 4, p. 381-392.
 [15] Arnaud P., *L'expérience dans tous ses états*, Actes 10^e JIREC, 1993, p. 5-9.
 [16] Dumon A., Les buts de l'enseignement expérimental en premier cycle universitaire, *L'Actualité Chimique*, 1989, 1, p.28-31.

Annexe 1 - Les objectifs de l'enseignement expérimental

Les objectifs de l'enseignement expérimental peuvent être évalués selon la notation suivante :

4 = très utile 3 = utile 2 = peu utile 1 = inutile

Placez cette notation dans les colonnes ci-dessous :

- situation réelle (la situation d'aujourd'hui),
- situation souhaitable (la situation que vous appelleriez de vos vœux à l'avenir)

	Situation réelle	Situation souhaitable
1) Découvrir des notions nouvelles ou des sujets non abordés en cours	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2) Permettre d'approfondir un sujet à partir d'une approche expérimentale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3) Initier à la démarche expérimentale (mise en œuvre expérimentale, analyse et interprétation des résultats obtenus, critiques et limites de la modélisation théorique)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4) Développer l'esprit de synthèse et de réinvestissement expérimental (mise en relation des observations et résultats expérimentaux, application à des situations nouvelles)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5) Donner habileté manuelle et familiariser avec méthodes et techniques expérimentales	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6) Illustrer le cours	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7) Développer l'esprit critique (signification et validité d'un résultat, évaluation d'hypothèses...)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8) Exercer à l'interprétation des résultats expérimentaux et à la compréhension des modes opératoires	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9) Rendre capable d'obtenir de bons résultats expérimentaux à partir d'une bonne maîtrise des techniques de laboratoire	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
10) Conduire l'étudiant à apprécier l'importance de la chimie dans la vie de tous les jours	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
11) Favoriser la prise de conscience, à partir de manipulations concrètes de la complexité expérimentale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
12) Donner une formation professionnalisante avec du matériel moderne	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
13) Développer l'aptitude à l'autonomie et la capacité à manipuler seul	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
14) Initier à l'analyse et à la résolution de problèmes pratiques liés au quotidien	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
15) Assurer la maîtrise des sujets théoriques à partir d'une approche expérimentale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Annexe 2 - Le statut de l'enseignement expérimental

Pour chaque question cochez une seule case, sauf mention contraire (pour question 6 et 7)

- 1) A vos yeux l'enseignement expérimental en chimie est-il
très important important peu important sans aucune importance
- 2) L'enseignement expérimental vous paraît-il aussi bien traité en volume et en importance que l'enseignement de cours et TD ?
oui à peu près pas vraiment non
- 3) Le volume d'enseignement expérimental vous paraît-il
suffisant à peine suffisant insuffisant très insuffisant
- 4) Au-delà de la fonction d'apprentissage des techniques, l'enseignement de TP doit-il être un lieu d'apprentissage de
savoir-faire expérimental intégrant un savoir théorique.....
savoir-faire expérimental sans exigences théoriques.....
- 5) L'enseignement de travaux pratiques :
peut-il intervenir parallèlement au cours.....
ou doit-il obligatoirement être lié au cours.....

Pour les questions 6 et 7, utiliser pour chaque proposition une réponse modulée de :

4 = Tout à fait d'accord

3 = Plutôt d'accord

2 = Plutôt en désaccord

1 = Désaccord total

Attention : obligatoirement deux réponses 3 ou 4 et deux réponses 1 ou 2 par question.

- 6) Si vous pensez qu'il peut intervenir parallèlement au cours, c'est parce que :
- l'approche expérimentale d'un concept est plus efficace.....
- le TP peut donner intérêt et goût pour une discipline.....
- le TP a pour fonction de tester les modèles et de remettre en cause les vérités toutes faites ou trop bien établies.....
- le TP peut permettre la construction du savoir dans une dialectique faits expérimentaux-hypothèses.....
- 7) Si vous pensez qu'il doit être obligatoirement lié au cours, c'est parce que :
- le TP ne peut pas porter sur un contenu d'enseignement spécifique.....
- la fonction de TP est avant tout d'illustrer le savoir théorique.....
- le TP n'apporte qu'un savoir technique et ne permet pas véritablement de créer un savoir théorique.....
- la nécessité de fonctionner en temps limité impose de coordonner cours et TD et limite le champ d'autonomie de TP.....
- 8) Le protocole opératoire doit-il être selon vous
très précis et détaillé de façon à utiliser au mieux le temps de manip.....
ou bien
indicatif de façon à développer l'autonomie même si cela prend du temps.....
- 9) En TP, habituellement les documents de TP privilégient
le comment .. le pourquoi ..
Les explications des enseignants privilégient
le comment .. le pourquoi ..
Les questions des étudiants privilégient
le comment .. le pourquoi ..
- 10) L'enseignement de chimie est souvent caractérisé par un excès de cloisonnement et de classification et l'établissement de règles types ,
l'enseignement expérimental vous paraît-il :
- renforcer cette caractéristique par des manipulations types ou prototypes.....
ou bien
- permettre de remettre en cause ce cloisonnement par la prise en compte et l'interprétation de la diversité expérimentale.....
- 11) Mes préférences personnelles vont (cochez une seule case par ligne) :
au TP-illustration (illustration directe de phénomènes
vus en cours)..... au TP-approche (détermination de situations problèmes
avant tout cours théorique).....
à l'enseignement distinct cours, TP, TD..... à l'enseignement intégré cours/TP/TD.....
à l'introduction de l'informatisation en TP (acquisition de données, optimisation de courbes, simulation)
oui non
- 12) Trouvez-vous que par rapport aux cours et aux TD les rapports avec les enseignants en salle de TP sont (cochez une seule case par ligne) :
plus faciles moins faciles
les explications y sont :
plus faciles moins faciles plus approfondies moins approfondies

Annexe 3 - Préparation d'une solution de concentration donnée

1 - à partir d'un composé solide

2 - à partir d'une solution mère

Cette préparation est une opération courante dans la vie professionnelle d'un chimiste ; il est donc nécessaire de savoir la réaliser correctement. Dans cette première manipulation du cycle de travaux pratiques, on insistera tout particulièrement sur la méthode de travail qui, d'une manière générale, se décompose en deux temps : tout d'abord un temps de **réflexion** indispensable pour concevoir les différentes opérations puis le temps de la **réalisation**.

Dans le cas présent, on se propose de préparer une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ (masse molaire 294 g.mol^{-1}) de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume 100 mL.

Le savoir nécessaire pour mener à bien ce travail comporte :

- la notion de concentration ;
- la connaissance de la verrerie ; il faut être capable de *choisir* cette dernière puis ensuite de *l'utiliser correctement*.

Toutes les précisions concernant ces notions sont consignées dans un texte complémentaire qui comprend également un mode opératoire très complet. Cependant, pour atteindre le but recherché, à savoir l'assimilation des notions de concentration et de quantité de matière, l'étudiant devra élaborer lui-même son travail à partir de sa **réflexion personnelle** et ne devra utiliser ce mode opératoire que dans un deuxième temps pour vérifier sa propre démarche.

Le compte rendu se décompose en 4 colonnes :

- dans la première intitulée « élaboration de la manipulation » vous devrez noter le résultat de votre préparation personnelle ;
- dans la deuxième colonne, vous trouverez les références aux points correspondants du mode opératoire figurant dans le texte complémentaire ;
- la troisième colonne comporte un questionnaire qui vous permettra de tester l'acquisition de vos connaissances ;
- la quatrième colonne, sous la rubrique « erreurs à éviter », est destinée à attirer votre attention sur les erreurs fréquemment constatées par les enseignants ; lorsqu'il figurera simplement un repère numérique, celui-ci vous renvoie au texte complémentaire qui doit vous permettre de découvrir vous-même l'erreur à éviter.

Partie pratique et compte rendu

1 - Préparation de 100 mL d'une solution de $K_2Cr_2O_7$ de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ à partir du composé solide. La manipulation consiste à **peser** le sel, le **dissoudre** et enfin **homogénéiser** la solution ainsi préparée.

Élaboration de la manipulation	Mode op.	Questionnaire	Erreurs à éviter
1-1 Pesée de $K_2Cr_2O_7$ - Calcul de la quantité à peser $Q = CV$ $C = \dots$ $V = \dots$ $Q = \dots \text{ mol}$ $m = \dots \text{ g}$ - Résultats expérimentaux $m = \dots \text{ g}$ $C = \dots \text{ mol.L}^{-1}$	1.1.1 1.1.2	Quantité de $K_2Cr_2O_7$ à peser pour obtenir : - 100 mL d'une solution 0,025 M - 200 mL d'une solution 0,05 M - 200 mL d'une solution 0,025 M	<i>En cas d'utilisation d'une balance méca : oublier de débloquer la balance à fond pour la pesée au 1/10 mg</i>
1-2 Dissolution du solide Matériel à utiliser - - Plan des opérations à effectuer - -	1.2.1 1.2.2 1.2.3 1.2.4	Dans cette étape, est-ce une erreur d'utiliser : a) une fiole propre et sèche..... b) une fiole lavée à l'eau et non séchée... Dans cette étape, on a dépassé le trait de jauge de la fiole jaugée. Que faire ? Pourquoi ?	<i>Perdre une partie du produit pesé avant la mise en solution</i>
1-3 Homogénéisation de la solution Vous avez à votre disposition un becher de 600 mL, comment l'utiliser pour que le mélange de soluté dans le solvant soit homogène ?	1.3.1 1.3.2	Dans cette étape, est-ce une erreur d'utiliser : a) un becher de 600 mL propre et sec ? b) un becher de 600 mL rincé à l'eau distillée mais non séché ? Au cours du transvasement, il peut arriver que l'on répande une partie de la solution. Que faire ? Pourquoi ?	1.3.1 1.3.2

La chimie, au cœur de la bataille TotalFina/Elf

Gilbert Schorsch

Restructuration de la chimie

• Recentrage des industries pharmaceutiques et pétrolières

et

• Concentration

Une nouvelle fois, et c'est devenu une habitude, la saison estivale a vu fleurir les rapprochements d'entreprises, amiables ou hostiles. La chimie en général, et la chimie française en particulier, n'ont pas échappé à la recomposition du paysage qu'entraîne la mondialisation de l'économie. Trois vagues de fond sont chronologiquement perceptibles :

- **La séparation des activités de la chimie de celles des sciences de la vie.**

Amorcée dès le début des années 90, par la création de Zeneca, elle s'est poursuivie par celle de Novartis. La création d'Aventis vient d'être approuvée, au courant du mois de juillet, par

les conseils d'administration de Hoechst et de Rhône Poulenc.

- **Ensuite, le désengagement des grands pétroliers** de leurs activités chimiques, partiel (BP Amoco Shell...) ou total (Texaco).

- **Le regroupement récent et la concentration d'activités équivalentes** pour gagner des parts de marché.

Le partage de BOC (British Oxygen Company) entre Air Liquide et Air Products dans les gaz industriels, l'alliance Alcan-Pechiney-Alugroup dans l'aluminium, et celle de Dow et d'Union Carbide, en sont des exemples caractéristiques.

La bataille TotalFina/Elf

• Ou la confrontation de deux stratégies différentes pour la chimie

Dans ce contexte, l'offre publique d'échange de TotalFina sur Elf, au début du mois de juillet, et la contre-proposition d'Elf, deux semaines plus tard, qui ont marqué cet été, offrent, de fait, un condensé des ces trois schémas de concentration.

L'opération peut se résumer simplement. Les deux partenaires sont intimement persuadés de la complémentarité de leurs activités et donc de l'intérêt de leur mariage. Cela est évident en amont, dans l'exploration et la production, mais aussi en aval de leurs activités purement

pétrolières, c'est-à-dire dans le raffinage et la distribution (*tableau I*).

Mais les protagonistes s'opposent sur la stratégie à adopter pour traiter et valoriser au mieux leurs activités chimiques. Cette différence de stratégie explique d'ailleurs les difficultés d'approches actuelles et retardent la rédaction du contrat de mariage. Quelle qu'en soit l'issue, l'opération oblige les futurs partenaires à une réflexion approfondie, et donc salutaire, sur le contenu et la valeur ajoutée de leurs futures activités chimiques.

Tableau I - Les activités pétrolières des deux protagonistes.

	Total (sans Petrofina)	Elf
Amont pétrolier		
Production d'hydrocarbures (bep/j)	(838 000) ¹	(1 007 000) ²
Réserves d'hydrocarbures (millions bep)	5 083	3 639
Aval pétrolier		
Pétrole brut traité en raffineries	854 000b/j	657 000 b/j
Nombre de stations-service	7 751	5765

1 - Production de pétrole et de gaz (Rapport annuel Total 1998).

2 - Productions commercialisables d'hydrocarbures (Rapport annuel Elf 1998).

Le projet TotalFina

• **Création
d'un ensemble unique**

et

• **Opportunité
de développer
des métiers rentables
proches des marchés**

En simplifiant, TotalFina propose de rassembler les actifs pétroliers et chimiques. Quitte à se séparer ultérieurement d'activités chimiques marginales dans lesquelles leurs complémentarités restent limitées. Elf suspecte d'ailleurs TotalFina de vouloir traiter la chimie comme une variable d'ajustement.

En première analyse, cette démarche est classique pour l'industrie pétrolière. L'industrie chimique est considérée comme son débouché et son moyen de diversification naturels. Pour les cinq premiers leaders pétroliers mondiaux, la part de la chimie se situe en moyenne autour de 10 %, avec un maximum de 17 % pour RD Shell et un minimum de 4 % pour Texaco. La part de la chimie du nouvel ensemble devrait se situer autour de 25 % (tableau II). Mais il faut tenir compte, qu'à l'inverse des pétroliers traditionnels, l'incurSION de TotalFina dans la chimie est, somme toute, relativement récente. Cette décision a, de ce fait, permis une approche très sélective et très spécialisée, basée sur **deux technologies très**

proches des applications et des clients :

- **La transformation des caoutchoucs industriels** avec Hutchinson-Mapa, entré dans le groupe en 1974, et qui décline les propriétés spécifiques des élastomères (transfert des fluides, systèmes d'étanchéité et joints, dispositifs d'amortissement et de protection...) dans des marchés porteurs (automobile, grand public...).

- **Les revêtements**, suite à l'acquisition en 1990, de la chimie des spécialités d'Orkem, qui valorisent les **résines** de Cray Valley et de Sartomer. Fabrication de **gel coats** pour l'industrie des plastiques renforcés, de **verniss photoréticulables** et d'**encres** pour l'édition (Coates-Lorilleux), de **peintures décoratives** (Kalon) et d'**adhésifs** pour le bâtiment (Bostik), tels sont actuellement ses domaines d'activités essentiels.

Dans chacune de ces technologies, TotalFina s'est imposé comme un acteur reconnu au niveau mondial, sinon européen.

La contre proposition d'Elf

• **Un ensemble pétrolier :
4e acteur mondial**

• **Un ensemble chimique
autonome :
5e acteur mondial**

La contre-proposition d'Elf, après la création de Sanofi-Synthelabo et la cession prévue de sa part dans cet ensemble pharmaceutique, vise, au contraire, à créer deux ensembles distincts dont les métiers et les compétences qu'ils impliquent sont différents. L'ensemble pétrolier deviendrait le 4e acteur mondial derrière les trois leaders actuels (dans l'ordre Exxon-Mobil, BP Amoco, Royal Dutch Shell) avec, dans l'amont pétrolier, des **complémentari-**

tés géographiques (Moyen-Orient pour TotalFina, golfe de Guinée pour Elf et une présence renforcée de l'ensemble en Mer du Nord), **et technologiques** (l'off-shore profond pour Elf, l'aval de la filière gaz avec des terminaux de réception de gaz naturel liquéfié pour Total et une présence visible dans la production de gaz et d'énergie électrique, actuellement en plein développement.

Simultanément, la structuration des actifs chimiques des deux partenaires permettrait de constituer un ensemble qui, avec 75 000 salariés et un chiffre d'affaires de l'ordre de 110 milliards de F constituerait le 5e groupe mondial derrière DuPont, Dow Chemical/Union Carbide, BASF, et Bayer. Même si comparaison ne vaut pas raison, Elf fait valoir que ces leaders actuels ne sont pas intégrés à des groupes pétroliers. La dot qu'Elf déposerait dans la corbeille, est riche de son savoir-faire d'une gestion intégrée d'un ensemble de produits organisé autour de **trois types de produits :**

- **Une chimie de base**, essentiellement européenne, avec de bonnes positions dans trois secteurs clés : la **pétrochimie** et les grands plastiques (polystyrène et polyoléfines avec une position de premier plan dans le polypropylène après l'accord avec BP Amoco annoncé le 15 juin dernier), la **chlorochimie** (des solvants chlorés aux PVC) et les **engrais**.

- **Une chimie fine et industrielle** avec des positions dans le peloton de tête des acteurs mondiaux (**chimie du soufre et du fluor**, peroxydes d'hydrogène et monomères acryliques...).

- **Des produits de performance** qui valent par la spécificité de leurs applica-

tions dans le domaine des **polymères techniques** (PVDF, PMMA et polyamides 11/12), des **additifs pour PVC** et dans les **adhésifs**, après le rachat de Findley aux États-Unis.

Le mérite d'Elf Atochem, est d'avoir su développer, au fil des ans, un ensemble cohérent d'activités qui se

complètent et se fortifient mutuellement, en allant de la fabrication du produit (ou du monomère) jusqu'à son utilisation (ou de celle du polymère). Néanmoins, la sélectivité de cet ensemble peut certainement encore être améliorée.

Tableau II - La chimie des deux protagonistes en condensé.

	Total (non compris Pétrofina)	Elf (hors Sanofi)
Pétrole + Chimie		
CA (milliards F)	~ 160	~ 185
Effectifs	54 400	58 300
Chimie seule		
CA (milliards F)	28,5	57,3
Effectifs	n.d.	34 120
% Chimie	~18 %	~ 31 %
Répartition géographique de la chimie		
Europe	69 %	68 %
Amérique du Nord	22 %	20 %
Autres	9 %	12 % (dont 7 en Asie)
Répartition par activités de la chimie		
	Transformation caoutchouc 42 % (Hutchinson/Mapa)	Chimie de base 42 %
	Revêtements 58 % dont	Chimie fine et industrielle 29 %
	Résines (Cray Valley) 19 %	
	Encres (Coates) 16 %	
	Peintures (Kalon) 16 %	
	Adhésifs (Bostik) 9 %	Produits de performance 35 %

Questions-Réponses

• Opposition de fond ?

Non

• Différence d'attitude ?

Oui

• Quelles complémentarités

culturelles

Au terme de cette brève présentation et au-delà des chiffres, la volonté et l'intérêt des deux groupes pétroliers d'origine française de se rapprocher sont évidents. Même si les modalités de l'opération ne sont pas toujours très claires...

Il faut considérer que TotalFina et Elf constituent actuellement deux groupes sensiblement équivalents par la taille (chiffre d'affaires, productions, effectifs...) et par le dynamisme (taux d'investissement, productivité, rentabilité...). Mais il faut dépasser les seuls chiffres.

D'un côté, TotalFina profite incontestablement d'un double avantage psychologique : celui de l'initiative et celui du succès apparent de l'intégration de Pétrofina. Son image globale est bonne. Le développement récent de sa chimie, sur des marchés en croissance, a été rapide et sélectif. Il serait étonnant et

dommage que TotalFina renonce à poursuivre sur cette lancée, même si, les activités dans la chimie de TotalFina, dont le poids ne représente que la moitié de celles d'Elf (tableau II), ne sont pas très connues de la communauté des chimistes traditionnels. Cela est normal car ses développements s'exercent majoritairement en aval de la chimie.

La situation d'Elf est pratiquement inverse. Fragilisé par les affaires, cueilli à froid, en plein conflit social à Pau, et affaibli par des tentatives de regroupement avortées, Elf est, par contre, bien introduit et bien connu dans les milieux scientifiques. Ses engagements pour la défense de l'image de la chimie et ses relations avec les milieux éducatifs à tous les niveaux - français (UIC, SCI...) ou européens (CEFIC, EIP...) - sont unanimement respectés par la profession. Ils illustrent la confiance d'Elf dans la chimie. Il est donc normal que la

Quelles complémentarités (suite)

techniques,

et

économiques

proposition de création d'un ensemble chimique soit bien accueillie par la communauté chimique. Mais ce n'est plus elle qui décide.

Sur les véritables terrains techniques et économiques, les synergies sont évidentes :

- Opportunité de conserver et d'optimiser les **interfaces raffinage/vapocraquage/grands intermédiaires/polymères** à l'instar d'Exxon-Mobil, ou BP-Amoco. Il faut faire confiance aux experts des deux groupes pour réussir cette intégration.

- Opportunité de développer et de diversifier une **chimie des applications** à l'instar de DuPont, de Dow /UC ou de BASF. Cette voie exige, à la fois, un savoir-faire de synthèse de molécules aux propriétés spécifiques (qu'apportent les produits fins et industriels d'Elf Atochem) et un savoir-faire de formulation basée sur une bonne maîtrise des propriétés d'usage. Elle devrait s'organiser en principe autour de la chimie actuelle de TotalFina et des produits de performance d'Elf Atochem. Ils représentent actuellement un CA de 48,5 milliards de F. Dès à présent, des compétences et des positions enviables sont disponibles dans des domaines tels que les adhésifs, les revêtements et les matériaux composites (élastomères thermoplastiques). Le meilleur ajustement possible des adéquations produits/fonction/marchés représente le challenge et la clef de réussite de ce regroupement.

- Opportunité, par la juxtaposition des deux pôles précédents, de rendre l'ensemble moins sensible à la conjoncture et de répartir les risques. Jusqu'à présent, des sociétés comme Clariant, Rhodia ou Ciba opérant dans les seules spécialités éprouvent toujours des difficultés à réaliser les objectifs qu'elles se fixent.

Le problème du regroupement de la chimie au sein de l'ensemble ou de la

constitution d'un ensemble autonome – en terme de création de valeur – est plus difficile à appréhender.

Il dépend davantage de la crédibilité de la chimie et de son évaluation par les marchés financiers que du savoir-faire technique du nouvel ensemble. En proposant de conserver la chimie, TotalFina va incontestablement à contre-sens des pratiques actuelles de l'industrie pétrolière ou pharmaceutique. TotalFina, en gardant la chimie, ne lui fait-il pas tout autant confiance qu'Elf qui au contraire souhaite l'isoler ?

Il est donc vivement souhaitable que la bataille engagée sur des terrains très divers - financier, juridique et médiatique - touche à sa fin. Pour ne pas opposer inutilement les futures équipes, il est temps que s'engage enfin une discussion technique de fond sur le mode d'optimisation (contenu, organisation et fonctionnement) du nouvel ensemble chimique, quelle qu'en soit sa forme juridique. En effet, les données techniques distillées jusqu'à présent ont été bien fragmentaires et très sélectives.

L'issue de cette discussion ne peut laisser indifférente la communauté chimique française, qui est directement interpellée par cette opération.

Il faut espérer que les réductions d'effectifs et de budgets de recherche, classiques dans ce type d'opération, ne constituent pas un recours trop facile pour justifier l'intérêt de l'opération, qui appelle une grande technicité des divers acteurs (chimistes, physiciens, mécaniciens...).

La discussion porte, quoiqu'on en pense, sur la valeur ajoutée de la profession et donc de ses acteurs. La place et la contribution de la chimie dans l'économie sont clairement posées.

Nous y reviendrons.

Belvès (Dordogne),
le 6 septembre 1999

Note de la rédaction

Au moment de la mise en page de cet article, nous avons appris que le dialogue technique s'était engagé. Nous nous en félicitons. Il ne nous a pas semblé utile d'en modifier le texte, rédigé avant la conclusion de l'accord à l'amiable.

Transfert de technologies dans une PME : Protex International

Jean-Charles Gérard* journaliste

Protex International** est une société de spécialités chimiques et biochimiques de 500 MF de chiffre d'affaires. Cas rare pour une entreprise de cette taille, elle emploie un conseiller scientifique chargé de mettre en place des transferts de technologies. En quatre ans, Pierre Roy a ainsi mené une trentaine de projets.

Chez Protex International, « on est des petits joueurs qui font des petits coups » explique Robert Moor. « On ne prend pas de risques inconsidérés comme d'autres sociétés » continue le président-directeur général. « On avance nos pions un par un » insiste-t-il.

Quand la société a investi aux États-Unis en 1995, c'est 150 dossiers qui furent étudiés, et 35 entreprises américaines que Robert Moor visita ! Protex n'en acheta qu'une : Far Research (société de chimie fine pour le secteur industriel et pharmaceutique) pour une quinzaine de millions de francs.

Robert Moor se définit lui-même comme un ours, un paysan de Paris qui investit dans des projets durables. La pérennité, voilà le maître mot de l'entreprise ! Il tient à ses ouailles comme un paysan à ses bêtes. Et pour cause : c'est son argent, et non celui des contribuables ou autres actionnaires ! Protex est une entreprise familiale, créée par son père et des Suisses à Zurich, en 1932. En 1953, à la sortie de Centrale, Robert Moor reprit la société de sept personnes et d'un million de francs de chiffre d'affaires. Protex emploie aujourd'hui cinq cents personnes pour un CA de 500 millions de FF.

Alors, quand Robert Moor recrute un polytechnicien pour faire de la veille technologique, ce n'est pas pour



Le centre d'études et de découverte (CED) de Protex International.

amuser la galerie ou s'enorgueillir de cette prestigieuse recrue. C'est qu'on a une idée bien concrète derrière la tête : exploiter les gisements d'idées qui se meurent dans les laboratoires.

Des verres photochromes aux bactéries lactiques

Pierre Roy a en effet été embauché pour mettre en place des transferts de technologies des centres publics vers Protex, pour développer des produits à moyen terme (deux à cinq ans). « Je suis en amont de la recherche interne » explique-t-il, « ou en parallèle s'il n'y a pas de disponibilité au sein de l'entreprise ».

En particulier, sa mission est de dénicher des produits de haute valeur ajoutée dans le domaine des biotechnologies et technologies avancées. Ce sont des niches sur des secteurs de pointe qui lèvent entre 30 et 40 % de marges. « On a la culture des marges » explique Robert Moor. « Dès que le client tire sur les prix et que le marché devient de commodité, on abandonne le produit ».

Une des premières missions de Pierre Roy fut ainsi de prospecter sur les produits sol-gel, matériaux non fabriqués par Protex et apportant pourtant de nombreuses solutions originales. Le conseiller scientifique est ainsi entré en contact avec le Laboratoire de chimie de la matière condensée (université Pierre et Marie Curie). Dans ce grand centre de chimie des sol-gel, « Clément Sanchez venait de démontrer qu'un photochrome organique contenu dans des couches minces sol-gel changeait de couleur en une poignée de secondes » explique Pierre Roy. Par comparaison, les verres photochromes actuels ne se colorent qu'au bout de 30 à 40 secondes et ne se décolorent qu'au bout de plusieurs minutes ! (encadré 1). Intéressé par cette recherche, Protex a donc financé un post-doc pendant un an pour approfondir les recherches et évaluer la faisabilité technique du projet. Ce fut un succès. En juillet, un brevet a été pris, et le post-doc a été embauché pour développer des précurseurs et régler les impasses industrielles. Ces nouveaux produits devraient apparaître sur le marché d'ici l'an 2000.

Un autre axe prioritaire fut de prospecter dans le domaine des bactéries lactiques et levures utilisées dans les fromages, vins, salaisons, pains, olives, et choucroute... Protex produisant déjà de telles bactéries pour les fromages, Pierre Roy devait approcher les autres marchés.

L'avantage des bactéries industrielles par rapport aux artisanales (ou

* Tél./Fax : 01.45.20.13.98.

E.mail : gerardjc@minitel.net

** Protex International, 6, rue Barbès, BP 177, 92305 Levallois.

Tél. : 01.41.34.14.00. Fax : 01.41.34.14.16.

E.mail : pr@protex-international.com

indigènes) est d'augmenter la pérennité du goût et la qualité du produit. Or, dans plusieurs secteurs agro-alimentaires, les ferments sont élevés sur le lieu même de production, rendant aléatoire la qualité de la flore bactérienne.

Notre conseiller scientifique a ainsi identifié deux secteurs émergents qui pourraient générer des marges importantes :

- Le pain au levain pour lequel les bactéries lactiques augmentent la durée de conservation et améliorent les qualités organoleptiques. Protex a ainsi financé d'une part l'IUT d'Auch, qui avait auparavant sélectionné des souches dans le cadre d'une thèse, pour entreprendre un programme de sélection de bactéries, et d'autre part le Centre Technique d'Auch, servant de plate-forme expérimentale, pour produire le pain au levain. Ces nouvelles bactéries apparaîtront sur le marché avant la fin de l'année.

- La saucisse fraîche dans laquelle les bactéries empêchent le développement de la flore qui dégrade la chair, et préservent ainsi leur couleur. Pierre Roy a mis en place un projet de recherche avec l'ADIV (Association pour le Développement de l'Institut de la Viande), à Clermont-Ferrand, qui possédait une souchothèque de bactéries lactiques en charcuterie.

Depuis quatre ans, Pierre Roy a ainsi consacré 70 % de son temps à trouver de nouveaux produits pour deux filiales de Protex International : Protavic, spécialisée dans les matériaux pour les techniques avancées, comme les procédés sol-gel, en électronique, aéronautique, aérospatial... ; et Bioprox, spécialisée dans les biotechnologies, comme les bactéries lactiques, pour l'agro-alimentaire, l'agriculture et la bioremédiation.

Le polytechnicien effectue également de la veille technologique sur d'autres projets, étudie des produits au gré de ses rencontres dans les laboratoires, congrès scientifiques et salons professionnels.

Il a ainsi travaillé sur les bactéries des fonds marins (1 000 mètres de profondeur), vivant dans des conditions de température élevée (supérieure à 100 °C), pression et salinité. Ces bactéries ont la particularité de produire

des polysaccharides dont la structure unique permet d'envisager des applications comme le piégeage des métaux dans les eaux usées, la modification de la rhéologie de pâtes alimentaires, et autres applications en parapharmacie. Ces recherches ont été néanmoins arrêtées pour des raisons de coût de production, non compatibles avec le marché.

Une collaboration avec le CTP (Centre Technique du Papier) et d'autres industriels a aussi été menée pour résoudre le problème du recyclage des papiers résistants humides (étiquettes sur les bouteilles d'eau, couverture de magazine...). « Pendant deux ans, Protex a apporté son expertise de chimiste ».

En tout, Pierre Roy a travaillé sur une trentaine de projets, dont une vingtaine concernant les sociétés Protavic et Bioprox. 85 % des projets ont été effectués avec des laboratoires français.

Le prix Protavic permet de rassembler de nombreux projets

La recherche de projets passe souvent par Internet. La plupart des organismes de recherche (CNRS, INRA, CNES, ONERA, CEA, DGA aussi...) ont leur propre site avec l'annuaire « plus ou moins fonctionnel » de leurs

laboratoires. Sur Internet, on trouve également des informations sur les produits, des études de marché, ainsi que des fiches de valorisation technologique...

Pierre Roy passe aussi par les services de valorisation des grands organismes de recherche, tels la DRIV pour l'INRA et le FIST pour le CNRS, qui exploitent leurs propres brevets. « Le FIST se tourne plutôt vers les grosses entreprises pour toucher le gros lot » s'amuse Pierre Roy.

Les CRITT, sorte d'interface entre les laboratoires de recherche et l'industrie, « font à peu près ce que je fais » explique-t-il. « Cela ne m'intéresse donc pas trop ».

Le conseiller scientifique utilise également les « technology brokers », sorte de revendeurs privés qui exploitent leur propre portefeuille de technologies. Il collabore aussi avec des consultants extérieurs qui sont le plus souvent des chercheurs, « des jeunes retraités » issus de l'industrie ou de la recherche publique qui vendent leur propre savoir-faire.

Pour éviter les intermédiaires et prospections trop laborieuses, Pierre Roy a mis en place, cette année, le prix Protavic qui récompense des recherches en synthèse ou formulation dans le domaine des précurseurs et matériaux. Parrainé par Jean-Marie



Figure 1 - De d. à g. : M. Moor, président-directeur général de Protex International, remet le prix Protavic 1999 à Jean Roncali, directeur de recherche au Laboratoire d'ingénierie moléculaire et matériaux organiques.

Lehn et présidé par Jean-Claude Bernier, « *ce prix a pour but de se faire connaître du monde scientifique et rassembler un nombre important de projets pertinents* » explique-t-il. Trente-trois dossiers dont une dizaine en Europe furent ainsi récoltés. Le premier prix revenant à Jean Roncali, directeur de recherche au Laboratoire d'ingénierie moléculaire et matériaux organiques, pour ses travaux sur la synthèse et la fonctionnalisation des polymères conducteurs.

Entre 5 et 10 points négatifs, on abandonne le projet

Faut-il ensuite évaluer la pertinence d'une recherche ? Pierre Roy dispose pour cela d'une « check-list » de toutes les questions à se poser pour évaluer l'importance d'un projet.

La première partie de la « check-list » effectue une présentation globale du produit et des besoins qu'il doit satisfaire.

La deuxième établit les éléments du marché : la croissance, la concurrence, les clients, la marge et le prix attendu par le client... Il y a une douzaine de critères qui ont plus ou moins d'importance. « *Pour Protex, si la marge est trop faible, ou s'il y a trop de concurrence, c'est éliminatoire* ».

On répertorie enfin une douzaine d'éléments techniques : le positionnement technologique de Protex, la sécurité du produit et des installations, la protection des recherches, les avantages production (installations existantes pour réaliser le produit), la disponibilité des matières premières et des fournisseurs... « *Si on n'est pas capable de fabriquer les matières premières, et qu'il n'existe qu'un seul fournisseur, on abandonne le projet* » constate Pierre Roy.

« Pour l'ensemble de la « check-list », si l'on dénombre entre 5 et 10 points négatifs sur 25, on est très réticent à poursuivre le projet ».

Avec les universités, le principal problème est la lenteur des prises de décision

Dans le cas positif, on entreprend une action. L'investissement initial consiste à mettre en place un contrat de recherche pendant un ou deux ans.

Encadré 1 : Revêtement photochrome à transition rapide

Le photochromisme est une modification réversible des caractéristiques d'absorption lumineuse du matériau, sous l'action du rayonnement lumineux, en particulier UV-A. Ce phénomène est obtenu grâce à une molécule qui change de structure et de couleur sous l'effet de la lumière. La molécule la plus connue est l'ion Ag^+ , clair, qui sous l'effet des UV-A se transforme en atome Ag, foncé. Le retour à l'état clair est dû à un processus thermique, plus ou moins rapide selon la nature du photochrome et du matériau transparent (matériau inorganique comme le verre ou organique comme le PMMA et le polycarbonate) dans lequel il a été intégré. Les systèmes actuels, en particulier en optique ophtalmique, ont des temps de coloration de quelques dizaines de secondes et de décoloration de quelques minutes.

Le Laboratoire de chimie de la matière condensée (université Pierre et Marie Curie) a pu considérablement accélérer la coloration (de l'ordre de la

seconde) et décoloration du matériau (quelques secondes). Ce résultat a été possible grâce à des procédés sol-gel qui permettent d'obtenir des matériaux hybrides (organique/inorganique). De tels matériaux modulent l'environnement moléculaire du photochrome afin de jouer sur sa stabilité et ainsi accélérer les transitions de phase, tout en gardant les propriétés mécaniques et d'adhérence des matériaux précédents.

Ces couches minces photochromes pourraient prochainement être intégrées dans les lunettes ophtalmiques, le vitrage automobile (pare-brise, toit ouvrant, vitre latérale) et vitrage de bâtiments (vitre, véranda, store...). Si 10 % des verres correcteurs sont déjà photochromes, le secteur automobile est jusqu'à présent réticent à une telle technologie pour des problèmes de sécurité, dus à la lenteur des vitesses de transition. Cette réticence n'a aujourd'hui plus lieu d'être.

Pierre Roy

Avec les centres techniques, les programmes de recherche sont courts et appliqués. « *On les utilise pour tester et valider des produits car ils possèdent des plate-formes expérimentales* » constate Pierre Roy.

Avec les centres de recherche, les programmes sont plus théoriques. Le sujet est un compromis entre les besoins du laboratoire et de l'industriel. Grosso modo, « *le chercheur garde un degré de liberté pour effectuer un travail de recherche tout en répondant à des objectifs bien définis* ».

Pour les couches minces photochromes, Clément Sanchez (UPMC) souhaitait mieux comprendre les matrices sol-gel en travaillant sur plusieurs formulations. Protex voulait trouver des solutions les plus performantes en jouant également sur les formulations. « *Le compromis fut donc facile à trouver* ».

« *Il faut cependant qu'on suive régulièrement le projet pour éviter les dérives* » explique Pierre Roy. Pour les couches minces photochromes, se pose ainsi un problème de densité optique qui n'était pas suffisante. Clément

Sanchez trouva une solution intéressante, mais qui ne collait pas avec l'application visée. « *Rapidement, nous lui avons demandé de rechercher une solution plus industrielle* » tranche-t-il.

Avec les universités, le principal problème est la lenteur des prises de décision. « *On compte entre 6 mois et 1 an* ». La négociation des contrats, les problèmes de convention, de protection industrielle, d'exclusivité, et de conditions d'exploitation... sont autant de critères qui peuvent remettre en cause les contrats. De surcroît, « *tous ces problèmes doivent être réglés avant d'entamer une quelconque collaboration* ».

- Pour le coût, c'est de l'ordre de 400 kF par an. C'est le prix du financement d'un post-doc dans un laboratoire pendant un an.

- Pour les publications, les chercheurs soumettent leur(s) article(s) à l'industriel, et diffèrent leur parution en cas de prise de brevet.

- Pour la propriété industrielle, si aucun brevet n'a été pris, « *on souhaite que les brevets éventuels nous*

appartiennent totalement ». Le chercheur restant l'inventeur.

S'il existe déjà un brevet, Protex le rachète ou négocie une période d'exploitation. « *Mais les conditions exigées par les centres de recherche sont souvent irréalistes pour une PME* » :

- Les montants initiaux sont en effet trop importants. « *Il faut parfois déboursar quelques centaines de kF pour utiliser un brevet avant même d'avoir juger sa viabilité commerciale* ».

- La durée de licence est également trop courte. Les premières propositions des universités sont de l'ordre de

trois à cinq ans. « *L'idéal pour nous c'est dix ans ou la durée du brevet* ».

- La redevance est enfin excessive : de l'ordre de 10 à 15 %. « *On trouve que 5 % ça suffit* ».

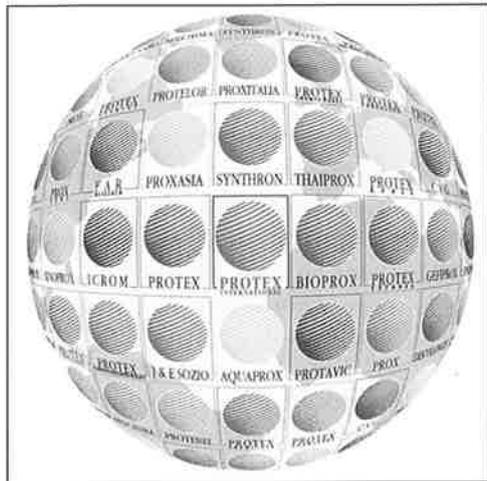
- La mise en place des contrats nécessitent de surcroît un troisième partenaire : le service des contrats qui prend sa part au passage. « *En général 8 %* » s'amuse Pierre Roy.

Néanmoins, ne crachons pas dans la soupe universitaire. « *Les laboratoires sont un gisement d'idées gigantesque. Il nous font gagner énormément de temps et on ne développerait pas de tels projets sans eux* » se reprend-il.

Le polytechnicien connaît de surcroît bien le monde de la recherche. Il a réalisé une thèse à l'École Normale Supérieure dans le Laboratoire de synthèse organique de Marc Julia. Il a ensuite été embauché au CNRS dans le Laboratoire de pharmacochimie moléculaire et structurale à Paris V. Il y étudia la conformation en solution de peptides et protéines par RMN haut champ pendant quelques années avant d'être embauché par Dow Chemical à Horgen près de Zurich. « *Ça facilite le dialogue* » conclut-il.

La PME aux 35 filiales

Protex International a la particularité de regrouper un large réseau de filiales industrielles et commerciales (trente cinq) implantées en Europe, Asie (Thaïlande, Chine, Corée...) et États-Unis. « *Car Protex s'est développée quand on ne parlait pas de mondialisation et qu'on devait créer des filiales dans de nombreux pays* » explique Robert Moor. La société réalise encore aujourd'hui 75 % de son chiffre d'affaires à l'étranger dont 70 % en Europe et 18 % aux États-Unis.



Les filiales industrielles les plus importantes sont :

- **Synthron**, spécialisée dans la fabrication de produits chimiques spéciaux (produits organiques, polymères) pour l'industrie chimique, parachimique, du papier, et pour l'agriculture...

- **Protex SA**, spécialisée dans les produits chimiques pour le textile et le cuir.

- **Aquaprox**, dans les produits chimiques pour le traitement des eaux de refroidissement recirculées, des eaux résiduaires, anti-tartre des eaux de gisements géothermiques...

- **Bioprox**, dans les activités biochimiques pour l'industrie agro-alimentaire (arômes, ferments...), l'agriculture et la bioremédiation des eaux et sols.

- **Protavic**, tournée vers les industries électronique et aérospatiale,

l'automobile et les télécommunications. Les produits principaux sont les adhésifs (électroconducteurs, conducteurs de chaleur, structuraux...), les encres électroconductrices, les poudres à mouler pour enrober les composants électroniques...

Recherche

Technologies clés à l'horizon 2005 : 9 forums sur Internet

Le Cabinet de conseil en management CM International, et le secrétariat d'État à l'Industrie ont lancé en juillet 1999, 9 forums de discussion sur Internet, sur le thème : technologies-clés à l'horizon 2005. Réservés aux scientifiques, ces forums ont pour objet de rassembler toutes les expertises permettant de répondre à 3 questions essentielles :

- Quelles sont les technologies importantes pour l'industrie nationale ?
- Quelle est la position française sur ces technologies ?
- Quelles doivent être, en conséquence, les priorités technologiques ?

Ces forums permettront d'identifier les technologies dont la maîtrise est importante pour l'industrie française à moyen terme (5-10 ans).

La France se classe au 4^e rang mondial, en termes de dépenses pour la recherche et le développement. Cependant, les dépenses considérables qui sont engagées dans ce secteur clé imposent des choix de priorités technologiques ; les forums permettront d'analyser ces choix, et d'évaluer la position concurrentielle de la France, sur 9 thématiques :

- Technologies du vivant, santé, agroalimentaire. Exemple : la thérapie génique.
- Technologies de l'information et de la communication. Exemple : la reconnaissance de la parole.
- Matériaux, chimie. Exemple : les matériaux adaptatifs.
- Environnement, énergie. Exemple : le recyclage des polymères.
- Construction, infrastructure, habitat. Exemple : les bétons à performance optimisée.
- Transports, aéronautique. Exemple : les technologies roues/rails à Très Grande Vitesse.
- Biens et services de consommation. Exemple : les étiquettes électroniques.
- Technologies et méthodes de conception, production, gestion. Exemple : les essais non destructifs.
- Questions transversales.

Tous les chercheurs qui le souhaitent peuvent participer activement aux débats et ainsi contribuer à animer les forums, qu'ils soient impliqués dans le monde industriel ou, de manière générale dans « le monde de la recherche » (entreprises, centres techniques, recherche publique, sociétés de recherche sous contrat, réseau de diffusion technologique).

Le lancement des 9 forums, avec un nouveau débat tous les 2 mois environ, s'inscrit dans le cadre d'une étude dont les conclusions paraîtront à l'été 2000, définissant les priorités en matière de technologies. L'étude sera fondée sur les informations délivrées sur le site Internet, et sur les conclusions des groupes de travail menés en parallèle par CM International.

- Serveur : www.techno-cles2005.com

Le cristal du CNRS 1998

Le Cristal du CNRS, créé en 1992, distingue chaque année des ingénieurs, techniciens et personnels administratifs du CNRS, qui, par leur créativité, leur maîtrise technique et leur esprit innovant, exercent le métier d'accompagnement de la recherche et contribuent à l'avancée des savoirs et des découvertes scientifiques. Quinze lauréats ont été désignés pour l'année 1998. Citons en particulier :

- Département des Sciences chimiques : **Gérard Bellec** (Laboratoire de physico-chimie des rayonnements, CNRS-Université Paris XI) et **Christian Graillat** (Laboratoire de chimie et procédés de polymérisation (LCP), CNRS-École supérieure de chimie physique électronique de Lyon).
- Département des sciences pour l'ingénieur : **Jean-Claude Muller** (Laboratoire de physique et applications des semiconducteurs, PHASE, CNRS).

La chimie à l'aube du 3^e millénaire

Le département des Sciences chimiques du CNRS vient de publier une brochure de 25 pages, intitulée « La chimie à l'aube du 3^e millénaire ». Cette réalisation a pour but de montrer que la chimie est au service de l'homme, qu'elle est aux interfaces de plusieurs disciplines et, avec le renouveau de la synthèse et de ses méthodes, que sa recherche est optimisée par des partenariats universités-industries.

- CNRS, Département des Sciences chimiques, 3, rue Michel-Ange, 75794 Paris Cedex 16. <http://www.cnrs.fr/Chimie/>

Enseignement

Olympiades nationales de la chimie 2000 : un nouveau projet pour les lycéens

Dans le cadre de l'« Année internationale de la chimie », la remise des prix aux lauréats nationaux des XV^e Olympiades de la chimie 1999 s'est déroulée le 2 avril dernier à la Maison de la Chimie sous la présidence de Bertrand Louvet, président de l'Union des Industries Chimiques, et de Michel Boyer, président des Olympiades nationales de la chimie.

Jean François Dehecq, président-directeur général de la Société Sanofi, au nom des industriels de la chimie, et Marc Julia, au nom de la Société Française de Chimie, ont particulièrement récompensé Nicolas Massart, élève de terminale S au lycée Saint-Jacques d'Hazebrouck,

ainsi que l'équipe de professeurs de ce lycée, pour les performances de Nicolas au classement général et aux classements par épreuves. Une douzaine d'autres lauréats ont par ailleurs reçu des récompenses remises par les différents partenaires industriels, de l'administration, des grandes écoles et universités qui permettent à la chimie de marquer son dynamisme dans la formation scientifique des jeunes.

Tous les candidats et tous les délégués régionaux ont reçu un exemplaire de Moleko, le jeu moléculaire mis au point par Jean Marie Lehn, offert par la Fondation de la Maison de la Chimie et par le CNRS, et 24 professeurs, représentant chaque académie, participeront à un voyage d'étude d'une semaine dans l'industrie chimique, organisé par la Société de Chimie Industrielle à la rentrée.

Ces manifestations annuelles sont la partie visible, « communicante », d'une action en profondeur menée depuis 15 ans par la société des chimistes (industriels, chercheurs, enseignants des universités, enseignants des lycées...) en concertation avec l'administration (ministère de l'Éducation nationale, rectorats, inspection) pour dynamiser l'enseignement de la chimie dans les lycées. Notre discipline a su ainsi s'ouvrir largement sur les réalités de la place de la chimie dans la société. Chaque année, plus de 3 000 élèves de terminale peuvent bénéficier d'activités volontaires originales (travaux de laboratoires, visites d'usines, rencontres avec des ingénieurs, des chercheurs...) leur permettant de compléter leurs cours, de découvrir l'usage de la chimie en parallèle avec les équations, de développer des motivations et des vocations.

Les résultats de cette action se font sentir de façon nettement positive dans différentes composantes de l'enseignement :

- attitude des élèves vis-à-vis du choix de leurs études,
- place de la chimie dans les concours de grandes écoles,
- esprit dans lequel les nouveaux programmes de chimie des lycées sont élaborés depuis quelques années,
- et enfin, relations privilégiées établies entre les professeurs et les membres des entreprises chimiques et parachimiques : les équipes régionales des olympiades qui comprennent à la fois des enseignants, des ingénieurs, des chercheurs... constituent une véritable plate-forme de communication entre le milieu des enseignants et celui des entreprises.

Bien que le concept des Olympiades nationales de la chimie ait démontré son efficacité, son action est cependant limitée actuellement aux élèves scientifiques. Or, la présence de la chimie dans tous les aspects de la vie, largement développés dans les thèmes de travail annuels, nous montre que la majorité des citoyens ont à faire, de près ou de loin, avec la chimie dans leur vie quotidienne ou dans leur vie professionnelle ; à l'heure où les responsables des programmes d'enseignement s'interrogent sur l'enseignement scientifique dans les classes non-scientifiques, les Olympiades de chimie proposent d'apporter leur contribution et leur expérience à cette réflexion et d'étendre leur action aux non-scientifiques (niveau Ire non scientifique) à partir de l'an 2000.

Il ne s'agit pas, bien évidemment, d'offrir le même programme d'activité à ces élèves ; une première expérience a été menée pendant l'année 98-99 avec quelques classes littéraires ou apparentées. L'objectif proposé était la production collective par une classe, ou un groupe d'élèves, d'un document de communication sur un sujet proche des intérêts locaux ou régionaux du lycée (en matière économique, culturelle, technique...) et en relation plus ou moins directe avec la chimie. Il s'agit donc de faire traiter un sujet scientifique et/ou technique par des non-scientifiques, et à juger de la pertinence des idées exposées (qualité de la documentation, compréhension, honnêteté scientifique...), et de la qualité de la présentation (clarté des messages, expression, esthétique...). Le résultat du travail est la présentation orale du document devant un jury comportant des scientifiques, des industriels, des spécialistes de communications...

A titre expérimental, 6 groupes d'élèves ont travaillé cette année dans ce cadre et ont présenté au jury leur réalisation (affiche de publicité, ensemble de posters, réalisation vidéo, réalisation CDRom...), sur des sujets variés : la peinture à propos d'Eugène Delacroix, un produit de l'agro-alimentaire (le coca-cola, le parfum, l'eau, le vin, le pin).

La qualité des réalisations, la motivation des équipes, l'intérêt que les élèves ont pris pour aborder de façon scientifique et pluridisciplinaire leurs sujets ont convaincu le jury et le comité d'organisation des Olympiades de l'intérêt d'ouvrir, pour l'an 2000, cette nouvelle activité à toutes les académies.

Le premier concours du nouveau millénaire aura lieu, dans sa nouvelle formule, les 29 et 30 mars 2000 à Paris. Il comportera à la fois le concours individuel, ouvert à une sélection de candidats régionaux scientifiques, et la nouvelle composante offerte aux classes non scientifiques de Ire.

La remise des prix aura lieu à la Cité des Sciences de La Villette dans le cadre du programme d'animation de la Cité pour l'an 2000 « Sciences et Innovations », le 31 mars 2000.

Michel Boyer

Président des Olympiades nationales de la chimie

• Pour tous renseignements concernant le nouveau concours, s'adresser à Daniel Ayrolles, coordonnateur des Olympiades, Le Diamant A, 92909 Paris La-Défense Cedex. Tél. : 01.46.53.11.62, Fax : 01.46.53.11.05.

Le Défi expérimental et l'Année internationale de la chimie

Les étudiants intéressés par les sciences bénéficieront, grâce à leurs enseignants des universités et grandes écoles, de nombres de manifestations aussi culturelles que prosélytes. Toutefois, l'expérience est intransmissible : le Défi expérimental sera aussi, pour eux, une façon de se prendre en main pour se lancer dans cette voie qu'ils se sont choisie.

Organisé par Laboscope (Merck-Prolabo) et par le Palais de la Découverte, avec le soutien de la Société Française de Chimie et de nombreux sponsors, cette manifestation en est à sa cinquième édition, avec un succès croissant : les étudiants (entre bac et bac + 5) ont largement manifesté leur enthousiasme pour une compétition amicale sur le terrain de l'« intelligence du bout des doigts » (plutôt que celui de la connaissance théorique). Les vainqueurs du Défi expérimental ne sont pas nécessairement les plus savants ; ce sont ceux qui savent observer, et utiliser leur intelligence pour manipuler habilement. Intelligence, sens de l'observation, habileté : ces qualités ne sont-elles pas prometteuses en chimie ?

La quatrième édition du Défi expérimental s'est achevée par sa finale au Palais de la Découverte, le 5 décembre 1998. C'est une équipe de l'École Normale Supérieure de Paris qui a gagné, de peu. La finale mettait fin à une série d'épreuves qui avaient testé les capacités expérimentales.

tales de 300 équipes, composées chacune de trois étudiants : les inscrits appartenait aux universités, aux IUT, aux grandes écoles... Comme à l'accoutumée, les épreuves étaient définies et orchestrées par l'équipe gagnante du Défi précédent.

Toutefois, la quatrième édition du Défi innovait : pour la première fois, le Défi n'était pas limité à la région parisienne. Des équipes avaient été sélectionnées à Bordeaux, Lyon et Caen, où des clubs de jeunes sociétaires de la Société Française de Chimie avaient pris en charge les éliminatoires. Au cours des diverses épreuves, chaque équipe recevait le protocole détaillé de trois expériences simples (tirer un film de savon aussi grand que possible, préparer une réaction oscillante, etc.), ainsi que le matériel et les produits pour l'exécuter. Pour être bien notés, les étudiants (qui se répartissaient les protocoles) devaient exécuter les opérations indiquées avec intelligence, et avec doigté. C'est sans doute cela, l'intelligence du bout des doigts, où la main prend le relais de la pensée en une harmonie qui fait une belle expérience de chimie.

Cette année, l'Année internationale de la chimie, nous voudrions que le Défi expérimental ait encore plus de succès... et c'est bien parti : aux centres de l'an passé se sont déjà ajoutées deux villes, et la liste n'est pas close. Des étudiants de l'Imperial College (Londres) et de la Société allemande de chimie sont également intéressés par l'initiative. Bientôt un Défi expérimental européen ? En attendant, préparons-nous à faire connaître le Défi expérimental, afin que les étudiants s'y inscrivent en grand nombre, dès la rentrée, et poussons les clubs de jeunes sociétaires à organiser, dans leur ville, des centres de sessions éliminatoires. C'est aussi de cette façon active que nous célébrerons la chimie.

Hervé This

Pour la Science, Laboratoire de chimie du Collège de France
président du Défi expérimental

• Pour tous renseignements : Sabine Thomas et Sophie Ravaud, Laboscope, 1, rue Le Goff, 75005 Paris. Tél. : 01.44. 32.03.32.

Sabine Thomas

responsable de Laboscope et du Défi expérimental

— Nouvelles de l'IUPAC —

Nouveaux documents IUPAC

Recommandations IUPAC pour les termes utilisés en spéciation chimique et en séparation des éléments sous forme de traces : définition, aspects structuraux et approches méthodologiques

L'effet de trace d'éléments sur les systèmes vivants, la nourriture et l'environnement dépend de la forme chimique dans laquelle l'élément entre dans le système et de la forme finale dans laquelle il est présent. Il est nécessaire de déterminer les différentes formes sous lesquelles existent les éléments sous forme de trace pour mieux exprimer leur place dans l'environnement ou la régulation et mieux comprendre leur mobilité, leur biodisponibilité, leur stockage, leur rétention et leur toxicité. Pour tenter d'éviter toute confusion à propos de l'utilisation du terme de spéciation, trois commissions de l'IUPAC ont travaillé ensemble pour la préparation de ce document. Celui-ci donne les définitions concernant la spéciation de traces d'éléments, et plus particulièrement l'analyse par spéciation des espèces en chimie. Une classification des espèces est proposée à partir de la composition isotopique de l'élément, de son état d'oxydation, des composés inorganiques et des complexes inorganiques dans lesquels se trouvent les traces d'élément, et de sa présence dans les composés organométalliques ou dans des complexes macromoléculaires. On trouvera dans ce document une présentation générale des méthodes analytiques utilisées dans l'analyse par spéciation incluant la séparation. On trouvera aussi une présentation générale de l'analyse dynamique de spéciation des métaux et les approches méthodologiques disponibles pour l'analyse par spéciation.

• Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés, avant le 29 février 2000, à Rita Cornelis, Instituut voor Nucleaire Wetenschappen, Faculteit van de Wetenschappen, Rijksuniversiteit-Gent, Proeftuinstraat 86, B-9000 Gent, Belgique. E-mail : rita.cornelis@rug.ac.be

Définitions des termes de base relatifs aux cristaux liquides polymères de faible masse molaire

Ce document a été tout d'abord publié par la commission de nomenclature de la chimie macromoléculaire de l'IUPAC à propos des cristaux liquides. Étant donné l'importance du sujet, il a été préparé en collaboration avec les représentants de la société internationale des cristaux liquides.

Ce document donne les définitions des termes relatifs aux cristaux liquides polymères et de faible masse molaire. Il s'appuie sur les définitions de base qui ont été largement utilisées dans les domaines des cristaux liquides et de la science des polymères. Les termes sont regroupés dans les cinq chapitres suivants : définitions de base des états de la matière, cristaux liquides et phases mésomorphes, différents types de mésophases, textures optiques et défauts des cristaux liquides, caractéristiques physiques (incluant les propriétés électro-optiques et magnéto-optiques) et finalement cristaux liquides polymères. Les termes qui ont été choisis sont ceux qui sont les plus souvent rencontrés dans les structures conventionnelles et qui sont associés à la caractérisation thermique ou électro-optique de tous les cristaux liquides.

• Les commentaires de ce document sont les bienvenus et doivent être adressés, avant le 31 décembre 1999, à Maximo Baron, Catedra de Fisica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Belgrano, Villanueva 1324, 1426 Buenos Aires, Argentine. E-mail : baron@ub.edu.ar

Toute personne souhaitant contribuer à la critique de ces documents, avant leur parution au titre de « Recommandations définitives » peut obtenir une copie du texte intégral auprès de Françoise Rouquérol, Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie, 26, rue du 141e R.I.A., 13331 Marseille Cedex 3.

Rectificatif

Dans la rubrique « Livres » du mois d'août-septembre, p. 42, une coquille s'est glissée à l'impression. Au lieu de lire au VIII^e siècle sous Louis XIII, il fallait lire au XVII^e siècle sous Louis XIII. Nos lecteurs auront rectifié.

La Journée de printemps de la division Chimie organique

Paris, 23 mars 1999

La journée de printemps de la division de Chimie organique s'est tenue le 23 mars dernier, dans les locaux de l'ENSCP. Première manifestation organisée par le nouveau bureau, elle a d'abord été l'occasion, pour le président Michel Pereyre, de présenter la composition de sa nouvelle équipe, mais aussi et surtout de rendre hommage au travail effectué par l'équipe précédente, et au dévouement de Jean-Pierre Genêt, de Monique Savignac et de Christine Greck.

Le programme scientifique, fortement orienté vers les méthodologies de synthèse, a permis d'entendre alternativement des scientifiques confirmés, conférenciers prestigieux tels Ian Paterson, Jean-Marie Beau puis, en fin de journée, Shu Kobayashi, conférencier Merck SFC 99, ainsi que de plus jeunes talents, lauréats 98 des prix attribués par la division. On trouvera ci-dessous des résumés des trois conférences telles qu'elles ont été ressenties par de jeunes auditeurs, tandis que les résumés des interventions des lauréats de prix seront publiés prochainement, dans la mesure du possible, dans un numéro qui regroupera les contributions des prix décernés par la SFC pendant l'année 1998. Cette journée fut également l'occasion d'entendre Maurice Petitou (Sanofi Recherche), lauréat du prix industriel de la division, dans un remarquable exposé sur les nouveaux composés antithrombotiques ; l'article correspondant à ce prix sera intégré dans le numéro spécial dans le cadre de l'« Année internationale de la Chimie » qui paraîtra en novembre.

Un grand merci à ceux qui ont permis la réalisation de cette journée scientifique, à la direction de l'ENSCP et à Mme Moreau de la société Merck.

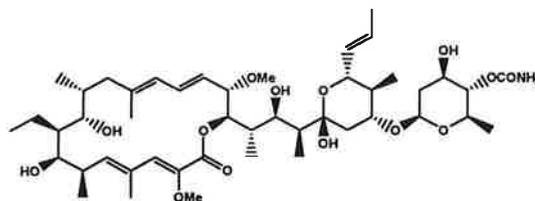
Le point de vue de jeunes chimistes

Ian Paterson (University of Cambridge, G.-B.)

Stereocontrolled synthesis of bioactive macrolides

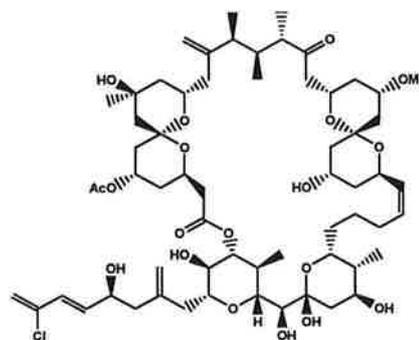
C'est avec beaucoup d'enthousiasme et de pédagogie que le professeur Paterson nous exposa les défis rencontrés lors de la synthèse de molécules telles que la Concanamycine A et la Spongistatine 1, qui sont des molécules biologiquement actives.

La Concanamycine A est un antibiotique macrocyclique, inhibiteur puissant et spécifique de l'H⁺-ATPase des vacuoles, et sa structure est à même d'exciter l'imagination du chimiste organicien. En effet, cette molécule possède, d'une part, une lactone tétraénique hautement fonctionnalisée et, d'autre part, une chaîne latérale hémiacétalique β-hydroxylée incorporant un substituant rhamnose.



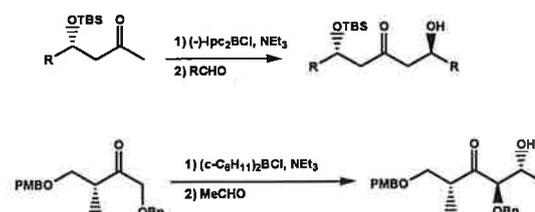
Concanamycin A

Quant à la Spongistatine 1, elle est extraite d'éponges sous-marines et présente une activité cytotoxique importante contre une grande variété de cellules cancéreuses. Cette molécule se lie à la tubuline, empêchant la formation du fuseau mitotique, et bloque ainsi la division cellulaire. D'un point de vue structural, la Spongistatine 1 est une macrolactone à 51 atomes de carbone, 6 cycles pyraniques dont 2 unités spirrocétaliques et une fonctionnalité chlorodiène, qui n'a été observée, jusqu'alors, dans aucun autre produit naturel.



Spongistatine 1

La construction de ces molécules se fait grâce à des réactions d'aldolisation hautement sélectives entre un énolate de bore optiquement actif et un aldéhyde. La configuration absolue des centres formés et la stéréochimie relative des différents groupements sont contrôlées à l'aide d'auxiliaires chiraux portés par l'atome de bore ou à l'aide de borolanes optiquement actifs.



Cette réaction d'aldolisation conduit à des excès diastéréo- et énantiomériques généralement élevés et démontre les potentialités synthétiques des énolates de bore (voir Paterson, I. ; Cowden C. J., *Org. Reactions*, **1998**, *51*, p. 1).

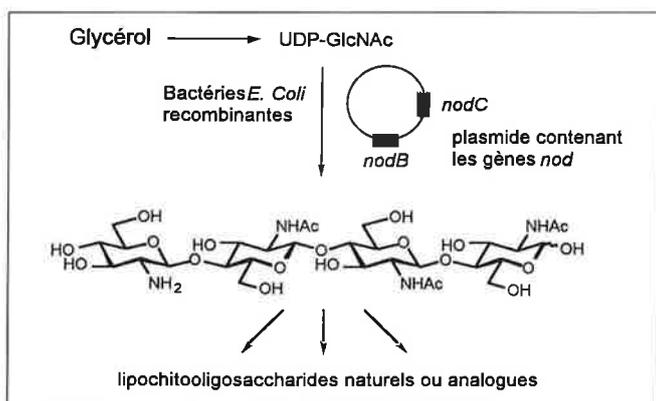
D. Bauer (Laboratoire de chimie organique, ESPCI, Paris)

Jean-Marie Beau (ICMO, Paris-Sud)

De l'utilisation de plasmides à celle du samarium divalent dans la construction d'outils chimiques pour les glycobiologistes

Les oligosaccharides représentent la classe d'oligomères naturels possédant la plus grande diversité structurale et, en cela, portent un potentiel informationnel considérable en biologie. Cela a motivé depuis longtemps le développement de méthodes chimiques et biochimiques de synthèses sélectives. Une collection d'oligomères complexes a ainsi aidé la biologie, maintenant appelée glycobiologie, à clarifier nombre d'événements importants, notamment dans leur phase précoce de reconnaissance cellulaire (interactions sucres-protéines ou sucres-sucres). Une conséquence logique est l'évaluation thérapeutique de ces substances ou, mieux, d'analogues stables aux métabolisations *in vivo*. La synthèse de C-oligomères, mimes dans lesquels l'oxygène inter-monomères est remplacé par un atome de carbone, s'est ainsi largement développée. Ces composés, stables aux enzymes de dégradation, conservent les propriétés conformationnelles des composés naturels parents, donc leurs propriétés de reconnaissance. Dans la construction de telles espèces, les chimistes se tournent maintenant vers des stratégies plus efficaces et l'exposé présente les études récentes du laboratoire dans ce domaine.

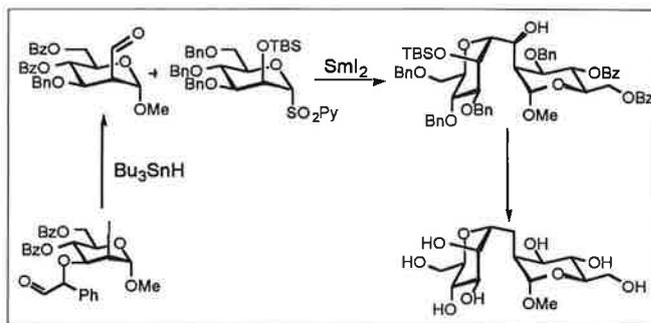
Plutôt que de suivre une synthèse multiétapes efficace mais laborieuse, un squelette osidique peut être élaboré par une bioconversion programmée. C'est la voie qui a été adoptée dans la synthèse d'analogues de facteurs de modulation bactériens, signaux moléculaires initiateurs de la symbiose fixatrice d'azote chez les légumineuses. Les gènes codant pour les enzymes de biosynthèse de la molécule sont intégrés sous forme de plasmide dans une bactérie *E. Coli* qui, à partir d'une culture à haute densité optimisée, produit un tétramère aminé précurseur. Cette technique de production d'oligosaccharides « recombinants » est le résultat d'un travail pluridis-



Production de facteurs de nodulation ou analogues.

ciplinaire remarquable du CERMAV à Grenoble (*Carbohydr. Res.*, **1997**, *302*, p. 35). La transformation du précurseur par des réactions chimiques régiosélectives conduit aux structures glycolipidiques naturelles, à des analogues ou des sondes moléculaires utiles aux biologistes.

L'approche est toute différente pour la synthèse d'analogues C-glycosidiques. Elle exploite la réactivité particulière des organosamariens anomères. Un exemple représentatif est la synthèse d'un C-dimère, analogue du disaccharide D-Mannose($\alpha 1 \rightarrow 2$)-D-Mannose, principal motif moléculaire terminal des lipopolysaccharides de surface des mycobactéries pathogènes. La méthode consiste en la samariation réductrice à température ambiante de 2-pyridyl-sulfones anomères en présence d'un dérivé carbonyle approprié. Le procédé, rappelant celui de la O-glycosylation standard, est remarquable en ce qu'il conduit instantanément aux dérivés C-glycosidiques 1,2-trans uniques et sans la réaction concurrente de β -élimination du réactif organosamarié (*Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, p.655 et **1999**, *5*, p. 430).



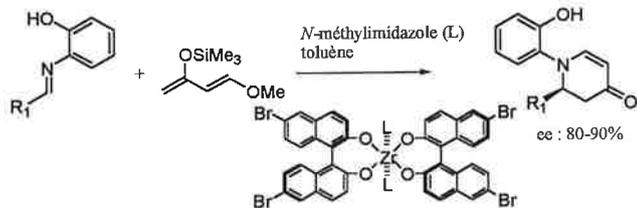
Construction du dimère carboné analogue de D-Mannose ($\alpha 1 \rightarrow 2$)-D-Mannose.

Shu Kobayashi (University of Tokyo), conférencier Merck 99

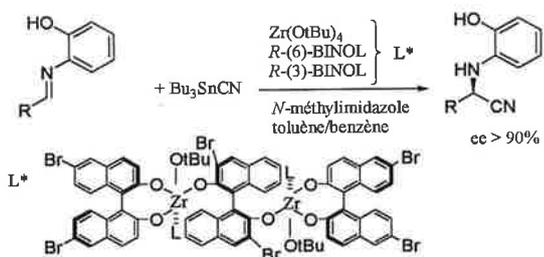
New dimension of Lewis acid catalysis in organic synthesis

Le professeur Shu Kobayashi a présenté une conférence sur l'utilisation d'acides de Lewis en synthèse organique. Dans un premier temps, il a exposé des réactions de Mannich, des réactions d'aza Diels-Alder et de Strecker catalysées par des complexes optiquement actifs du zirconium et de l'ytterbium. Par exemple, des β -amino-alcools optiquement actifs ont été synthétisés par réaction entre des aldimes et des éthers d'énols, catalysés par des dérivés du zirconium (préparés à partir de ligands de type binaphtol) (*J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, p. 431).

Des réactions d'aza Diels-Alder entre des imines et le diène de Danishefsky, en présence d'une quantité catalytique (10 mol %) de complexe de zirconium obtenu à partir de $Zr(OtBu)_4$ et du (*R*)-6,6'-dibromo-1,1'-binaphtol et du ligand *N*-méthylimidazole, ont conduit à des dérivés 2,3-dihydro-4-pyridone avec d'excellents excès énantiomériques (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 979). La modification du ligand binaphtol permet d'inverser l'énantiosélectivité. Ces mêmes réactions sont également catalysées par des dérivés de l'ytterbium.



Des α -amino-nitriles optiquement actifs ont été préparés par réaction de type Strecker, avec comme source d'ion cyanure TMS-CN ou Bu_3SnCN (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 3186). Le catalyseur utilisé est alors un complexe binucléaire du zirconium formé *in situ* à partir de $\text{Zr}(\text{OTf})_3$, de (*R*)-6,6'-dibromo-1,1'-binaphthol et de (*R*)-3,3'-dibromo-1,1'-binaphthol.

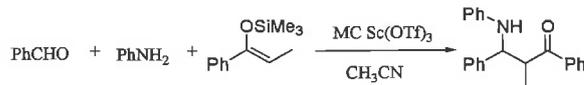


La deuxième partie de la conférence du professeur S. Kobayashi a été consacrée à l'utilisation des acides de Lewis en synthèse combinatoire. Ainsi, des réactions entre des aldéhydes, des amines et le cyclopentadiène, catalysées par le triflate d'ytterbium ou de scandium ont été réalisées pour préparer des bibliothèques de quinolines. Par ailleurs, un nouveau type de catalyseur supporté de scandium, le polyallyl scandium triflylamide ditriflate (PA-Sc-TAD), a été utilisé pour de nombreuses réactions de type aza Diels-Alder, de type Mannich ou de Strecker (*J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, p. 8977).



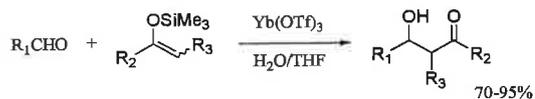
Une amélioration de l'immobilisation du catalyseur a consisté en la microencapsulation du triflate de scandium. Les microcapsules de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ont été facilement préparées

à partir de polystyrène dans le cyclohexane et de $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ en poudre (*J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, p. 2985). Ce nouveau catalyseur s'est avéré très efficace pour de nombreuses réactions telles que les réactions aldoliques, réactions de Michael, de Mannich... De plus, ces microcapsules sont recyclables.

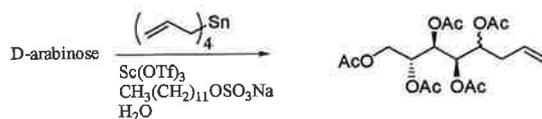


La microencapsulation du tétraoxyde d'osmium a également été développée, permettant ainsi d'obtenir un réactif de choix non toxique pour la dihydroxylation des oléfines. Aucune trace de OsO_4 n'a été observée dans les diols synthétisés (*J. Org. Chem.*, **1998**, 63, p. 6094).

En dernier lieu, l'utilisation des triflates de lanthanides et de scandium permettant une catalyse en milieu aqueux a été évoquée, ouvrant la voie vers une chimie plus respectueuse de l'environnement. En effet, la stabilité de ces triflates en présence d'eau, solvant peu coûteux et non polluant, les rend particulièrement intéressants. Des réactions aldoliques dans un milieu THF/eau ont été catalysées avec de bons rendements par le triflate d'ytterbium (*Synlett*, **1994**, p. 689).



De nombreuses réactions aldoliques et d'allylation de sucres ont pu être catalysées par $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, dans l'eau, grâce à l'utilisation de surfactants.



Enfin, un catalyseur combinant surfactant et acide de Lewis : le trisdodécylsulfate de scandium, a été mis au point pour réaliser des réactions dans l'eau.

Cette conférence nous a donc permis de mieux appréhender les nombreuses potentialités offertes en synthèse organique par les acides de Lewis.

Sarah His (Laboratoire de chimie organique, ESPCI, Paris)

Les manifestations de cette rubrique peuvent être consultées sur le serveur de la SFC : <http://www.sfc.fr/manifestations>

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

20 octobre 1999

Visite Synthélabo

Bagneux

Club de jeunes de Rouen

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

- Sylvie Colin. Tél. : 02.35.52.24.45.

25-29 octobre 1999

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@lptc.u-bordeaux.fr

26-31 octobre 1999

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

Toulouse

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

- FGIPS 5. Tél. : 05.61.33.31.76.
E. mail : fgips5@lcc-toulouse.fr

27-28 octobre 1999

7e Journées de formulation

Villeneuve d'Ascq

Groupe Formulation

(*L'Act. Chim.*, août-sept 1999,
p. 51)

- ENSCL. Tél. : 03.20.33.64.18.
E-mail : Alain.Carette@ensc-lille.fr

27-31 octobre 1999

5th FGIPS Meeting in inorganic chemistry

Toulouse

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

- G. Balavoine. Tél. : 05.61.33.31.65.

4 novembre 1999

Conférence Grand public : l'industrie chimique en chiffres

Dijon

Club de jeunes de Dijon

(*L'Act. Chim.*, août-sept. 1999, p.
51)

- Stéphane Bredeau.
Tél. : 03.80.39.61.04.
E-mail : sfcdij@u-bourgogne.fr ou
Stephane.Bredeau@u-bourgogne.fr

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
élastomères

(*L'Act. Chim.*, août-sept. 1999,
p. 49)

- Gérard Froyer. Fax : 02.40.37.39.91.
E-mail : gfp99@cnsr-immn.fr

26 novembre 1999

9e Journée Chimie Grand Sud-Ouest

Montpellier

Section Aquitaine/Languedoc-
Roussillon/Midi-Pyrénées

(*L'Act. Chim.*, août-sept. 1999,
p. 50)

- J.L. Olivé. E-mail : olive@cit.enscm.fr

2-3 décembre 1999

Chimiométrie 99 : de la mesure à l'information

Paris

Division Chimie analytique/SCI
(*L'Act. Chim.*, avril 1999, p. 59)

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

6-8 décembre 1999

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

Lyon

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

- J.M. Basset. Tél. : 04.72.43.17.94.
E-mail : cartier@coms1.cpe.fr
Serveur :
<http://www.cpe.fr/lcoms/cartier>

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@lcc-toulouse.fr

24-28 septembre 2000

ISCD 12 - Chirality 2000

Chamonix-Mont Blanc

(*L'Act. Chim.*, juin 1999, p. 47-48)

- André Collet.
E-mail : Andre.Collet@ens-lyon.fr

Calendrier des manifestations à venir

Octobre-décembre 1999

École doctorale de chimie de l'université Claude Bernard et de l'ENS de Lyon

Lyon

Toutes les conférences auront lieu à
16 h dans le petit amphithéâtre de
l'École Supérieure de Chimie,

Physique et Électronique de Lyon
(CPE Lyon, Campus de la Doua,
43, bd du 11 Novembre 1918,
Villeurbanne) à l'exception de la
conférence du Pr Grubbs qui aura
lieu dans le grand amphithéâtre de
cette même école.

- Jeudi 28 octobre 1999, *New multi-
component receptors based on*

*polyoxapolyaza macrocycles : de-
sign, synthesis and complexation
studies*, par Silvio Quici (univ. de
Milan).

- Jeudi 4 novembre 1999, *Oxaziri-
dines pour l'amination électrophile.
Application à la synthèse de molé-
cules bio-actives*, par Joelle Vidal
(ENS de Lyon).

- Jeudi 18 novembre 1999, *Réac-
tions de Wittig non convention-
nelles*, par Yves Chapleur (univ. de
Nancy).

- Jeudi 25 novembre 1999, *Méca-
nisme d'action d'hormones pepti-
diques amidées. Conception et syn-
thèse d'antagonistes*, par Jean
Martinez (univ. de Montpellier).

- Jeudi 9 décembre 1999, conférence de Robert H. Grubbs (Caltech Univ., États-Unis, récipiendaire du prix Rhône-Poulenc/SFC) (titre non connu à ce jour).

- **Renseignements :** Bernard Langlois, Université Claude Bernard-Lyon I, Équipe SERCOF (UMR 5622), bât 303, 5e étage, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.44.81.63. Fax : 04.72.43.13.23. E-mail : Bernard.Langlois@univ-lyon1.fr

18 octobre 1999

La chimie dans l'image

Paris

La journée est organisée dans le cadre de l'Année internationale de la chimie et des Rencontres internationales de l'audiovisuel scientifique « Image et Science », en collaboration avec le CNRS Images/Media Femis-CICT. Elle se tiendra dans l'auditorium CNRS, 3, rue Michel Ange, 75016 Paris.

Matin : de 10 h à 13 h

- Ouverture : Jean-Claude Bernier, directeur du département des Sciences chimiques du CNRS.
- Problématique : Paul Caro, directeur de recherche au CNRS et délégué des affaires scientifiques à la Cité des Sciences et de l'Industrie.
- Les relations science et médias : Paul Braffort, membre du Collège de philosophie et membre de l'Oulipo.

• 150 ans d'images publiques de la chimie : Georges Bram, professeur de chimie à l'université de Paris-Sud. Intervention accompagnée d'une sélection d'images de Daumier à Binet.

Après-midi : de 14 h 30 à 18 h

- La chimie comme ressort romanesque : projection d'extraits de films suivie d'un dialogue entre Jean Tulard (professeur d'histoire à la Sorbonne, membre de l'Institut), Georges Bram et Paul Caro.
- Projection en avant-première d'une des émissions d'« Archimède ».
- Image de la chimie à la télévision : Jean-Jacques Henry, responsable des émissions scientifiques sur Arte et Pierre-Oscar Lévy et Jonas Rosales, directeurs artistiques du magazine « Archimède », et Hervé This, rédacteur en chef de *Pour la Science*.
- La chimie dans le cinéma industriel : Georges Pessis, réalisateur,

membre du bureau de la SCAM.

- Agir sur l'opinion : Agnès Garcia-Gibot, responsable de la communication de Elf Atochem.
- Images de la chimie : fantasmes et réalité : table ronde avec les intervenants de la journée.
- **Renseignements :** Séverine Duparcq. Tél. : 01.44.96.46.06. E-mail : severine.duparcq@cnrs-dir.fr

18-24 octobre 1999

Semaine de la science

Ce rendez-vous annuel aura lieu dans toute la France. Cette manifestation émanant du ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie, vise à apporter au plus grand nombre une véritable information sur la science, son évolution et ses implications pour la société.

Deux axes sont privilégiés :

- informer le grand public,
- sensibiliser les jeunes aux études scientifiques.

Cette année, le comité scientifique national, piloté par Guy Ourisson, président de l'Académie des sciences, a souhaité que le milieu industriel soit largement associé à la manifestation. Par ailleurs, le comité a suggéré quelques thèmes parmi lesquels l'espace, les thérapies géniques, la mémoire, les nouvelles chirurgies, les réseaux de communication, l'eau, les formes d'énergie, l'environnement...

- Le programme détaillé, région par région, est disponible à partir de septembre 1999 :
- sur le site web du ministère <http://www.education.gouv.fr/salon/1999/science.htm>
- sur minitel : 3614 semaine de la science.

19 octobre 1999

Chimie, vie quotidienne et société

Paris

Cette demi-journée est organisée, dans le cadre de la Semaine de la science, à l'auditorium du CNRS (3, rue Michel-Ange, Paris 16e), conjointement par La Société Française de Chimie et le département des Sciences chimiques du CNRS.

Cette matinée sera consacrée aux lycéens : chronique d'une journée ordinaire : toilette, petit-déjeuner, habillement, transport, déjeuner,

travail, communication, etc. Des scènes de la vie quotidienne seront simulées par un comédien, Daniel Raichvarg, et commentées par des scientifiques (Jacqueline Belloni, Mireille Blanchard-Desce, Georges Bram, Paul Caro, Emmanuel Eastes, Pierre Lazlo, André Picot, Pierre Potier, Bernard Sillion).

- **Renseignements :** Laurence Mordenti, Département des Sciences chimiques du CNRS. E-mail : laurence.mordenti@cnrs-dir.fr

22 octobre 1999

150e Anniversaire du CNISF

Paris- La Défense

- **Renseignements :** CNISF, 7, rue Lamennais, 75008 Paris. Tél. : 01.44.13.66.88. Fax : 01.42.89.82.50. <http://www.cnisf.org>

28 octobre 1999

Journée technique sur l'échantillonnage dans les procédés industriels

Aix-Les-Bains

- **Renseignements :** M. Di Benedetto, École des Mines de Saint-Étienne, Club Échantillonnage Rhône-Alpes, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex 02. Tél. : 04.77.42.01.53. Fax : 04.77.42.00.00. www.icor.fr/critt73

Novembre 1999

Réunions des Clubs du Cercle des Sciences analytiques

Paris

Elles se tiendront à l'Institut National Agronomique.

- 4 novembre 1999, club Méthodes séparatives : *Nouveaux développements en chromatographie gazeuse : analyses ultra-rapides*, par P. Sandra.

- 5 novembre 1999, club Environnement et club Méthodes séparatives : *La dioxine : évaluation des risques et textes réglementaires, méthodes d'analyses*, par P. Sandra.

- 17 novembre 1999, club Chimio-métrie et assurance qualité : *Nouveaux signaux en chimie analytique : nouveaux traitements*, par M.H. Feinberg.

- 23 novembre 1999, club Spectro-

métrie atomique : *Développements récents en ICP et ICP/MS*, par J.-M. Mermet.

- 25 novembre 1999, club Analyse sensorielle : *Accréditation et qualification des essais interlaboratoires*, par M. Danzart.

- **Renseignements :** J. Dang, CSA, 16, rue Claude Bernard, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : 01.47.07.18.99. Fax : 01.47.07.33.17. E-mail : c-cube@formation-conseil.com

3 novembre 1999

Séminaire du département de Chimie organique de l'université de Versailles

Versailles

- *The peptide 310-helix : historical background and recent structural studies and applications*, par Claudio Toniolo (université de Padoue).

La conférence aura lieu à 16 h 30, bât. Lavoisier, 45, avenue des États-Unis, salle de réunion (2e étage).

- **Renseignements :** Michel Wakselman. Tél. : 01.39.25.43.65. Fax : 01.39.24.44.52. E-mail : michel.wakselman@chimie.uvsq.fr

5-8 novembre 1999 (au lieu de 30 octobre-2 novembre 1999)

Journées nationales de l'Union des Physiciens

Bordeaux

Le thème de ces journées est : Du silex au laser mégajoule.

- **Renseignements :** Daniel Marsan, Lycée M. Montaigne, 118, cours V. Hugo, 33075 Bordeaux Cedex. E-mail : u.d.p.bordeaux@wanadoo.fr

8-9 décembre 1999

Réacteurs chimiques, de la maquette au réacteur industriel : méthodes de diagnostic

Solaize

- **Renseignements :** Marie-France Baltus, IFP, 1-4, avenue de Bois-Préau, 92852 Reuil Malmaison. Tél. : 01.47.52.67.13. Fax : 01.47.52.70.96. <http://www.ifp.fr>

Numéro spécial : Chimie et vie quotidienne

Dans le cadre de l'Année internationale de la chimie, le CNRS et la Société Française de Chimie publieront, en novembre, un numéro spécial commun *L'Actualité Chimique/Lettre des Sciences Chimiques*, sur le thème : chimie et vie quotidienne (santé, transport, environnement, communication, hygiène et soins, alimentation, textiles, revêtements, patrimoine, 50 ans de chimie).

Nous comptons sur nos membres pour faire connaître ce numéro spécial, qui bénéficiera d'une large diffusion.

Ce numéro sera présenté à la presse le 25 novembre 1999.

A partir du 15 novembre, il sera possible de commander des exemplaires de ce numéro au service abonnements de la SFC. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61. E.mail : sfc@sfc.fr

ENQUETE

Résultats de l'enquête sur les articles PME/PMI

Suite à la publication dans *L'Actualité Chimique* de quatre articles sur les PME/PMI, nous avons, dans le numéro de juillet, demandé l'avis de nos lecteurs sur ce type d'article.

95 % des réponses reçues sont favorables à ces articles.

• Dans l'ordre, nos lecteurs sont particulièrement intéressés par :

- des informations sur la recherche : 69 %

- des informations techniques : 66 %

- des informations économiques : 50 %

- des informations sur la formation : 37 %

• Certains lecteurs n'ont pas rempli toutes les cases.

• Des lecteurs nous disent n'être pas intéressés :

- par la formation (24 %)

- par l'économie (ce n'est pas la vocation de la revue) (19 %).

• Sur les 48 % de réponses qui comportent un commentaire, on constate :

- 54 % de satisfaction et d'encouragement (*excellente initiative, continuer, c'est aider à l'insertion des jeunes et à la connaissance des entreprises...*),

- des demandes : *l'organigramme de l'entreprise, ce qui la caractérise, des informations techniques, économiques, la part de la recherche des PME, de trouver un équilibre entre tous les articles,*

- quelques critiques : *les articles manquent de rigueur sur le fond et sur la forme, trop généralistes, devraient être rédigés par des scientifiques, être accessibles à tous, manquent d'ouverture,*

- des recommandations : *signaler les interactions laboratoires-PME, préciser la finalité pratique des recherches, montrer les applications de la chimie à l'industrie, faire attention à la qualité de certains articles, les faire rédiger par des journalistes ayant du recul, initiative à étendre aux PME étrangères, donner quelques formules et schémas réactionnels.*

DIVISIONS

Chimie de coordination

9-10 décembre 1999

Journées annuelles de la division

Ces Journées auront lieu à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (11, rue P. et M. Curie, Paris 5e). Comme les années précédentes, elles comprendront des conférences invitées, des contributions orales proposées par les participants et des posters.

Les demandes de participation peuvent d'ores et déjà être communiquées à Mme Brinquin (brinquin@icmcb.u-bordeaux.fr), au Laboratoire des sciences moléculaires, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 33608 Pessac.

• **Renseignements : Olivier Kahn.**

Tél. : 05.56.84.26.83. Fax : 05.56.84.26.49.

E-mail : kahn@icmcb.u-bordeaux.fr

SFC 2000

Rennes

18-22 septembre 2000

Chimie organique

7-8 décembre 1999

Journées communes de la division Chimie organique, de la Société de Chimie Thérapeutique et de L'Académie de Pharmacie

Paris

Ces Journées se tiendront à l'ENSCP, rue Pierre et Marie Curie.

Mardi 7 décembre

9 h 30, James H. Rigby (Detroit) : *Novel cycloaddition strategies for natural product synthesis.*

10 h 20, André Menez (CEA Saclay) : *Transformer des toxines en médicaments : une voie de recherche pour le futur ?*

11 h 10, pause.

11 h 30, Anne-Marie Caminade (Toulouse) : *Des molécules géantes hyper-ramifiées : les dendrimères phosphorés. De la synthèse aux applications.*

12 h 20-14 h 30 : déjeuner.

14 h 30, Charles Mioskowski (Strasbourg) : *Conception et synthèse de nouveaux outils pour la biologie structurale.*

15 h 20, Robert H. Grubbs (Pasadena), conférencier Rhône-Poulenc-SFC 1999 (titre non communiqué).

16 h 20, pause.

16 h 40, lauréat du prix Servier décerné par la Société de Chimie Thérapeutique.

Mercredi 8 décembre

9 h, Alain van Dorsselaer (Strasbourg), prix de la division : *De la spectrométrie de masse moléculaire à la spectrométrie de masse supramoléculaire.*

9 h 50, George W.J. Fleet (Dyson Perrins Laboratory - Oxford) : *Carbopeptoids - design of secondary structure or just monomers ?*

10 h 40, pause.

11 h, Jean-Yves Laronze (faculté de pharmacie)

de Reims) : *Dérivés non naturels du tryptophane. Synthèse, préparation d'analogues contraints, activité biologique.*

11 h 50, Jean-Claude Chottard (Paris V), Prix Le Bel 1999 : *Le cis-platine de la chimie à la pharmacologie.*

Décembre 1999

Conférences de la division

Robert H. Grubbs, conférencier Rhône-Poulenc à la Journée commune de la division, présentera en outre des conférences le 6 décembre à l'université de Caen, le 9 décembre à l'université de Lyon et le 10 décembre à l'université de Montpellier.

28 mars 2000

Journée de printemps de la division

Paris (ENSCP)

Les conférenciers retenus par la division sont : Christian Amatore (Paris), Didier Bourissou (Toulouse), Guillaume de Nanteuil (Suresnes), Jacques Maddaluno (Rouen), Eric J. Thomas (Manchester), Jieping Zhu (Gif-sur-Yvette), Edwin Vedejs (Ann Arbor).

Edwin Vedejs, conférencier Merck, présentera en outre des conférences le 27 mars à l'université de Clermont-Ferrand, le 29 mars à l'École de Chimie de Strasbourg et le 30 mars à l'université de Toulouse.

- Renseignements : **Éric Fouquet**.
Tél. : 05.56.84.28.29. Fax : 05.56.84.69.94.
E-mail : e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr

SECTIONS

Champagne-Ardenne

A Reims, la section régionale participe aux manifestations de l'Année Internationale de la Chimie. Au programme :

- Exposition : Humour et cornues, du 4 au 23 octobre 1999.

- Conférences grand public :
- octobre 1999 :

. *De la plante au médicament*, par. J. Levy (université de Reims).

. *Chimie et environnement*, par R. Hugel (université de Reims).

- 25 novembre 1999 : *Chimie et cuisine*, par H. This (Collège de France).

- 2 décembre 1999 : *La chimie et le vin*, par P. Riberau-Gayon (université de Bordeaux).

- Renseignements :
Danielle Guillerm,
Laboratoire de chimie bioorganique,
UMR 6519, UFR Sciences,
Moulin de la Housse, BP 1039,
51687 Reims Cedex 2.
Tél. : 03.26.91.32.38. Fax : 03.26.91.31.66.
E-mail : danielle.guillerm@univ-reims.fr

Languedoc-Roussillon/Provence-Alpes-Côte d'Azur

30 mars 2000

Journée Chimie du Grand Delta

Avignon

Le programme préliminaire de cette Journée prévoit 2 conférences plénières, 1 table ronde, 12 communications orales de jeunes chercheurs et une séance de posters. Le programme détaillé sera donné dans un prochain numéro de *L'Actualité Chimique*.

- Renseignements : **J. Barbe**, GERCTOP-UPRESA CNRS 6009, Faculté de Pharmacie, 27, bd Jean-Moulin, 13385 Marseille Cedex 5.
Tél. : 04.91.79.38.32. Fax : 04.91.83.56.30.
E-mail : gerctop@pharmacie.univ-mrs.fr

Nord-Pas-de-Calais-Picardie

2 décembre 1999

4e Journée Jeunes chercheurs

Villeneuve-d'Ascq

La section régionale et le club des jeunes organisent cette 4e Journée. La manifestation se déroulera à la Cité scientifique de Villeneuve-d'Ascq, à la MACC, à partir de 9h.

Le programme scientifique comprendra :

- **Deux conférences :**
- La première de Philippe Desmarescaux, président de la Société Française de Chimie, qui, outre une présentation de la SFC, évoquera le thème de la mondialisation des industries chimiques ;
- La seconde de Hervé This (Pour la science) intitulée : *Chimie et cuisine : avancées récentes en gastronomie moléculaire* (conférence avec démonstrations).
- **Une séance de communications orales** réservée aux jeunes chercheurs,
- **Une séance de communications par affiches.**

Toutes les communications (orales ou par affiches) ayant trait aux différents domaines de la chimie, de la physico-chimie, ou des matériaux seront les bienvenues.

- Renseignements et inscriptions :
- **J.-M. Aubry**, ENSCL, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél./Fax : 03.20.33.63.64.
E-mail : Jean-Marie.Aubry@univ-lille1.fr
- **R. De Jaeger**.
Tél. : 03.20.43.49.01. Fax : 03.20.43.67.55.
E-mail : Roger.Dejaeger@univ-lille1.fr

Normandie (Haute) Renouvellement du bureau

Le 25 juin dernier, la section a procédé à l'élection pour le renouvellement du bureau de la section.

- Gérard Plé, président (IRCOF)
- J.F. Verchere, vice-président (UMR 6522)
- Claude Fugier, vice-président (Oril, groupe Servier)
- Georges Dupas, trésorier (IRCOF)
- Jacques Maddaluno, secrétaire (IRCOF)
- Alain Schoofs (Centre Européen de Bioprospective).

- **Gérard Plé**, Université de Rouen, Faculté des sciences, IRCOF-URA 464 CNRS, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex.
Tél. : 02.35.52.24.48. Fax : 02.35.52.24.11.
E-mail : gerard.ple@univ-rouen.fr

CLUBS DE JEUNES

Bordeaux

20 octobre 1999

Semaine de la Science

Bordeaux (Lieu : Village des sciences, Cap Sciences, hangar 16, quai des Chartrons).

Synthèse de chimistes en herbe : le club de jeunes propose de transformer les enfants en de véritables chimistes grâce à des expériences aussi ludiques que spectaculaires. Des visioconférences auront lieu sur différents sites scientifiques de l'université Bordeaux I.

2 novembre-2 décembre 1999

Le 5e Défi Expérimental

Bordeaux (Lieu : ENSCPB et université Bordeaux I)

En raison de la deuxième place d'une équipe de l'ENSCP au 4e Défi Expérimental, le club de jeunes de Bordeaux a eu l'honneur de préparer les épreuves éliminatoires pour tous les centres d'examen français. Cet événement mettra à contribution l'ingéniosité d'équipes de 3 étudiants (bac + 1 à bac + 5) face à des expériences de chimie et de physique.

Une finale au Palais de la Découverte ainsi que des bourses d'études récompenseront les meilleures équipes.

6 novembre 1999

47e Journées nationales de l'Union des Physiciens de l'Aquitaine

Bordeaux (Lieu : ENSERB)

Le club de jeunes tiendra un atelier scientifique de promotion de la chimie au travers d'expériences interactives. L'entrée sera gratuite pour les membres SFC qui pourront participer aux nombreuses conférences dont une sur la gastro-nomie moléculaire présentée par Hervé This.

- Renseignements : **J.C. Araujo Da Silva**, Laboratoire de chimie organique et organométallique, UMR 5802, université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence. Tél. : 05.57.96.25.59.
E-mail : j.araujo-da-silva@lcoo.u-bordeaux.fr
<http://www.lsmc.u-bordeaux.fr/SFC/index.html>

Reims

23 octobre 1999

Journée rencontre

Reims

Dans le cadre de la semaine de la science, le club organise une journée de rencontre entre le public et la chimie. Pour ce faire, les membres du club effectueront, devant des groupes de visiteurs, une série de manipulations dans un laboratoire de chimie de la faculté des sciences de Reims. Cette petite manifestation sera accompagnée d'une petite exposition de posters portant sur les grandes découvertes de la chimie ainsi que sur les grands hommes de cette discipline. De plus, durant la semaine, quelques classes de 3e et de 2e seront conviées à venir assister à ces manipulations.

- Renseignements : Franck Augé, 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

Rouen

Nouveau bureau

- Christine Gauthier, président (IRCOF)
- Christelle Lopin, vice-président (IRCOF)
- Marc Legras, secrétaire (UMR 6522)
- J.F. Blanco, trésorier (UMR 6522).

- Christine Gauthier, Faculté des Sciences de Rouen, IRCOF, UPRES 6014, BP 118, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex. Tél. : 02.35.52.24.44. Fax : 02.35.52.29.71. E-mail : christine.gauthier@univ-rouen.fr

Toulouse

Nouveau bureau

- Julien Marquié, président
- Franck Nicodème, vice-président
- Elsa Sutra, Sonia Alibert, secrétaires
- Jean-Daniel Marty, Jacques Rouzaud, trésoriers.

- Julien Marquié, LHFA, bât. 2R1, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex. Tél. : 05.61.55.65.57. Fax : 05.61.55.82.04. E-mail : Jmarquie@caramail.com

PARRAINAGES

7-9 décembre 1999

Journées scientifiques ANDRA 1999

Nancy

Thèmes retenus : hydrogéologie, matériaux, géomécanique, radionucléides, modélisation, laboratoire souterrain.

- Renseignements : Chantal Iannarelli, C2S/JS99, 2, rue des Villarmains, BP 124, 92210 Saint-Cloud.

Tél. : 01.47.71.90.04. Fax : 01.47.71.90.05.

E-mail : c2s@club-internet.fr

Serveur : www.congres-scientifiques.com

24-28 juillet 2000

10th International Meeting of the International Humic Substances Society

Toulouse

Cette 10e conférence est organisée par la branche française de l'IHSS (International Humic Substance Society). Aux portes du 3e millénaire, le thème retenu sera : les substances humiques et les matières organiques dans l'eau, le sol et les sédiments.

- Renseignements : Florence Foucaud. E-mail : Progep@ensigct.fr ou Éric Lichtfouse. E-mail : Eric.Lichtfouse@ensaia.inpl-nancy.fr

ANALYSIS European Journal of Analytical Chemistry (EurJAC)

Sommaire du n° 5/99

- Dossier : Humic substances (coordonné par Éric Lichtfouse, Jean Lévêque)

- Foreword : Humic substances, a challenging analytical puzzle, by E. Lichtfouse, J. Lévêque.
- A novel model of humin, by E. Lichtfouse.
- Effect of light on humic substances : production of reactive species, by J.-P. Aguer, C. Richard, F. Andreux.
- Analysis of synthetic humic substances for medical and environmental applications by capillary zone electrophoresis, by Ph. Schmitt-Kopplin, D. Freitag, A. Kettrup, N. Hertkorn, U. Schoen, R. Klöcking, B. Helbig, F. Andreux, A. W. Garrison.
- Organic geochemistry of sewage sludge. lipid fractionation by thin layer chromatography, by C. Payet, C. Bryselbout, J.-L. Morel, E. Lichtfouse.
- Variability of the ancient organic supply in modern humus, by C. Di-Giovanni, J.-R. Disnar, M. Campy, J.-J. Macaire.
- Pedogenesis and distribution of humic substances in Pyrenean soils, France, by M. Remaury, A. Benmouffok, J. Dagnac, Th. Gauquelin.
- Humic substances in peat (Sumatra, Indonesia), by E. Garnier-Sillam, S. Hariyanto, Y. Bourezgui.
- Dissolved organic matter contribution to rain water, throughfall and soil solution chemistry, by N. Fillon, A. Probst, J.-L. Probst.
- Effect of the ionic strength on the acid-base

titration curves of a soil fulvic acid, by A. Ramos, S. López, R. López, S. Fiol, F. Arce, J. M. Antelo.

- Ionization constants of a soil fulvic acid, by A. Ramos, S. López, R. López, S. Fiol, F. Arce, J. M. Antelo.

- Conductometric behaviour of humic acids with Cu(II) ions, by M. Kaemmerer, M. Guiesse, J. C. Revel, P. Koetz, F. Rey.

- Interaction of plant and soil phenol with Cu pollution, by A. Oess, M. V. Cheshire, L. Spack, J. C. Vedy.

- Complexation of calcium ions by humic and fulvic acids, by A. Ouattmane, M. Hafidi, M. El Gharous, J. C. Revel.

- Ion exchange properties of sewage treatment plant sludges, by A. Sardachti, M. Rumeau.

- Humic substances interactions with sedimentary phosphorous, by J. Paing, E. Gomez, B. Picot.

- Evaluation of purification procedures for DNA extracted from rich organic samples : interference with humic substances, by M. Harry, B. Gambier, Y. Bourezgui, E. Garnier-Sillam.

- Temporal pools of individual organic substances in soil, by E. Lichtfouse.

Original articles

- Purification of 2-methoxyethyl 1-methylethyl 2,6-dimethyl-4-(3-nitrophenyl)pyridine-3,5 dicarboxylate by preparative high performance liquid chromatography, by Ignacio Medina.

- Microwave-ultrasound combined reactor suitable for atmospheric sample preparation procedure of biological and chemical products, by Farid Chemat.

- Novel derivatization with Sanger's reagent (2,4-dinitrofluorobenzene [DNFB]) and related methodological developments for improved detection of amphetamine enantiomers by circular dichroism spectroscopy, by Hanna Hegedüs.

- Illustrating atropisomerism in the porphyrin series using NMR spectroscopy, by Jean Bernadou.

- Valveless interface for two-dimensional reversed-phase microchromatography (m-RPLC)-capillary zone electrophoresis (CZE), by R. Cela.

- Determination of mercury traces in products of TiO₂ manufacturing, by Nevenka Milkac.

Sommaire du n° 6/99

- Dossier : Métrologie

- La métrologie en analyse chimique : le débat est ouvert, par J. Vialle.

- La métrologie en chimie. Quelques principes et beaucoup d'incertitudes, par J. Vialle, Ph. Linet, E.A. Maier.

- Métrologie des radionucléides présents à l'état de traces dans l'environnement. Normalisation des procédures et traçabilité des essais, par D. Calmet.

- Métrologie et analyse du médicament, par M.-F. Dreyfus, P.-J. P. Cardot.

- Introduction au procédé d'échantillonnage, par

M. Deleuil.

- *L'apport des méthodes statistiques dans la maîtrise de la qualité des analyses*, par Jardy, J. Vial.

Original articles

- *Identification of N-methyl-1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-2-butanamine (MBDB), an homologue derivative of « ecstasy »*, by Ph. Baudot, A. Vicherat, M.-L. Viriot, M.-C. Carré.
- *Chemical composition and nutritional evaluation of some natural and commercial food products based on Spirulina*, by L. Campanella, G.

Crescentini, P. Avino.

- *Fluorescent UV dye : A particularly well-suited tracer to determine residence time distributions of liquid phase in large industrial reactors*, by H. Muhr, J.-P. Leclerc, R. David.
- *Continuous measurement of copper concentration in aqueous solutions with highly changing physico-chemical parameters*, by P. Tisserand, E. Tisserand, J.-L. Cécile, P. Schweitzer, J. Mathieu.
- *Application of ATR-FTIR spectroscopy in quan-*

titative analysis of deuterium in basic solutions, by S. Heinze, B. Vuillemin, P. Giroux.

PLIS CACHETÉS

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

- Le 2 août 1999, de Rhodia Fiber and Resin Intermediates et Rhodia Alsachimie (E. Fache), enregistré sous le n° 340.

BOURSE DE L'EMPLOI

Offres

97289 - INGÉNIEUR CHIMISTE CHARGÉ DE RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT

Filiale d'un grand groupe, leader français de l'étanchéité et de l'enveloppe du bâtiment avec 2 400 collaborateurs et 2 MD de CA, participant depuis toujours à la réalisation de chantiers prestigieux (Pont de Normandie, Stade de France, Grande Bibliothèque...), recrute dans le cadre du développement de son activité de recherche, un ingénieur chimiste chargé de recherche et développement.

Au sein de la direction technique, le candidat :

- réalisera les essais définis en collaboration avec le chef de laboratoire et gèrera les résultats,
- proposera des sujets de recherche liés aux activités et des méthodes d'essai en rapport,
- participera à la mise au point de produits ou procédés innovants et à

l'expertise de produits ou procédés utilisés par la société.

De formation ingénieur chimiste, **spécialisé dans les produits hydrocarbonés**, le candidat possède une première expérience significative dans un laboratoire de recherche et développement en rapport avec leurs activités (asphalte, bitume, produits d'étanchéité...), de bonnes connaissances informatiques, un esprit d'analyse et de synthèse, le sens de l'organisation et des capacités d'innovation et de management.

Poste basé à Vitry-sur-Seine.

Salaire fixé en fonction de l'expérience.

97285 - TECHNICO/COMMERCIAL

- Une société filiale d'un grand groupe agro-alimentaire (effectif : 60 personnes, CA : 60 millions de francs), spécialisée dans la fabrication d'équipements de collecte de lait et la production de cuves de process destinées

à l'industrie agro-alimentaire, recherche un technico-commercial.

- Le candidat, rattaché au directeur commercial, aura la responsabilité des secteurs pharmacie et cosmétique France, avec intervention ponctuelle sur les marchés export.
- Poste situé au centre de la France, déplacements à prévoir.
- Rémunération : 250 kF + voiture.

Profil du candidat :

- 30/35 ans.
- Formation : technique supérieure de type **ingénieur agro-alimentaire ou génie chimique**.
- Expérience réussie de trois ans minimum dans la fonction commerciale ou chargé d'affaires acquise au sein d'entreprises du génie chimique, sociétés d'ingénierie et/ou industries pharmaceutiques.
- Compétences techniques en lectures de plans.
- Aptitude à négocier et à conclure, bonne capacité relationnelle.

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.

Autour du thème

NOUVEAUX TALENTS - NOUVEAUX METIERS

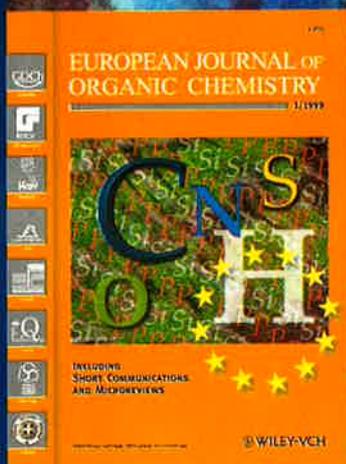
LA FEDERATION GAY-LUSSAC (F.G.L.)

**ORGANISE LE 22 OCTOBRE 1999
A TOULOUSE**

LES JOURNEES DE LA FEDERATION GAY-LUSSAC

ENS Chimie Physique Bordeaux Tél. : 05 56 84 65 65	<p>90 étudiants 90 formateurs 90 industriels</p> <p>débatront des métiers et des besoins en relation avec la mondialisation de la chimie et participeront aux travaux de trois ateliers intitulés :</p> <ul style="list-style-type: none">☛ les étudiants acteurs de leur formation☛ le point de vue des industriels☛ les formateurs à l'écoute <p>Pour ces premières JOURNEES, la F.G.L. a le plaisir d'annoncer la contribution de personnalités :</p> <ul style="list-style-type: none">☛ du Ministère de l'Education Nationale et de la Technologie (MENRT)☛ du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)☛ de l'Union des Industries Chimiques (UIC)☛ de la Commission des Titres d'Ingénieurs (CTI)☛ de la Conférence des Directeurs d'Ecoles et des Formations d'Ingénieurs (CDEFI)☛ de l'Institution of Chemical Engineers	ENS Chimie Paris Tél. : 01 43 29 54 74
ENS Chimie Clermont-Ferrand Tél. : 04 73 40 71 46		ES Physique Chimie Industrielles Paris Tél. : 01 40 79 44 00
ENS Chimie Lille Tél. : 03 20 43 41 24		ES Chimie Organique et Minérale Cergy-Pontoise Tél. : 01 30 75 60 20
Chimie Physique Electronique Lyon Tél. : 04 72 43 17 00		ENS Génie des Technologies Industrielles Pau Tél. : 05 59 72 20 80
Institut Textile et Chimique Lyon Tél. : 04 78 72 28 31		ENS Chimie Rennes Tél. : 02 99 87 13 00
ENS Synthèse Procédés d'Ingénierie chimiques Aix-Marseille Tél. : 04 91 28 86 00		Institut National des Sciences Appliquées Rouen Tél. : 02 35 52 83 00
ENS Chimie Montpellier Tél. : 04 67 14 43 00		Ecole Européenne de Chimie Polymères et Matériaux Strasbourg Tél. : 03 88 13 68 00
ENS Chimie Mulhouse Tél. : 03 89 33 68 00		ENS Chimie Toulouse Tél. : 05 62 88 56 56
ENS Industries Chimiques Nancy Tél. : 03 83 17 50 00		ENS d'Ingénieurs en Génie Chimique Toulouse Tél. : 05 62 25 23 00

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) 62 01/606-172

- 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)
- Societ  Chimica Italiana (Italy)
- Sociedade Portuguesa de Qu mica (Portugal)
- Real Sociedad Española de Qu mica (Spain)
- Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging (The Netherlands)



WILEY-VCH