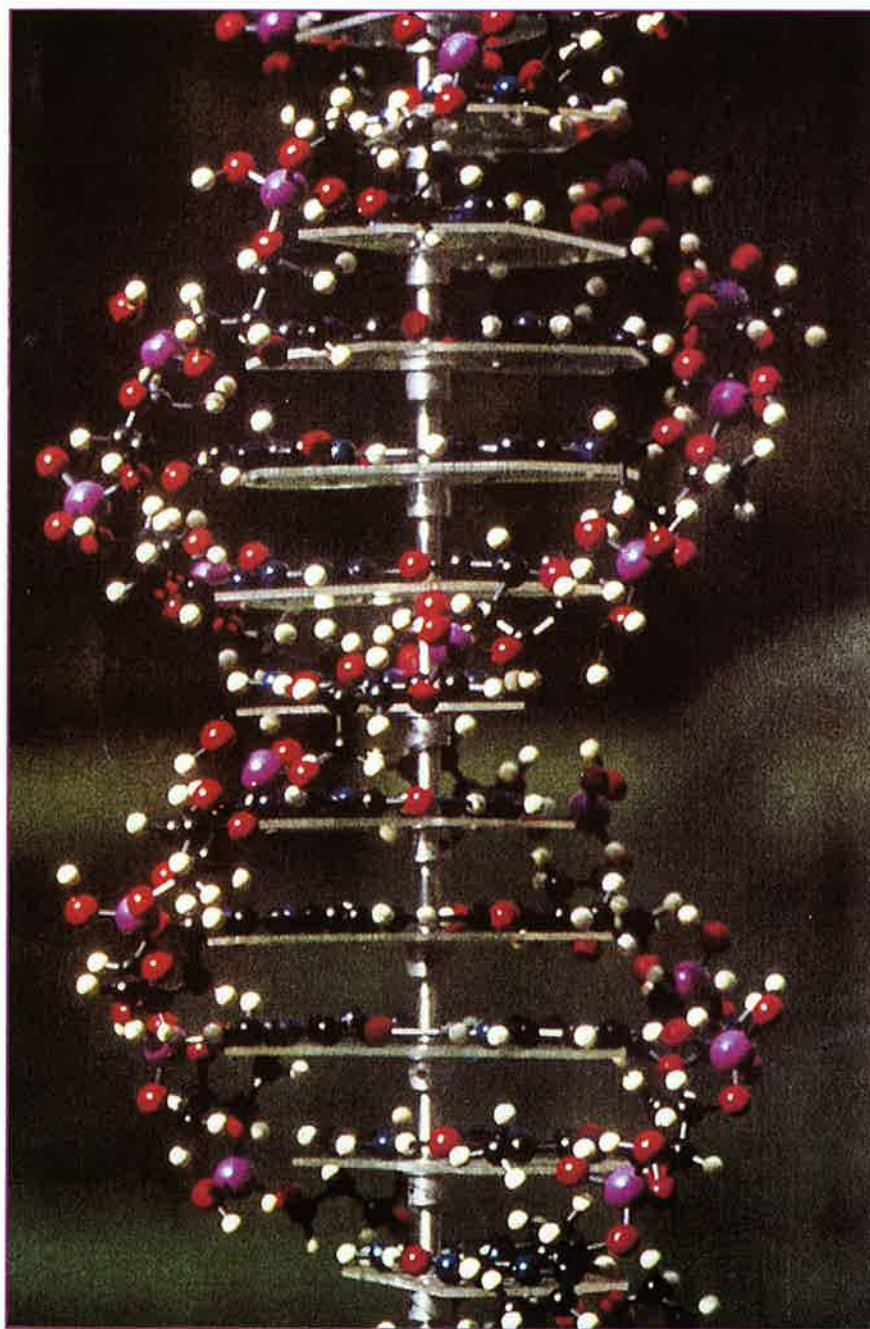


l'actualité chimique

recherche - industrie - enseignement

Mensuel Octobre
2000

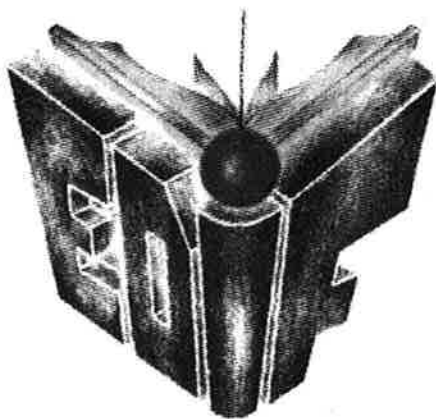
n° 10



■ Analyses et
pollution marine

■ La chimie
au lycée

■ Les supra-
conducteurs
organiques



LES ÉDITIONS D'ÎLE DE FRANCE

102, av. G. Clemenceau - 94700 MAISONS-ALFORT



Pour toute conception, réalisation et impression de vos différents ouvrages.

contactez-nous :

EDIF

Tél. : 01 43 53 64 00

Fax : 01 43 53 48 00

e-mail : edif@magic.fr

★ SPÉCIALISÉES EN ÉDITION ET RÉGIE PUBLICITAIRE ★

SOMMAIRE



Maquette de la double hélice de l'acide désoxyribonucléique (ADN). Voir article p. 14. DR.



ÉDITORIAL

- Faut-il brûler les analystes ?, par B. Sillion 2

COURRIER DES LECTEURS 3

RECHERCHE

- De la molécule organique aux supraconducteurs, par J.-M. Fabre..... 4
- Séparation de fragments d'ADN : approche par des techniques chromatographiques hors équilibre, par Y. C. Guillaume, E. Peyrin, C. Guinchard..... 14

INDUSTRIE

- Les analystes dans la tourmente de l'Erika, par J.-C. Gérard 19

ENSEIGNEMENT

- La chimie au lycée : le nouveau programme de la classe de 1^{re} scientifique, par D. Davous, M.-C. Feore, L. Fort, R. Gleize, T. Levêque, M.-B. Mauhourat, T. Zobiri, L. Jullien 23
- Contrôle des paramètres directeurs dans la compétition entre élimination et substitution dans le traitement des alcools tertiaires par HX. Un exemple de transposition didactique en chimie organique dans l'enseignement expérimental, par R. Barlet, M. Mahrouz, A. Alagui 28
- Relations entre paramètres cinétiques et grandeurs thermodynamiques. Cas des réactions réversibles, se produisant en phase gazeuse, sans variation de volume, par S. Antonik 33

HISTOIRE

- Histoire du concept de mole (1869-1969) à la croisée des disciplines physique et chimie, par C. Buès..... 39

INFORMATIONS GÉNÉRALES 43

REVUES / LIVRES 48

MANIFESTATIONS 51

ACTIVITÉS DE LA SFC 54

BOURSE DE L'EMPLOI 58

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

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

Secrétariat : Roselyne Messol

Comité de rédaction : E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, 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), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), A. Proust (div. Chim. coord.), D. Rutledge (div. Chim. anal.), J.-M. Schmuck (club de jeunes), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), 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 2000

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, 2000 - Tous droits réservés - Dépôt légal : octobre 2000

EDIF II^e de couv.
Répertoire français des ingénieurs III^e de couv.

SDIG IV^e de couv.,
Sanofi p. 22

Faut-il brûler les analystes ?

Après le naufrage de l'Erika et ses conséquences en matière de pollution des côtes bretonnes et vendéennes, on a vu se développer une polémique sur la nature du produit transporté

par le navire et sa toxicité (voir *L'Actualité Chimique*, avril 2000, p. 35). Nous avons demandé à J.-C. Gérard de faire une enquête sur les démarches employées pour éclairer le débat, démarches qui reposent sur des analyses effectuées dans différents laboratoires. Son article est publié dans ce numéro et peut inspirer des réflexions à divers niveaux.

Si l'on regarde le tableau comparatif des analyses effectuées par différents laboratoires, on peut être surpris de constater que, alors qu'il n'existe pas de procédure normalisée, les résultats sont certes différents, mais on aurait pu s'attendre à pire... ! En effet, comme cela a été souligné, les échantillonnages ne sont pas réalisés avec la rigueur nécessaire pour permettre des comparaisons. C'est une critique que l'on peut adresser à ceux qui se sont chargés des analyses, mais surtout à ceux qui les ont commandées et qui ont utilisé les résultats. On voit là la difficulté de communiquer dans le domaine technique, surtout dans une période de crise, mais était-il si difficile de faire savoir :

1. Qu'un fioul est caractérisé habituellement par des propriétés physiques ?
2. Qu'une analyse n'a de sens que si les conditions d'échantillonnage sont précisées ?
3. Que les hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP) dilués dans le fioul ne sont pas plus dangereux (et sans doute moins) que ceux des cigarettes ?

Une deuxième remarque a pour objet la notion des « organismes indépendants ». Je ne peux m'empêcher d'être choqué de la facilité avec laquelle on met en cause l'honnêteté des laboratoires ou des organismes, sous prétexte qu'ils sont gouvernementaux, ou au contraire privés, selon ce que l'on veut démontrer.

Ce genre d'attaques médiocres, que l'on connaît à propos du nucléaire et d'autres sujets, devrait être combattu avec plus de vigueur par les pouvoirs publics qui sont, en définitive, garants d'une information objective du public sur les sujets techniques complexes.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Les propriétés acido-basiques des composés organiques

Cette lettre fait suite à l'article de R. Le Goaller et A. Loumouamou (*L'Actualité Chimique*, mai 2000, p. 27).

A propos de cet exemple, les auteurs traitent d'un grave problème, l'existence d'un fossé qui se creuse entre la recherche, toujours plus précise, et l'enseignement de « théories ». Cet état de fait véhicule une image déconcertante de la chimie organique chez les spécialistes d'autres sciences physiques, et peut engendrer des injustices dans l'éva-

luation des copies de concours.

Cet article est richement documenté. Toutefois, les auteurs ne semblent pas connaître une contribution au même sujet que j'ai publiée dès mars 1985 dans *L'Actualité Chimique* (p. 65), en collaboration avec C. Mesnil, professeur au Lycée Hoche, dont le titre était on ne peut plus explicite : « A propos de l'ionisation aqueuse des acides carboxyliques : une révision nécessaire des manuels de chimie organique ».

Je juge opportun de rappeler l'existence de cette contribution parce que nous y proposons deux innovations pour la présentation à des débutants.

D'une part, la construction d'un cycle thermodynamique permet de calculer les enthalpies d'ionisation dans l'eau à partir des valeurs intrinsèques et des chaleurs de solvation. Les enthalpies apparaissent alors comme la petite différence de termes élevés, situation peu favorable à l'observation de régularités. D'autre part, il est très suggestif de tracer les courbes qui représentent la variation du pKa en fonction soit de l'enthalpie liée, soit de l'entropie d'ionisation aqueuse. Seule la seconde courbe est régulière

Serge David

Chers collègues L'Actualité Chimique

est votre journal. Vous connaissez nos rubriques :

- Recherche
- Enseignement
- Industrie
- Histoire de la chimie
- Hygiène-sécurité
- Francophonie

et nos efforts pour réaliser des numéros spéciaux.

Adressez-nous

- des projets d'articles généraux d'actualité
- ou toute idée de numéros à thème.

Merci.

La rédaction

L'Actualité Chimique

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.65.

De la molécule organique aux supraconducteurs

Jean-Marc Fabre* professeur

Summary : From the organic molecule to superconductors

This paper deals with the progress made in only a few decades by the chemists and the physicists, to convert the insulating organic matter into superconducting solids. It then describes the current investigations in the field. It consists of two parts : the first one is devoted to the different steps which allowed to make organic solid superconductors. Key examples illustrate the evolution from insulators to metals, then to the quasi-1D, 2D, 3D superconductors, for which it was observed that the transition temperature (T_c) increases with dimensionality. From this observation, the second part describes the current paths, proposed today by the chemists, to obtain new families of organic molecules of tetrachalcogenofulvalene type, potentially able to produce superconducting salts at higher T_c than before. The three studied families are displayed and the preliminary results, about the electrical properties of their salts, are depicted and discussed.

Mots clés : Tétrachalcogénofulvalène, sels organiques, dimensionnalité, supraconducteur.

Key-words : Tetrachalcogenofulvalene, organic salts, dimensionality, superconductor.

Afin de mesurer les progrès rapides qui ont été réalisés en quelques décennies seulement dans le domaine de « la conductivité électrique de la matière organique », il convient de rappeler que, avant les années 50, les molécules organiques étaient considérées comme de la matière isolante. Ceci à l'image du ferrocène et de l'anthracène dont la conductivité électrique est respectivement de l'ordre de 10^{-13} et 10^{-15} S.cm⁻¹. Malgré cela, il fut suggéré dès 1911, par Mac Coy et Moore [1], que les composés organiques pouvaient présenter un comportement métallique. En outre, cinquante ans plus tard, Little [2] suggérait à son tour que des solides organiques appropriés pouvaient être des matériaux supraconducteurs, non seulement à température ambiante, mais également à plus hautes températures.

Après les années cinquante, ces premières prédictions furent vérifiées avec la découverte des sels de TCNQ tels que le NMP-TCNQ [3] et, en 1973, le TTF-TCNQ considéré aujourd'hui comme le premier véritable métal syn-

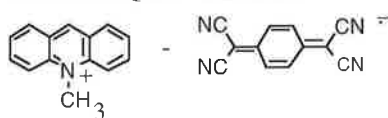
thétique organique [4] (schéma 1). Les prédictions de Little furent quant à elles partiellement confirmées en 1980 avec la découverte, par Jérôme et collaborateurs [5], du premier supraconducteur organique à basse température à partir d'un sel de TMTSF préparé à Copenhague par K. Bechgaard [6]

(schéma 1). Depuis ce moment là, beaucoup d'autres supraconducteurs ont été synthétisés dans les différentes familles chimiques (tableau I).

Dans les supraconducteurs organiques obtenus jusqu'ici, T_c , la température critique à laquelle apparaît la supraconductivité, est encore très basse,

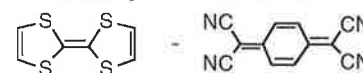
(années 60) :

NMP-TCNQ : $\sigma = 150$ S.cm⁻¹

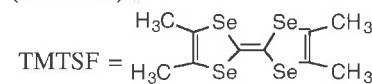


(années 70) :

TTF-TCNQ : $\sigma = 500$ S.cm⁻¹



(années 80) :



TMTSF =

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sels de Bechgaard supraconducteurs} \\ \text{TMTSF}_2\text{PF}_6 \text{ } T_c = 1,4 \text{ K (6,5 Kbar)} \\ \text{TMTSF}_2\text{ClO}_4 \text{ } T_c = 1,3 \text{ K (pression ambiante)} \end{array} \right.$

Schéma 1.

Tableau I - Exemples de supraconducteurs appartenant à différentes familles chimiques.

Famille organométallique	Famille organique	Famille inorganique
$\text{Me}_4\text{N}_{0,5}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$	$(\text{TMTSF})_2\text{X}$; X=PF ₆ , ClO ₄ ...	phases de Chevrel :
$[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]^*$	$(\text{BEDTTF})_2\text{X}$; X=I ₃ , AuI ₂ ...	$(\text{PbMoS}_8)_\dots$
$[\text{TTF}][\text{Pd}(\text{dmit})_2]^*$	$(\text{DMET})_2\text{X}$; X=AuCN ₂ ...	Oxydes de cuivre ternaires**
*(P. Cassoux <i>et al.</i>) [7].	Fullérures alcalins: K ₃ C ₆₀ ...	$(\text{YBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)_\dots\dots$

**Le record de T_c (= 125 K) est actuellement détenu par les oxydes de cuivre ternaires.

* Laboratoire de chimie organique : hétérochimie et matériaux organiques, ENSCM/ESA 5076, 8, rue de l'École normale, 34296 Montpellier Cedex 5.
Tél. : 04.67.14.43.17. Fax : 04.67.14.43.19.
E-mail : jmfabre@cit.enscm.fr

comprise entre 0,5 et 12,5 K [8]. L'un des principaux défis d'aujourd'hui est donc d'augmenter T_c , ce qui a conduit les chimistes impliqués dans le sujet, à essayer de trouver une relation entre les molécules organiques et T_c dans les sels supraconducteurs résultants.

Relation entre T_c et dimensionnalité dans les sels organiques supraconducteurs

Supraconducteurs organiques unidimensionnels : 1D ($T_c = 1$ K environ)

De l'analyse des premiers supraconducteurs organiques obtenus dans les années 80, il apparaissait que la molécule sulfurée dérivée du TTF, le TMTTF (tétraméthyltétrathiafulvalène), donnait à l'image de son bromure plusieurs sels faiblement métalliques [9] (figure 1) préparés à Montpellier [10]. Alors que l'analogue sélénié, le TMTSF (tétraméthyltétrasélénafulvalène), conduisait aux sels de Bechgaard supraconducteurs aux environs de 1 K à l'exemple de $(TMTSF)_2ClO_4$ ($T_c = 1,3$ K) [11] (figure 2).

Ces deux familles de sels à valence mixte présentaient une structure cristalline similaire faite d'empilements des donneurs (TMTTF ou TMTSF) (figure 3) avec de très faibles interactions interempilements donnant ainsi des sels « quasi unidimensionnels » (1D). Ceci, particulièrement dans leur structure électronique et leurs propriétés électriques qui présen-

taient des instabilités à basse température [12].

Par comparaison avec les sels $(TMTTF)_2X$ de la série sulfurée, les interactions chalcogène-chalcogène (S...S ou Se...Se) intra- et principalement interempilements furent trouvées légèrement plus étroites dans la série supraconductrice $(TMTSF)_2X$ (tableau II).

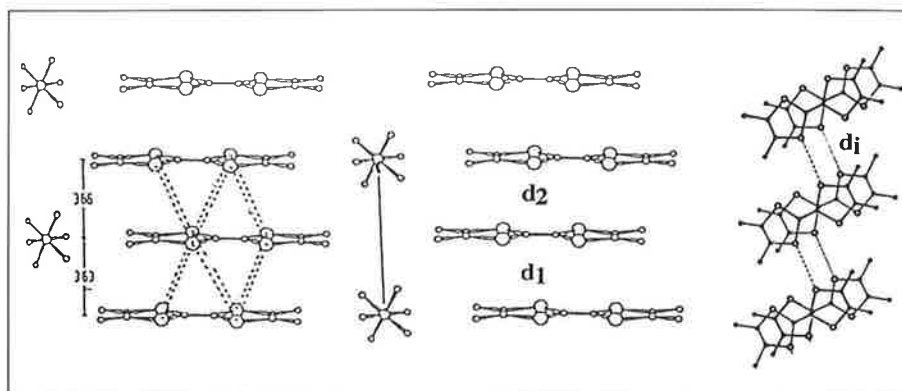


Figure 3 - Mode d'empilement dans $TMTSF_2PF_6$; degré de dimérisation ($\Delta d = d_2 - d_1$) intra-empilement et distances chalcogène-chalcogène inter-empilement (d_i).

Tableau II - Degré de dimérisation intra-empilement ($\Delta d = d_2 - d_1$) et distances S-S ou Se-Se interempilements (d_i) dans les sels d'ions radicaux $TMTTF_2ClO_4$ et $TMTSF_2ClO_4$.

Distances (angström)	$TMTTF_2ClO_4$	$TMTSF_2ClO_4$
Δd	0,07	0,01
d_i	3,99	3,77
Rayon (van der Waals)	3,70	4,00

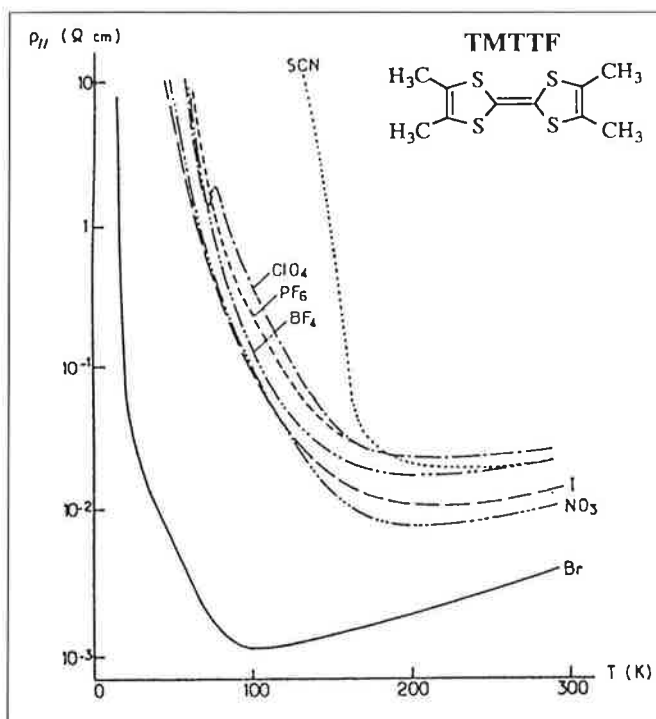


Figure 1 - Résistivité ($\rho = \Omega.cm$) en fonction de la température (T_K) d'une série de sels d'ions radicaux du TMTTF : Montpellier [9-10].

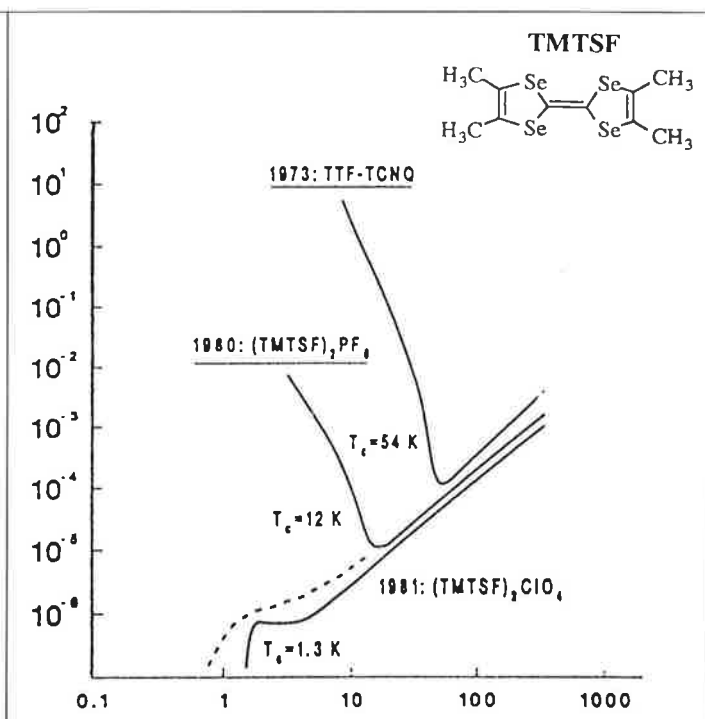


Figure 2 - Résistivité ($\rho = \Omega.cm$) en fonction de la température (T_K) de TTF-TCNQ et des sels d'ions radicaux supraconducteurs : $TMTSF_2PF_6$ et $TMTSF_2ClO_4$.

A ce moment là, dans la recherche de la supraconductivité, ceci était une indication forte en faveur de la nécessité d'augmenter la dimensionnalité de ces sels. L'une des voies possibles pour y parvenir fut d'abord proposée par la physique et semblait être l'application de la pression. Ceci fut vérifié avec succès notamment sur le $(\text{TMTTF})_2\text{Br}$ découvert faiblement métallique et converti plus tard en supraconducteur ($T_c = 0,8 \text{ K}$) sous une pression de 26 kbar [13]. Un autre moyen, fut ensuite suggéré et développé par les chimistes et concernait l'usage de nouvelles molécules « donneur d'électron », capables par leur caractère polychalcogéné, de conduire à des sels « bi-dimensionnels » 2D.

Supraconducteurs organiques bidimensionnels 2D ($T_c = 1 \text{ à } 12,5 \text{ K}$)

Comme la synthèse des composés séléniés nécessitait une chimie onéreuse et dangereuse, les premières molécules polychalcogénées préparées contenant plus de quatre chalcogènes, furent celles basées sur des dérivés sulfurés du TTF comme le BEDT-TTF (bis-éthyl-ènedithiotétrathiafulvalène) [12, 14] (schéma 2). Beaucoup plus tard, plusieurs dérivés de ce composé notamment oxygéné avec le BEDO-TTF [15] et séléniés avec le BEST et le BETS [16-17], furent également préparés (schéma 2).

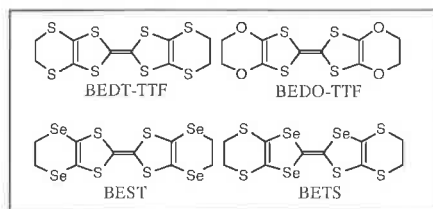


Schéma 2.

Ceci dans le but affiché d'augmenter, via les atomes de chalcogène de ces molécules polychalcogénées, les interactions moléculaires interchaînes au sein des sels obtenus. Ce but fut parfaitement atteint comme le montre l'exemple du sel $\text{BEDT-TTF}_2\text{BrO}_4$ dont la structure (figure 4) révèle clairement, par les contacts soufre-soufre étroits intra- et inter-empilements [18], le caractère quasi-2D attendu.

Ce résultat stimula la recherche d'autres sels bidimensionnels basés sur

le BEDT-TTF et ses dérivés, ce qui conduisit à un grand nombre de sels supraconducteurs (tableau III) pour la plupart à pression ambiante. C'est en outre parmi ces sels ($\text{BEDT-TTF}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$) que la plus forte

valeur de T_c (12,5 K) fut trouvée jusqu'ici dans un supraconducteur organique de type TTF [8, 19].

En fonction de la nature du donneur organique et de l'anion, ces supraconducteurs présentent des arrange-

Tableau III - Liste de sels supraconducteurs dérivés du BEDT-TTF et de ses dérivés sélénié BEDT-TSeF et oxygéné BEDO-TTF ; P (kbar) = pression et T_c (K) = température critique d'apparition de la supraconductivité.

Composé	T_c , K	P, kbar
β_L -(ET) $_2$ I $_3$	1,2 ÷ 1,5	0
β_H -(ET) $_2$ I $_3$	7 ÷ 8	0 ; $\geq 0,3$
β -(ET) $_2$ IBr $_2$	2,0 ÷ 2,8	0
β -(ET) $_2$ AuI $_2$	4,5	0
α -(ET) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$	1,1	0
θ -(ET) $_2$ I $_3$	3,6	0
κ -(ET) $_2$ I $_3$	3,6	0
κ -(ET) $_2$ Cu(SCN) $_2$	10,4	0
κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br	11,6	0
κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl	12,5	0,3
κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br $_{0,9}$ I $_{0,1}$	3,5 ÷ 5,9	0,3 ÷ 3,0
κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]CN	11,2	0
κ -(ET) $_2$ Ag(CN) $_2$ H $_2$ O	5,0	0
κ -(ET) $_4$ Hg $_{2,89}$ Br $_8$	4,3	0
	6,7	3,5
(ET) $_2$ Hg $_{1,41}$ Br $_4$	2,0	0
κ -(ET) $_4$ Hg $_{3,6}$ Cl $_8$	1,8	12
	5,3	29
κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$	3,8	0
	2,8	1,5
κ -(ET) $_4$ Pt(CN) $_4$ H $_2$ O	2,0	6,5
γ -(ET) $_3$ (I $_3$) $_{2,5}$	2,5	0
(ET) $_2$ ReO $_4$	2,0	4,5
(ET) $_3$ Cl $_2$ *2H $_2$ O	2,0	16
β_m -(BEDO-TTF) $_3$ Cu $_2$ (NSC) $_3$	1,0	0
(BEDO-TTF) $_2$ ReO $_4$ *H $_2$ O	2,0	0
(BEDT-TSeF) $_2$ GaCl $_4$	8,5	0
λ -(BEDT-TSeF) $_2$ GaBrCl $_3$	7,5	0
β'' -(ET) $_4$ [(H $_2$ O)FE(C $_2$ O $_4$) $_3$]*C $_6$ H $_5$ CN	7,0	0
(ET) $_2$ M(CF $_3$) $_4$ (TCE)	2 ÷ 6 (κ_L)	
(M=Cu, Ag, Au)	9-11 (κ_H)	0

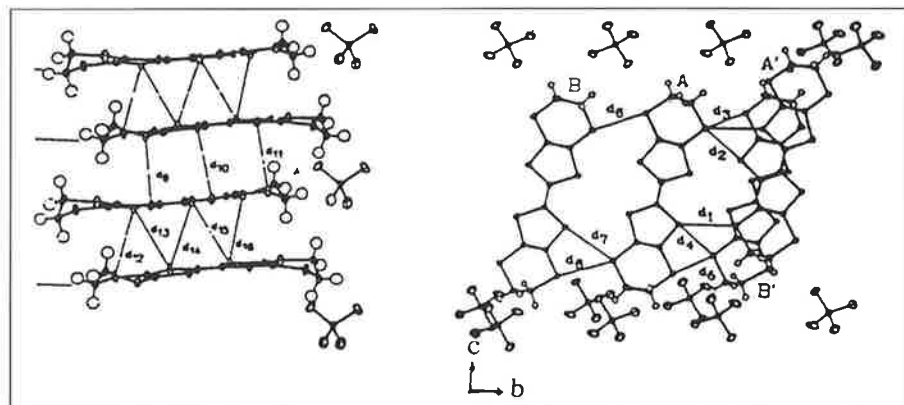


Figure 4 - Interactions chalcogène-chalcogène dans le sel 2D, $\text{BEDO-TTF}_2\text{BrO}_4$.

ments structuraux quasi-2D variés qualifiés de types α , β , κ , etc. (figure 5), constitués de feuillets de donneurs organiques alternant avec des feuillets d'anions comme l'illustre le cas du sel β -(BEDT-TTF)₂I₃ (figure 6) [20]. Ce sont les phases β et κ qui sont le plus souvent rencontrées dans ces familles de supraconducteurs 2D. L'exemple le plus typique est celui du sel de type κ qui détient le record de T_c (12,5 K) et qui résulte de la combinaison du BEDT-TTF et de l'anion polymérique Cu[N(CN)₂]Cl [19].

Ces résultats tendaient à montrer que des interactions bidimensionnelles dans de tels sels, étaient clairement en faveur de l'apparition d'un état supraconducteur pour des valeurs plus élevées de T_c .

Supraconducteurs organiques tridimensionnels 3D ($T_c = 18$ à 45 K)

Cette tendance à l'augmentation de T_c avec l'augmentation de la dimensionnalité du sel fut confirmée dans les années 90 avec la découverte d'une nouvelle famille de supraconducteurs organiques basée sur des fullérures alcalins (schéma 3).

La forme sphérique du donneur (C₆₀) de ces fullérures alcalins pouvait induire des structures cristalline et électronique quasi tridimensionnelles associées à des valeurs de T_c plus élevées que celles rencontrées dans les sels quasi-1D et quasi-2D évoqués jusqu'ici. C'est ce qui fut observé (tableau IV), notamment avec le fullé-

re RbTl₂C₆₀ qui présentait une valeur de T_c élevée = 45 K [21].

L'ensemble des résultats, observés ci-dessus à travers ces séries d'exemples, semblait bien confirmer la nécessité qu'il y avait d'augmenter la dimensionnalité des supraconducteurs organiques si l'on voulait en augmenter la température critique T_c . Ce qui signifiait, pour le chimiste, la nécessité de synthétiser des molécules capables d'induire de fortes interactions multidirectionnelles.

Tendances actuelles dans la recherche de molécules organiques potentiellement capables de conduire à des supraconducteurs présentant une T_c élevée

Dans le but d'obtenir de telles molécules, les chimistes orientèrent leurs travaux dans trois directions principales parfois corrélées :

A. La première fut consacrée à la synthèse de « TTF polychacogénés » [12, 14] capables d'induire les interactions chalcogène-chalcogène désirées. Dans cette direction, deux familles de molécules émergent :

1- la famille des « TTF hybrides » [8], représentée par la molécule non centrosymétrique DMET qui est composée pour moitié d'un demi TMTTF et pour l'autre moitié d'un demi BEDT-TTF ;

2- la famille des « TTF à système π -conjugué étendu » [24] dans lesquels deux demi TTF ou deux TTF sont liés par un espaceur conjugué, ce qui donne lieu à un système conjugué étendu capable de diminuer les répulsions coulombiennes dans le sel résultant.

B. La seconde direction de recherche s'orientait vers la formation de « TTF fonctionnalisés » [24] capables de générer des liaisons hydrogènes dans le sel résultant, augmentant ainsi sa dimensionnalité.

C. La troisième direction était, quant à elle, basée sur la préparation de « TTF dimériques et oligomériques » [25] qui sont des molécules contenant deux ou plusieurs unités TTF reliées

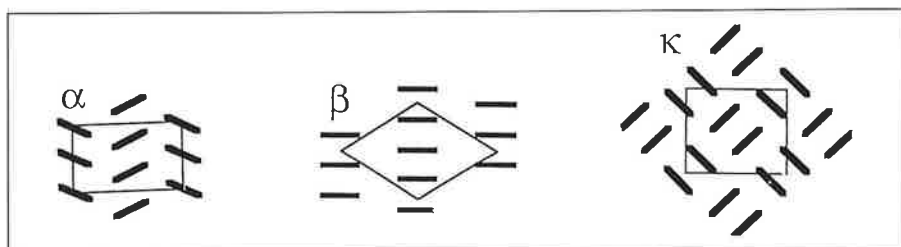


Figure 5 - Schémas de différents arrangements cristallins (empilements) des cations BEDT-TTF dans les feuillets organiques de sels de BEDT-TTF.

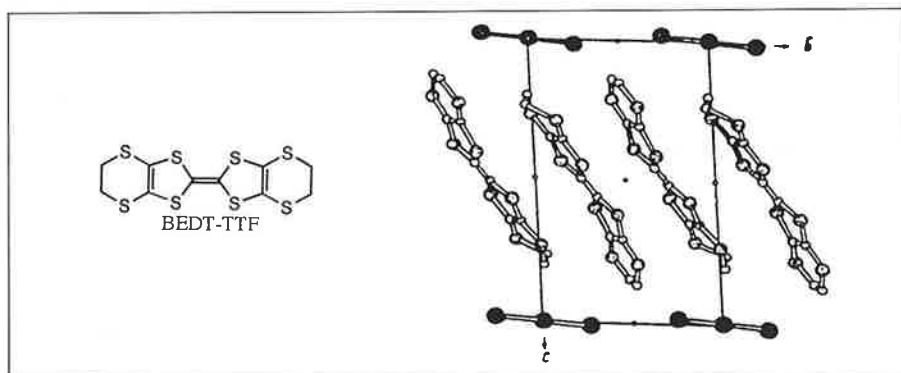


Figure 6 - Projection de la structure cristalline du sel β -(BEDT-TTF)₂I₃ [8].

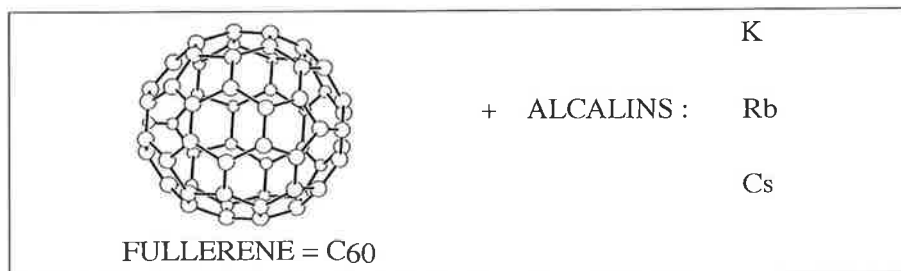


Schéma 3.

Tableau IV - Valeurs de la température critique (T_c , K) de divers fullérures alcalins [8].

Sels alcalins du C ₆₀	K ₃ C ₆₀	Rb ₃ C ₆₀	Cs ₂ RbC ₆₀	RbTl ₂ C ₆₀
T_c (K)	18	30	33	45

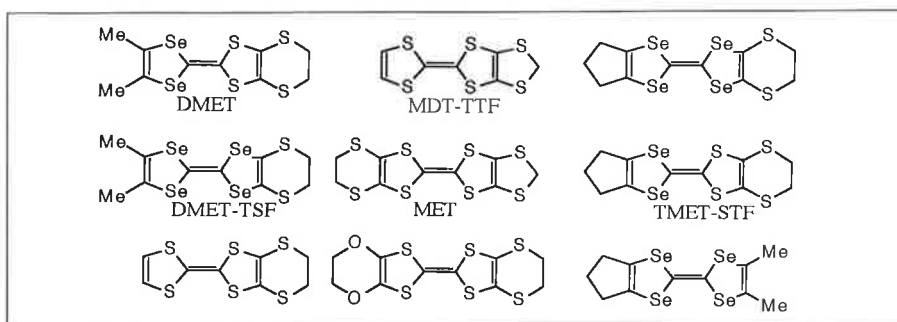
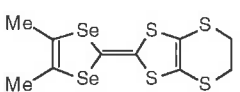


Figure 7 - Exemples de molécules « TTF-hybrides » synthétisées.

Tableau V - Supraconducteurs basés sur la molécule polychalcogénée non centro-symétrique DMET [8].

	Sel	T _c , K	P, kbar
 DMET 1/2TMTSF + 1/2BEDT-TTF	(DMET) ₂ I ₃	0,47	0
	(DMET) ₂ IBr ₂	0,58	0
	(DMET) ₂ AuCl ₂	0,83	0
	(DMET) ₂ AuBr ₂	1,9	0
	κ-(DMET) ₂ AuBr ₂	1,0	1,5
	(DMET) ₂ Au(CN) ₂	0,86	2,5
	(DMET) ₂ AuI ₂	0,55	5,0
	κ-(MDT-TTF) ₂ AuI ₂	3,5	0

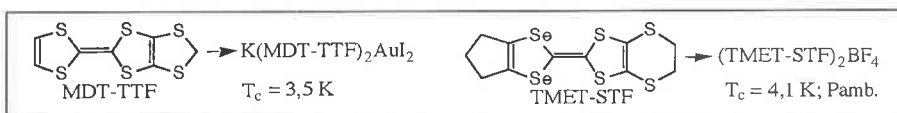


Figure 8 - Supraconducteurs quasi-2D respectivement basés sur le MDT-TTF [26] et le TMET-STF [27].

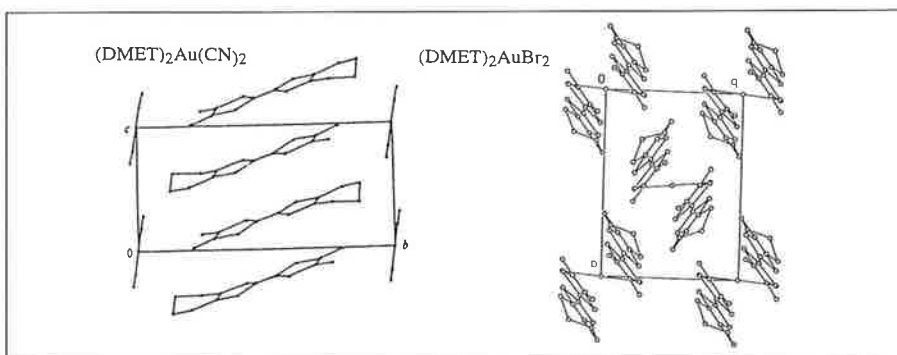


Figure 9 - Arrangements structuraux de type β et κ dans les supraconducteurs : (DMET)₂Au(CN)₂ [23] et (DMET)₂AuBr₂ [22] respectivement.

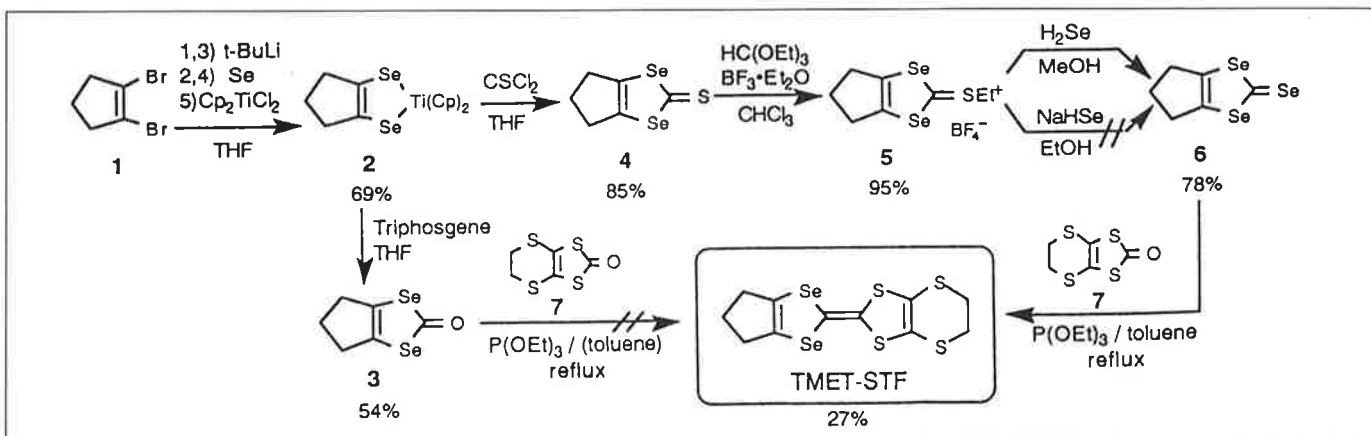


Figure 10 - Synthèse multiétape d'un donneur hybride : TMET-STF [27].

entre elles par un ou plusieurs liens espaceurs.

TTF polychalcogénés

Famille des TTF hybrides

Depuis la découverte des supraconducteurs 1D et 2D basés sur les molécules de TMTSF et de BEDT-TTF respectivement, les TTF hybrides non centrosymétriques furent les premiers à être étudiés. A l'heure actuelle, un grand nombre de ces composés ont été préparés. Quelques-uns sont donnés comme exemples (figure 7).

Récemment (1990-2000), plusieurs de ces molécules, à l'image du DMET, MDT-TTF [26] et du TMET-STF [27], ont conduit à de nouveaux sels supraconducteurs comme cela est indiqué au tableau V et à la figure 8.

Il convient de noter, ici, que le sel quasi-2D (DMET)₂AuBr₂, qui cristallise dans une structure de type κ [22], présente une valeur de T_c plus élevée (1,9 K) que celle (0,86 K) observée pour le sel (DMET)₂Au(CN)₂, également quasi-2D, mais qui cristallise dans une structure de type β [23] (figure 9) où les interactions bidimensionnelles sont moins intenses.

La synthèse de molécules dissymétriquement substituées, telles que le TMET-STF pris comme exemple (figure 10), est délicate par son caractère multi-étape, son faible rendement dans la dernière étape et par la nécessité d'employer H₂Se, un réactif très dangereux.

Comme nous l'avons déjà indiqué (figure 8), un supraconducteur (T_c = 4,1 K) à pression ambiante inté-

ressant : $(\text{TMET-STF})_2\text{BF}_4$, a été obtenu en 1997 par Kato et collaborateurs [27] à partir du TMET-STF, un hybride de BEDT-TTF et de HMTSF (figure 11). La maille élémentaire contient deux molécules de donneur cristallographiquement indépendantes (A, B) associées à deux feuillets conducteurs (A, B) associées à deux feuillets conducteurs A et B (figure 12). Ces deux feuillets présentent des interactions intra- et interempilements d'intensité différentes, ce qui conduit à un système de deux bandes, associé dans le cristal, aux feuillets conducteurs A et B quasi-2D et quasi-1D respectivement. Parmi l'ensemble des supraconducteurs isolés jusque-là, un tel résultat n'avait jamais encore été observé.

A noter que les molécules centrosymétriques polychalcogénées séléniées de type TTF, telles que le BETS et le BEST, sont encore très utilisées. Elles ont donné différents supraconducteurs 2D présentant des températures critiques situées entre 6 et 8 K (figure 13).

Très récemment, Rovira et collaborateurs [29] ont obtenu le sel quasi-2D $\theta\text{-(BET-TTF)}_3\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ décrit comme un nouveau supraconducteur à $T_c = 2$ K (figure 14).

Famille des TTF à système π -conjugué étendu

Beaucoup de ces molécules à système π -conjugué étendu ont déjà été synthétisées. Le système π -conjugué peut lier deux demi TTF ou deux TTF mais peut également être ajouté à la périphérie de l'unité TTF (figure 15).

Même si ce type de donneur d'électron n'a pas encore conduit à de nouveaux sels supraconducteurs, un grand nombre de sels ont été isolés jusqu'ici. Les bis-TTF condensés tels que le BDT-TTP et son dérivé vinylogue le DTEDT [30] (schéma 4), qui a mené à de nombreux sels 2D métalliques jusqu'en-dessous de la température de

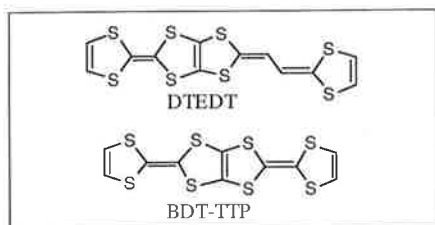


Schéma 4.

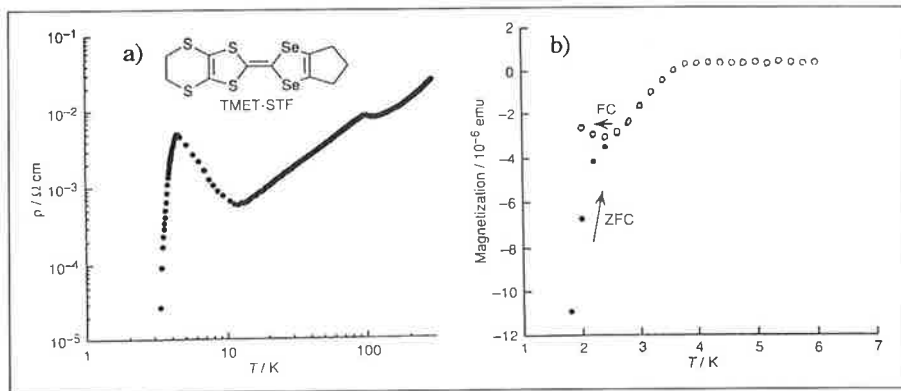


Figure 11 - a) Dépendance en température de la résistivité et b) de la magnétisation du sel $(\text{TMET-STF})_2\text{BF}_4$ [27].

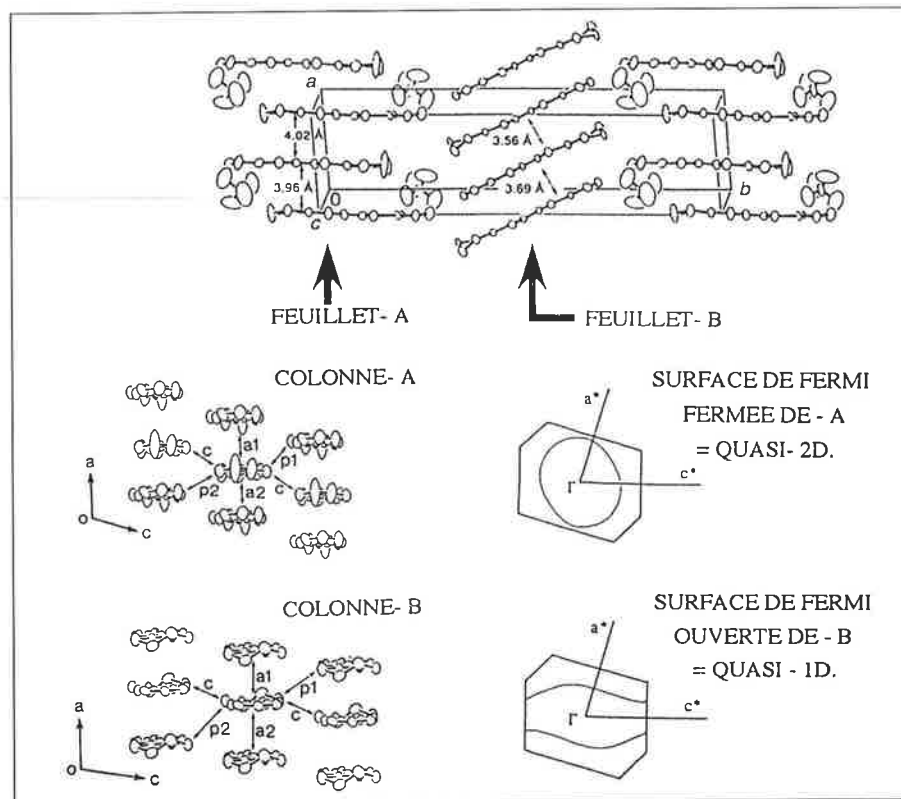


Figure 12 - Structure du sel $(\text{TMET-STF})_2\text{BF}_4$: feuillets conducteurs respectivement quasi-1D (feuillets B) et quasi-2D (feuillets A) et surfaces de Fermi* calculées correspondantes.

* La surface de Fermi d'un métal est une surface d'isoénergie qui délimite, dans l'espace réciproque, les niveaux d'énergie occupés et vacants de la bande de conduction. Elle est déterminée soit expérimentalement soit par des calculs théoriques à $T = 0$ K.

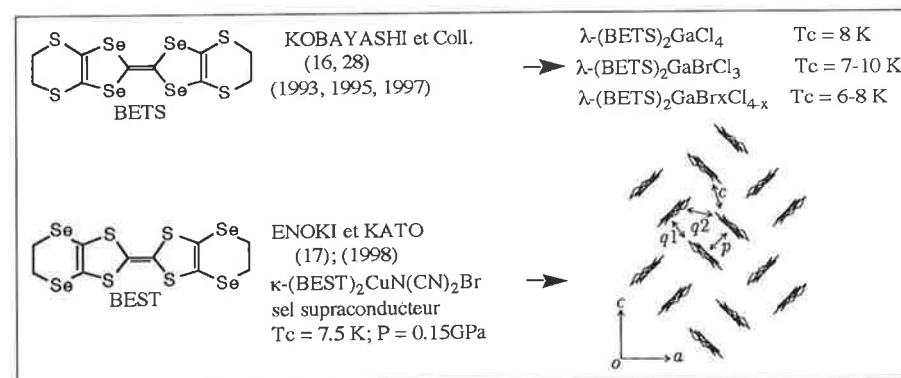


Figure 13 - Exemples de supraconducteurs quasi-2D ($T_c = 2-8$ K) basés sur les molécules polychalcogénées symétriques : BETS [16, 28] et BEST [17].

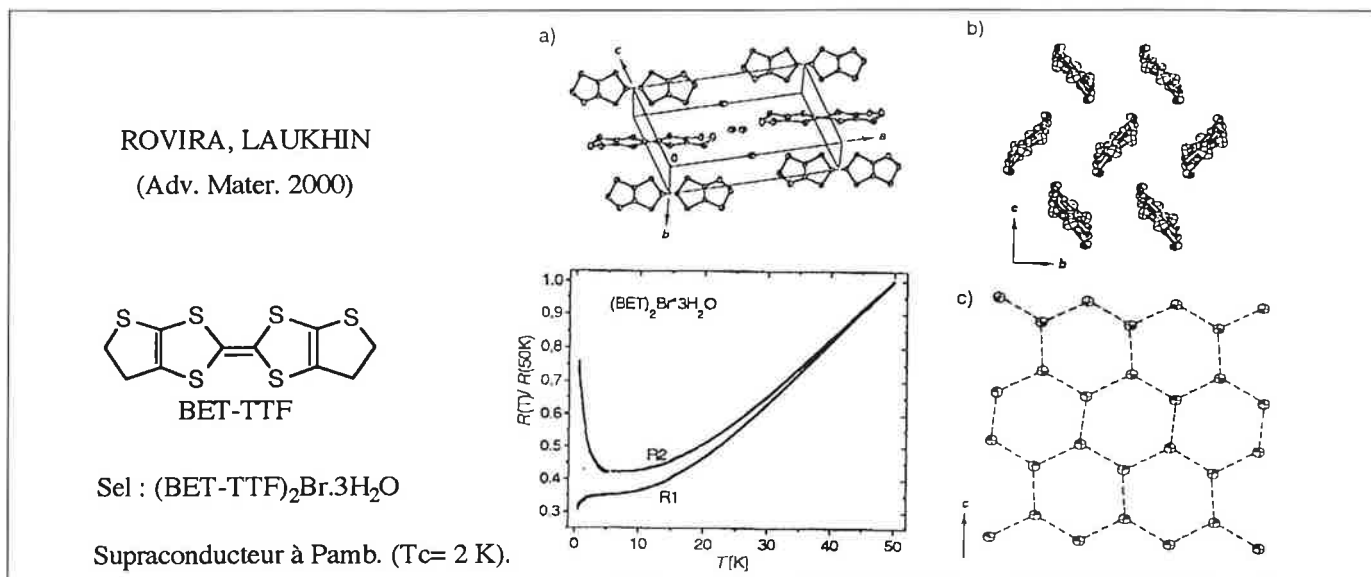


Figure 14 - Dépendance en température de la résistivité et structure cristalline du sel $\theta\text{-(BET-TTF)}_2\text{Br}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a, b) : agencement des cations organiques à l'intérieur des feuillets des donneurs ; c) : arrangement à l'intérieur d'un feuillet d'accepteurs [29].

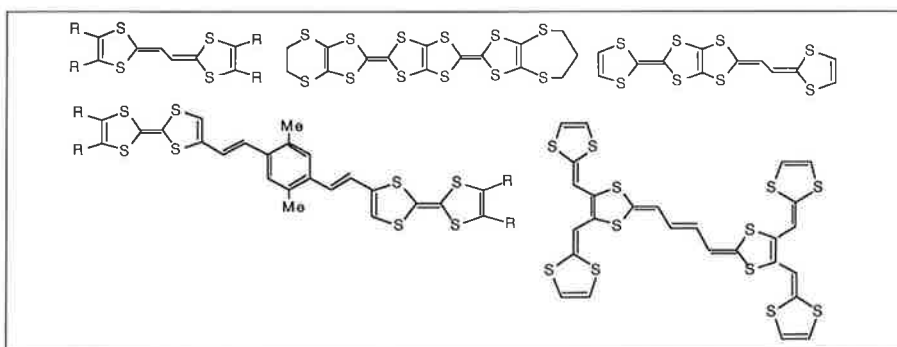


Figure 15 - Exemples de molécules de « TTF polychalcogénés à système π -conjugué étendu ».

Tableau VI - Composition et conductivité électrique d'une série de sels métalliques issus du DTEDT.

Nature de l'anion	Composition x du sel DTEDT-A _x	Conductivité électrique (S/cm)	Comportement en température
ClO_4	$x = 0,67(\text{Cl})$	830	métallique
BF_4	-----	540	métallique
ReO_4	0,39(Re)	900	métallique $\geq 1,4 \text{ K}$
GaCl_4	0,48(Ga)	50	métallique $\geq 1,4 \text{ K}$
PF_6	0,39(P)	170	métallique $\geq 4,2 \text{ K}$
AsF_6	0,54(As)	90	métallique $\geq 1,4 \text{ K}$
SbF_6	0,57(Sb). 0,33	80	métallique $\geq 1,4 \text{ K}$
I_3	0,34(I)	670	métallique $\geq 1,4 \text{ K}$
$\text{Au}(\text{CN})_2$	0,39(Au). 0,4	15	$T_c = 4 \text{ K}$

l'hélium liquide (tableau VI), sont particulièrement intéressants.

En outre, le sel $\text{DTEDT}[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0,4}$, qui présente une forte tendance à former des empilements 2D (figure 16) confirmés par une grande largeur de raie et une surface de Fermi calculée fermée (figure 17), a été trouvé supraconducteur à $T_c = 4 \text{ K}$ [30].

TTF fonctionnalisés

De nombreuses molécules fonctionnalisées contenant des substituants tels que des groupes hydroxy, amino, amido, thioamido, capables d'induire des liaisons hydrogènes intermoléculaires et par conséquent augmenter la dimensionnalité des sels résultants, ont déjà été préparées (figure 18).

Malheureusement, aucune de ces molécules n'a pu être encore convertie en sel supraconducteur. Cependant, plusieurs d'entre elles ont été trouvées quasi-2D grâce à un réseau de liaisons

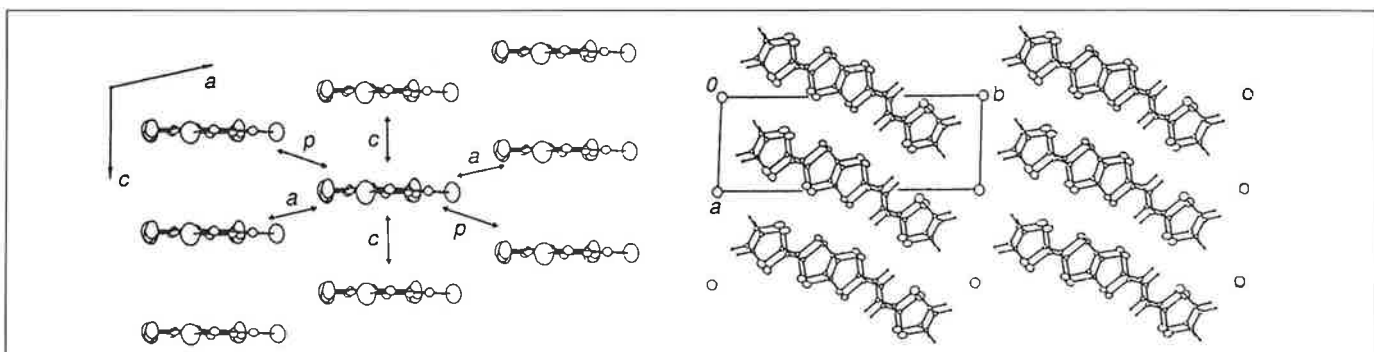


Figure 16 - Structure quasi-2D du sel de type $\beta\text{-(DTEDT)}[\text{Au}(\text{CN})_2]_{0,4}$

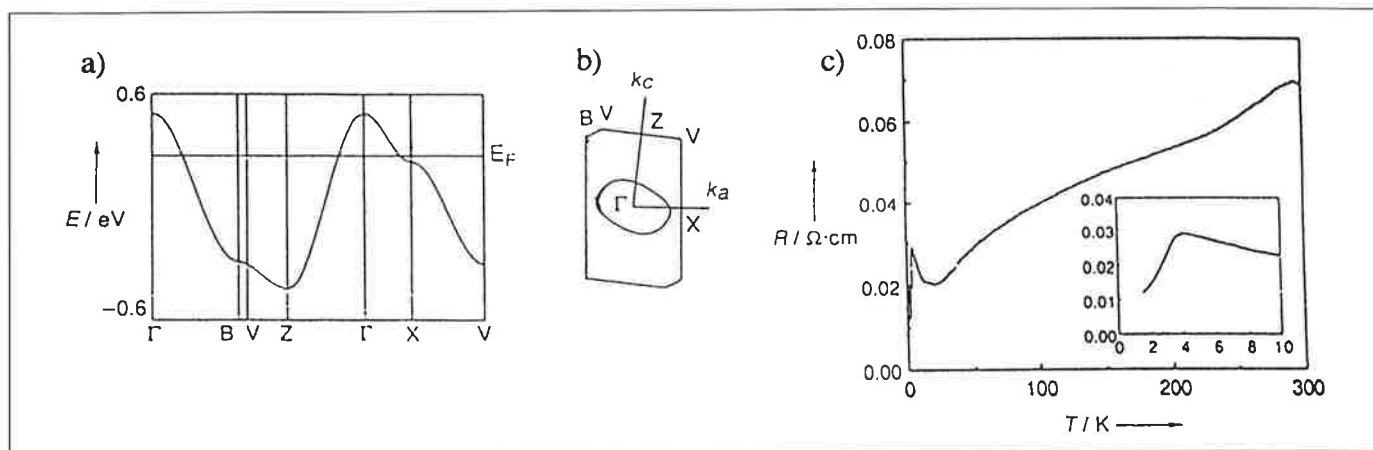


Figure 17 - a) Énergie de la structure de bande ; b) Surface de Fermi calculée fermée ; c) Dépendance en température de la résistivité de $DTEDT[Au(CN)_2]_{0.4}$ [30].

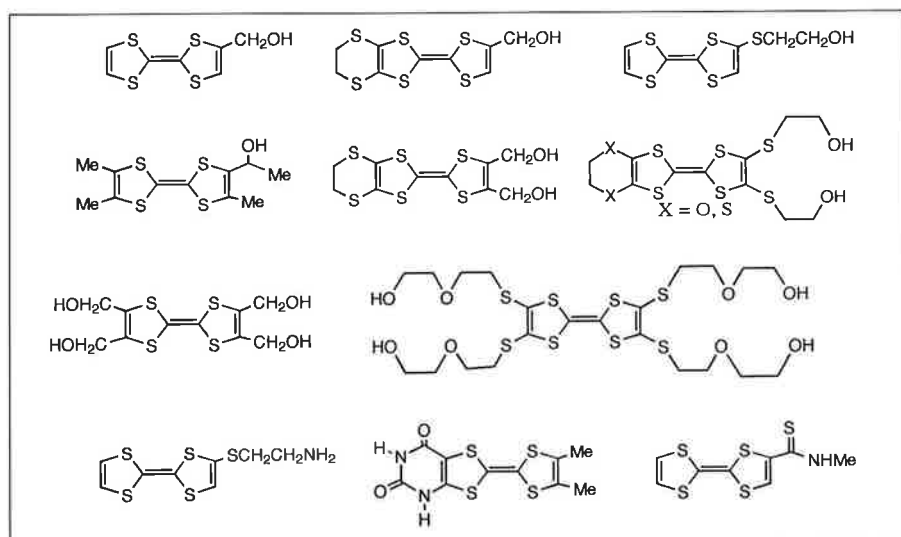


Figure 18 - Exemples de TTF fonctionnalisés synthétisés potentiellement capables d'induire un réseau de liaisons hydrogène.

hydrogène effectif (-O-H...Br...H-O-). Ceci est illustré (figure 19) par le sel de stœchiométrie 1:1, DMDTEHTTF-Br [31], semi-conducteur ($\sigma = 5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) pour des raisons électroniques.

En dépit de l'absence de supraconducteurs dans cette famille de molé-

cules, leur capacité à générer des liens hydrogène leur conserve un intérêt. Ceci en partie parce que plusieurs exemples de sels de BEDT-TTF contenant des molécules d'eau, à l'origine de liens hydrogène assez forts, ont été trouvés supraconduc-

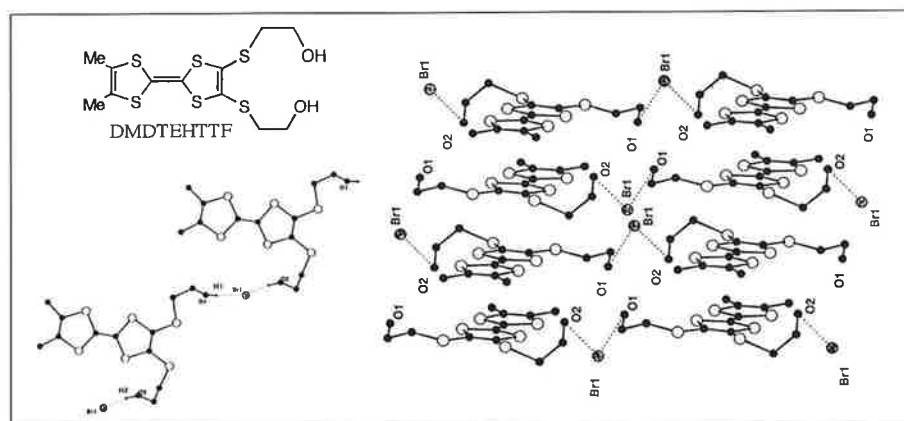


Figure 19 - Structure quasi-2D du sel semiconducteur 1:1 (DMDTEHTTF-Br) : vue du réseau de liaisons hydrogène intermoléculaires via les anions bromures [31].

teurs. Ceci est clairement illustré par les sels suivants étudiés par Mori et Inokuchi : $(BEDT-TTF)_3Cl_2 \cdot 2H_2O$ [32] et Day et collaborateurs : $(BEDT-TTF)_4H_2O \cdot Fe(C_2O_4)_3 \cdot C_6H_5N$ [33] supraconducteurs à $T_c = 2$ et 7 K respectivement.

TTF dimériques et oligomériques

Les TTF dimériques et oligomériques sont des composés dans lesquels deux ou plusieurs unités TTF sont liées entre elles par un ou plusieurs groupes espacers (figure 20) [25] ce qui, en particulier, pourrait être à l'origine d'une dimensionnalité accrue des sels correspondants.

Malheureusement, jusqu'à présent, aucun sel supraconducteur n'a été découvert dans cette série de composés. Néanmoins, des résultats encourageants ont été obtenus avec des TTF condensés contenant l'unité tétrathiapentalène (TTP). Deux sels bidimensionnels, respectivement basés sur le BDT-TTP et le EDDH-TTP, ont été effectivement trouvés métalliques sur une très large gamme de températures (figure 21). Le premier exemple est donné par le sel quasi-2D $(BDT-TTP)_2SbF_6$ trouvé métallique jusqu'à 0,6 K par Misaki et collaborateurs en 1994 [34]. Le second concerne le composé $(EDDH-TTP)_2AuI_2$ qui présente une phase χ -2D et a été trouvé métallique de 300 K à 4,2 K par Yamada et collaborateurs en 1996 [35]. Ces résultats prometteurs sont une bonne raison pour continuer l'étude d'autres sels basés sur ce type de molécules pour espérer y découvrir de nouveaux supraconducteurs intéressants.

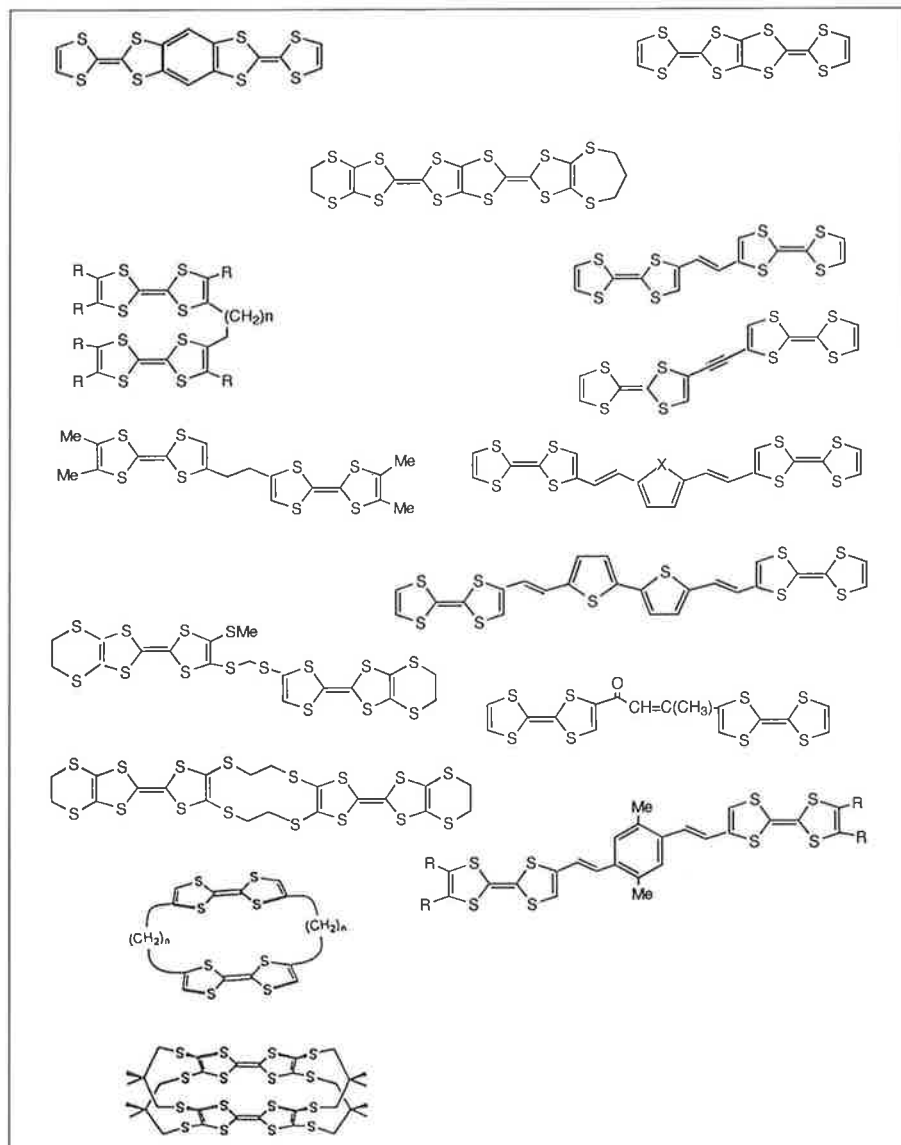


Figure 20 - Exemples de TTF dimériques, oligomériques et à noyaux condensés synthétisés [25].

Conclusion

Aujourd'hui, parmi les trois directions de recherche développées par les chimistes dans le but d'obtenir des molécules capables d'induire des interactions multidirectionnelles dans les sels résultants pour les rendre supraconducteurs à T_c aussi élevée que possible, des résultats inégaux ont été observés.

Jusqu'à maintenant, les meilleurs résultats ont indubitablement été obtenus avec des molécules polychalcogénées de type **A** (familles **1** et **2**) qui ont effectivement donné plusieurs sels quasi-2D supraconducteurs pour des T_c situées entre 1 et 8 K, ce qui reste encore inférieur au record de T_c (12,5 K sous 0,3 kbar) observé avec le sel : (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl [14].

Quant aux deux autres directions qui impliquent des molécules de type **B** et **C** respectivement, aucun sel supraconducteur n'a jusqu'ici été découvert. Bien que des résultats prometteurs aient été obtenus, ceci permet d'espérer une meilleure issue dans le futur.

Finalement, si nous gardons comme principe directeur la relation qui tend à indiquer que dans les supraconducteurs organiques « T_c augmente avec la dimensionnalité du sel », et si nous prenons en compte les résultats positifs obtenus jusqu'à présent avec les molécules **A**, il pourrait être intéressant, à l'avenir, de concevoir des molécules de types **I**, **II** et **III**, etc. (figure 22).

De tels composés polychalcogénés devraient en effet pouvoir permettre, grâce à leur structure « plan-carré », des empilements des donneurs organiques

(**I**, **I**, **II**) et, de surcroît, des interactions intermoléculaires soufre-soufre assez fortes dans les deux autres directions de l'espace. Ce qui, pour la première fois dans un sel de type TTF, donnerait une structure quasitridimensionnelle (3D). Les anions du sel pourraient, quant à eux, prendre place dans les canaux formés par le réseau des cations organiques. Naturellement, pour atteindre des molécules telles que **I** à **III** et leurs dérivés possibles, il faudra d'abord résoudre le problème de leur synthèse et celui de leur solubilité.

Remerciements

L'auteur tient à remercier, pour leur contribution aux progrès considérables qui ont été réalisés dans le domaine fascinant de la supraconductivité organique, l'ensemble des chimistes et des physiciens impliqués dans le sujet en France et à l'étranger. Ceci avec une mention particulière à K. Bechgaard (Copenhague) et D. Jérôme (Orsay) qui furent indiscutablement les pionniers de cette recherche.

Références

- [1] Mc Coy H.N., Moore W.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1911**, 33, p. 273.
- [2] Little W.A., *Sci. Am.*, **1965**, 212, p. 21 et références citées.
- [3] a) Melby L.R., *Can. J. Chem.*, **1965**, 43, p. 1448 ; b) Epstein F.H., Etemad S., Garito A.F., Heeger A. J., *Phys. Rev.*, **1972**, B5, p. 952.
- [4] Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V.V., Perlstein J.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1992**, 94, p. 3372.
- [5] Jerome D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K., *J. Phys. Lett.*, **1980**, L95, p. 41.
- [6] Bechgaard K., Jacobsen C.S., Mortensen V., Thorup J., *Solid State Commun.*, **1980**, 33, p. 1119.
- [7] Brossard L., Ribault M., Valade L., Cassoux P., *J. Phys. (Paris)*, **1989**, 50, p. 1521 et références citées.
- [8] Yagubskii E.B., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 230, p. 139.
- [9] Coulon C., Delhaes P., Flandrois S., Lanier R., Bonjour E., Fabre J.M., *J. Phys.*, **1982**, 43, p. 1059.
- [10] a) Brun G., Peytavin S., Liautard B., Maurin M., Torreilles E., Fabre J.M., Giral L., *C. R. Acad. Sc.*, Paris, **1977**, 284C, p. 211 ; b) Delhaes P., Coulon C., Amiell J., Flandrois S., Torreilles E., Fabre J.M., Giral L., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1979**, 50, p. 43.
- [11] Bechgaard K., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1982**, 79, p. 1.
- [12] Ishiguro T., Yamaji K., *Organic Superconductors*, Springer Verlag, **1990** (solid state sciences 88).

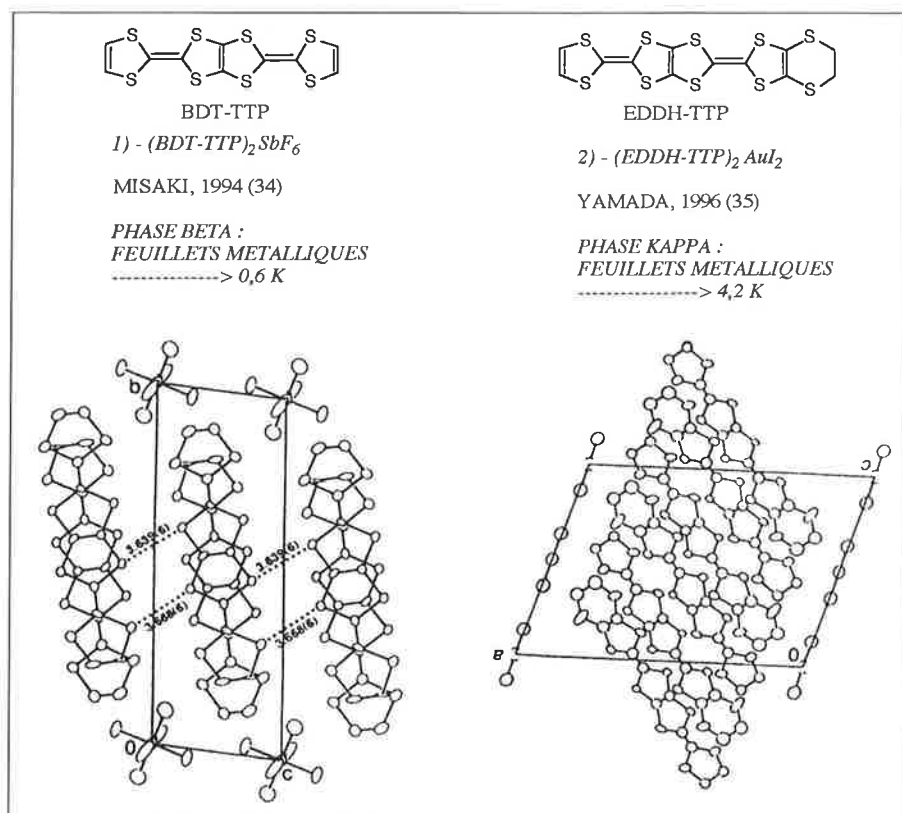


Figure 21 - Sels métalliques jusqu'à très basse température, basés sur des dérivés TTF à noyaux condensés [34-35].

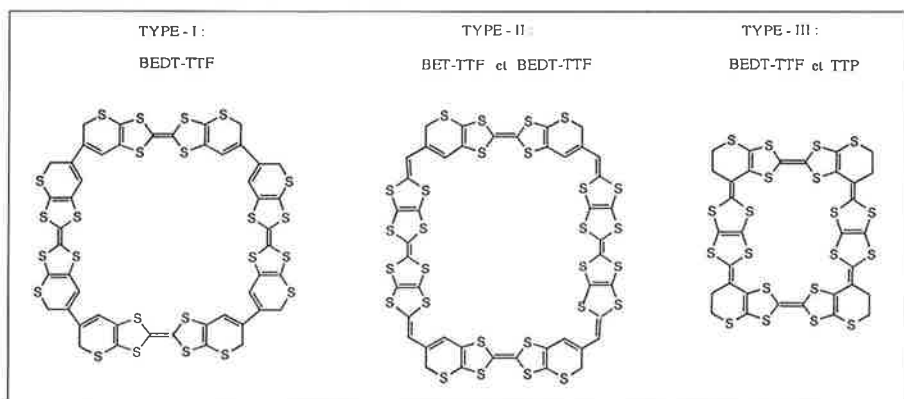


Figure 22 - Proposition de molécules polychalcogénées présentant une forme « plan carré » susceptibles d'induire des sels de type TTF à réseau cationique quasi-3D.

[13] Balicas L., Behnia K., Kang W., Auban-Senzier P., Canadell E., Jerome D., Ribault M., Fabre J.M., *Adv. Mater.*, **1994**, 6, p. 762.
[14] *Organic Superconductors : Synthesis, Structure, Properties and Theory*, eds. J.M. Williams *et al.*, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, **1992**.

[15] Kahlich S., Schweitzer D., Heinen I., Song En Lan, Nuber B., Keller H.J., Winzer K., Hellberg H.W., *Solid. State. Commun.*, **1991**, 80, p. 191.
[16] Kobayashi H., Udagawa T., Tomita H., Bun K., Naito T., Kobayashi A., *Chem. Lett.*, **1993**, p. 1559.

[17] Sakata J.I., Sato H., Misayaki A., Enoki T., Okano Y., Kato R., *Solid. State. Commun.*, **1998**, 108, p. 377.
[18] Williams J.M., Carneiro K., *Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **1985**, 29, p. 249.
[19] Hang Wang H., Geiser U., Williams J.M. *et al.*, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, p. 247.
[20] Shibaeva P.P., Kaminski V.F., Belskii V.K., *Kristallografiya*, **1984**, p. 1089.
[21] Iqbal Z., Baughman R.H., Ramakrishna B.L., Khare S., Murthy N.S., Bornemann H.J., Morris D.E., *Science*, **1991**, 254, p. 826.
[22] Kikuchi K., Murata K., Honda Y., Namiki T., Saito K., Kobayashi K., Ishiguro T., Ikimoto I., *J. Phys. Soc. Jap.*, **1987**, 56, p. 2627.
[23] Kikuchi K., Kikuchi M., Namiki T., Saito K., Iemoto I., Murata K., Ishiguro T., Kobayashi K., *Chem. Lett.*, **1987**, p. 931.
[24] Bryce MR., *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, p. 1481 et références citées.
[25] Otsubo T., Aso Y., Takimiya K., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, p. 203.
[26] Pappavassiliou G.C., Mousdis G.A., Zambounis J.S., *Synth. Metals*, **1988**, 27, p. B379.
[27] Kato R., Yamamoto K., Okano Y., Tajima H., Sawa H., *Chem. Commun.*, **1997**, p. 947.
[28] a) Kobayashi H., Tomita H., Naito T., Tanaka H., Kobayashi A., Saito T., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, p. 1225 ; b) Kobayashi *et al.*, *Synth. Metals*, **1997**.
[29] Rovira C. et coll., *Adv. Mat.*, **2000**, 12, p. 54.
[30] Misaki Y., Higuchi N., Fujiwara H., Yamabe T., Mori T., Mori H., Tanaka S., *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 1222.
[31] a) Binet L., thèse, Montpellier (France), **1997** ; b) Legros J.P., Dahan F., Binet L., Fabre J.M., *Synth. Metals*, **1999**, 102, p. 1632.
[32] Mori T., Inokuchi H., *Solid. State. Commun.*, **1987**, 64, p. 335.
[33] Kurmoo M., Graham AW., Day P., Coles S.J., Hursthouse M.B., Caufield J.L., Singleton J., Pratt F.L., Hayes W., Ducasse L., Guionneau P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1995**, 117, p. 12209.
[34] Mori T., Misaki Y., Fujiwara H., Yamabe T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, p. 2685 et références citées.
[35] Yamada J.I., Mishima S., Anzai H., Tamura M., Nishio Y., Kajita R., Sato T., Nishikawa H., Ikemoto I., Kikuchi K., *Chem. Commun.*, **1996**, p. 2517.

Séparation de fragments d'ADN : approche par des techniques chromatographiques hors équilibre

Yves Claude Guillaume¹ maître de conférences-HDR, Éric Peyrin² maître de conférences-HDR,
Christiane Guinchard³ professeur

Summary : *DNA fragment separation by non equilibrium chromatographic procedures*

Slalom chromatography (SC) and hydrodynamic chromatography (HDC) are the only chromatographic procedures for the separation of polymers which are based on a non equilibrium principle. This paper describes the retention of circular and linear double stranded DNA molecules with this chromatographic mode. A new mathematical model and an interconnection between the SC and HDC mechanisms are also presented. This concept of non equilibrium chromatography can provide novel and promising basis in the area of the macromolecule separation science.

Mots clés : *Chromatographie, ADN, slalom, hydrodynamique, reptation.*

Key-words : *Chromatography, DNA, slalom, hydrodynamic, reptation.*

Steven Spielberg, dans son film culte E.T. paru en 1982, présente à un moment donné son héros extraterrestre étendu sur une table d'opération. Un scientifique apparaît alors dans le local où il se trouve et s'écrie : « *Il a de l'ADN* ». Ainsi, cette molécule est présentée comme nécessaire chez tous les êtres vivants quelle que soit leur planète d'origine. A l'instar de l'âme pour le christianisme, l'ADN a acquis un statut culturel qui doit permettre à l'homme la résolution de ses problèmes existentiels. La macromolécule d'ADN contenue dans les chromosomes encore

appelée génome a d'ailleurs été dans les années 1990 dénommée la bible, le livre de l'homme et le Saint-Graal, conférant à cette structure moléculaire l'idée d'un texte sacré capable d'expliquer les grands mystères de la vie. Le président des États-Unis d'Amérique Bill Clinton ne déclarait-il pas le 29 février dernier : « *Dans deux mois, j'aurai une annonce qui sera l'un des plus grands honneurs de ma vie. Nous annoncerons que le génome humain a été complètement séquencé* ».

L'étude des méthodes permettant l'analyse du génome de divers systèmes biologiques est donc en plein essor. C'est en 1995 que la première séquence complète du génome d'un organisme vivant, celle de la bactérie *Haemophilus Influenzae*, a été déterminée. L'électrophorèse est la principale technique qui permet de séparer des fragments d'ADN. L'électrophorèse sur gel d'agarose sert par exemple à séparer les fragments de chromosomes coupés par des enzymes de restriction. L'électrophorèse capillaire s'est également révélée être une méthode de choix. Elle permet une étude dans des conditions douces,

proches des conditions biologiques offrant une rapidité d'analyse et des résolutions efficaces. C'est une technique séparative basée sur la différence de vitesse de migration de fragments d'ADN sous l'action d'un champ électrique. L'utilisation de capillaires de faibles diamètres internes ($\leq 10 \mu\text{m}$) a permis l'utilisation de champs électriques élevés ($\leq 1\,000 \text{ V/cm}$). La technique s'est alors miniaturisée et possède un fort pouvoir résolutif. L'utilisation de l'électrophorèse en champ pulsé a permis des séparations jusqu'à des fragments de 40 000 paires de bases.

A côté de ces techniques séparatives électrophorétiques, celles chromatographiques sont également utilisées. Les modes les plus conventionnels sont basés sur la différence d'affinité des fragments d'ADN entre une phase fixe (phase stationnaire) et une phase mobile [1-8]. En chromatographie sur colonne, la phase stationnaire remplissant la colonne est un liquide imprégnant une gaine au contact d'une greffe. Dans le cas de la chromatographie d'échange d'ions, le mécanisme de

¹ Équipe de chimie thérapeutique, Laboratoire de chimie analytique, Faculté de médecine pharmacie, place Saint-Jacques, 25030 Besançon Cedex. Tél. : 03.81.66.55.46. Fax : 03.81.66.56.55. E-mail : yves.guillaume@univ-fcomte.fr

² Laboratoire de chimie analytique, Faculté de pharmacie, Domaine de La Merci, 38700 La Tronche Cedex. Tél. : 04.76.63.71.00 (poste 83-86). Fax : 04.76.51.86.67. E-mail : eric.peyrin@ujf-grenoble.fr

³ Équipe de chimie thérapeutique, Laboratoire de chimie analytique, Faculté de médecine pharmacie, place Saint-Jacques, 25030 Besançon Cedex. Tél. : 03.81.66.55.44 (26). Fax : 03.81.66.56.55. E-mail : christiane.guinchard@univ-fcomte.fr

fixation des fragments d'ADN est fonction des interactions électrostatiques entre les groupements phosphates des fragments d'ADN et les groupes cationiques de la phase stationnaire. Dans le cas de la technique chromatographique d'interaction hydrophobe, la rétention d'un fragment d'ADN est reliée à l'intensité des interactions hydrophobes qu'il établit avec la phase stationnaire. Enfin, en chromatographie de filtration sur gel, le critère de séparation des fragments d'ADN est leur taille. La séparation est fondée sur leur possibilité de pénétrer à l'intérieur des pores d'un gel constituant la phase stationnaire. Des processus chromatographiques alternatifs dénommés hors équilibre sont actuellement à l'étude. Ce sont principalement la chromatographie hydrodynamique et la chromatographie slalom utilisées pour la séparation de macromolécules biologiques flexibles comme l'ADN.

Après ces généralités, nous allons rappeler la structure de la... bible. Ensuite, nous détaillerons le mécanisme de séparation de fragments d'ADN obtenus par des enzymes de restriction par la chromatographie hors équilibre.

Structure et propriétés de l'acide désoxyribonucléique

Dans le langage courant, le terme génome concerne la macromolécule d'ADN contenue dans les chromosomes. Mais attention, il existe de l'ADN non chromosomique dans les plasmides des bactéries et dans les organites (mitochondries, chloroplastes...) des organismes eucaryotes. Le terme génome désigne aussi l'ensemble des gènes d'un organisme. La structure cristallographique de l'ADN (figure 1) a été élucidée par Watson et Crick [9]. Elle est composée de deux polynucléotides complémentaires appariés à la façon de deux bandes velcro. Dans une chaîne polynucléotidique, chaque nucléotide est lié par un groupement phosphate au sucre du nucléotide suivant. Les nucléotides contiennent tous un résidu désoxyribose, un groupement phosphate et une base. Ces bases sont au nombre de quatre : l'adénine (A), la cytosine (C), la guanine (G) et la thymine (T). Elles

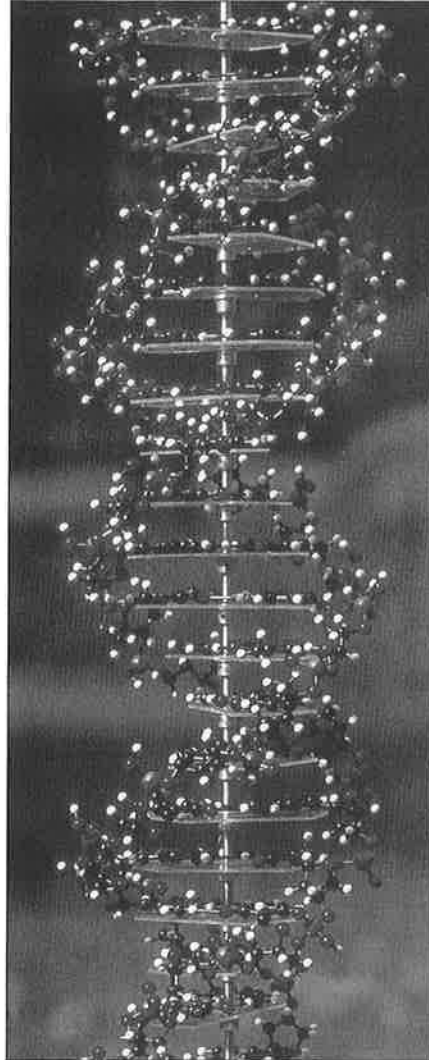


Figure 1 - Maquette de la double hélice d'ADN.

s'associent par paires A-T et G-C de manière à lier les deux brins polynucléotidiques par des liaisons hydrogène qui sont de faibles stabilités (figure 2). La double hélice est séparée en ses deux brins complémentaires lors d'opérations enzymatiques intervenant au cours de la réplication. Les brins séparés transitoirement servent alors de matrice pour la reconstruction de deux doubles hélices. Cette ouverture d'une molécule, qui chez l'homme fait plus d'un mètre de long au total dans un espace aussi exigu que celui d'une cellule d'une dizaine de micromètres de large, révèle bien le caractère flexible de la molécule d'ADN (figure 3). Dans le cas de l'ADN plasmidique qui est circulaire, sa structure est bien évidemment beaucoup plus rigide. Le diamètre de la double hélice est d'environ 20 Å, son pas de 34 Å. Un tour d'hélice contient environ 10 paires de nucléotides, la distance entre deux bases adja-

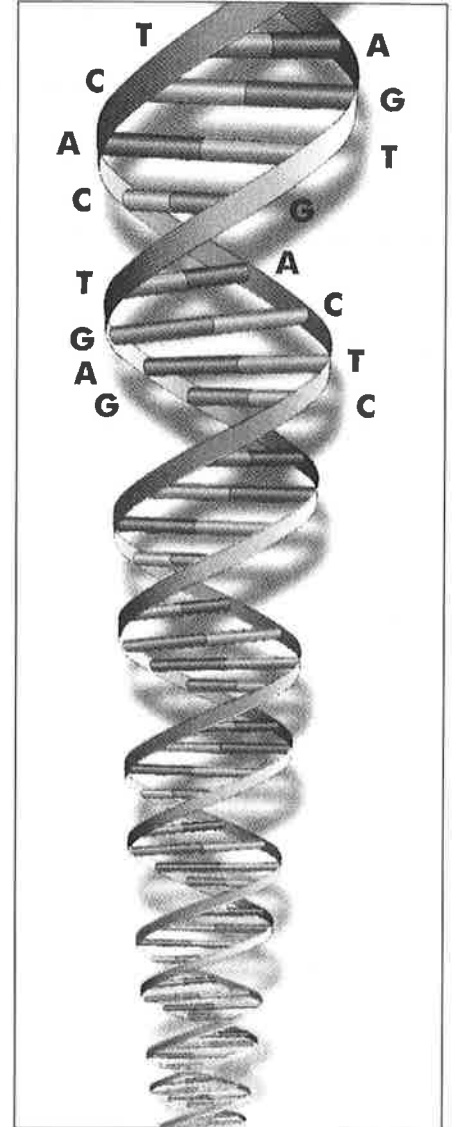


Figure 2 - Brins constituant la double hélice d'ADN : A = adénine, C = cytosine, T = thymine, G = guanine.

centes est donc de 3,4 Å. Les longueurs d'ADN sont généralement données en nombre de paires de bases.

Conformation de l'ADN en solution

Le modèle de chaîne gaussienne à longueur de chaîne persistence p est utilisé pour décrire la conformation de l'ADN en solution. L'ADN est représentée par N_k chaînons statistiques de longueur b où b , la longueur de Kuhn, est égale à deux fois la longueur de persistence de la molécule. La molécule d'ADN adopte une conformation de pelote statistique désordonnée. Sa longueur de contour est $L_c = b_0 N_0$ où N_0 est le nombre de bases et b_0 la dis-

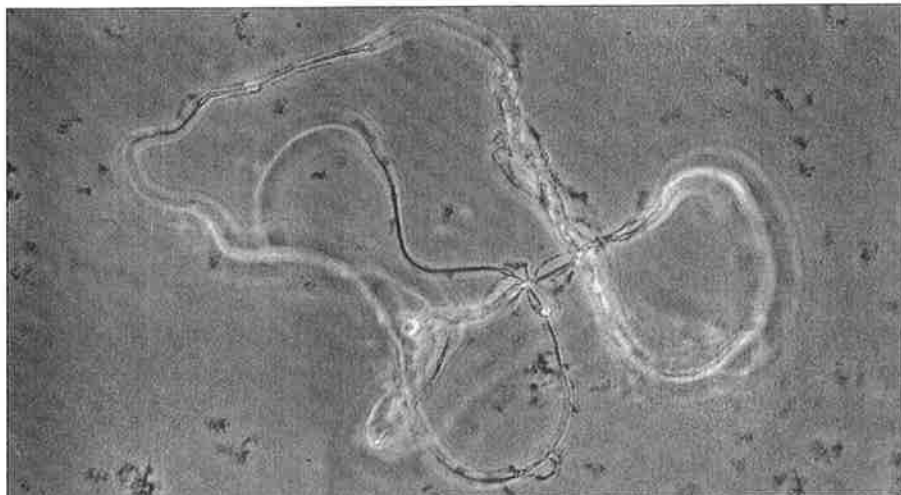


Figure 3 - Fragment d'ADN extrait d'une cellule humaine.

tance entre bases. En négligeant les interactions de volume exclus, son rayon de giration est donné par la relation

$$R_g^2 = \frac{1}{3} p L_c \left(1 - 3 \frac{p}{L_c} + 6 \frac{p^2}{L_c^2} - 6 \frac{p^3}{L_c^3} \left(1 - \exp\left(-\frac{L_c}{p}\right) \right) \right)$$

Si la longueur de contour est supérieure à la longueur de persistance ($L_c \gg p$), la conformation du polymère est décrite par une marche au hasard de pas b , la chaîne est gaussienne et $R_g = L_c^{1/2}$. Si par contre $L_c \ll p$, la conformation de la chaîne est une mesure de la distance de contour sur laquelle une corrélation d'orientation entre les unités de la chaîne existe encore ; elle est liée à l'énergie libre de déformation locale de la chaîne. Toutes ces considérations montrent que l'ADN, sous certaines conditions physico-chimiques bien déterminées, peut perdre sa conformation en pelote et adopter une conformation plus allongée. C'est cette variabilité de structure qui est le critère de séparation de fragments d'ADN par les techniques chromatographiques hors équilibre.

Modèles théoriques décrivant la chromatographie de l'ADN hors équilibre

Les techniques chromatographiques hors équilibre sont utilisées actuellement pour la séparation de fragments d'ADN dont la taille est comprise entre 5 kb et 10 kb [13-27].

Notre groupe a développé pour la première fois des modèles mathéma-

tiques novateurs permettant de mieux appréhender les mécanismes de rétention et de séparation [22, 26-27]. Dans ces modèles, la phase stationnaire remplissant la colonne est constituée de particules de silice de diamètres d_p formant un réseau de pores à trois dimensions. Le diamètre moyen des pores est r (figure 4). La progression des fragments d'ADN à l'intérieur de ce réseau dépendra bien sûr du diamètre moyen des pores, mais également du rayon de giration de la molécule d'ADN. Sous l'action d'un flux laminaire (phase mobile) relativement faible, et si le rayon de giration du fragment d'ADN est inférieur au diamètre moyen des pores du réseau, la molécule d'ADN peut maintenir sa conformation en pelote statistique.

Dans ce cas, la vitesse relative du fragment d'ADN à l'intérieur de la colonne est fonction du rapport R_g/r .

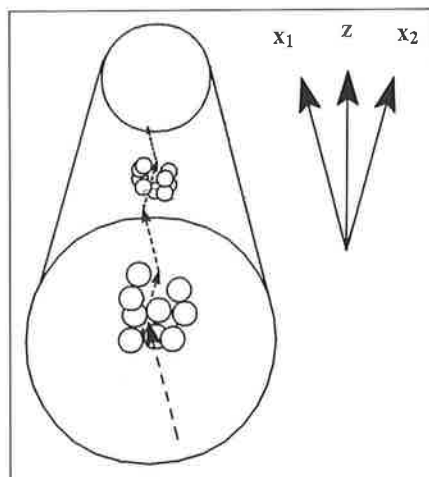


Figure 4 - Représentation de la progression d'un fragment d'ADN à travers le réseau de pores créé par les particules à l'intérieur de la colonne.

L'ordre d'éluion des fragments d'ADN en sortie de colonne est le même que celui obtenu par chromatographie de filtration sur gel. Les fragments d'ADN les plus gros (ceux ayant le rayon de giration le plus élevé) sortent en premier car ils sont exclus plus facilement des régions proches des particules où la vitesse du flux est la plus faible. Il a été montré que pour des fragments d'ADN pour lesquelles $R_g/r > 0,35$ aucune séparation n'apparaît car la différence de vitesse relative des différents fragments n'est pas suffisante.

Afin de visualiser ce mécanisme de séparation par chromatographie hydrodynamique (CHD), nous avons introduit un paramètre dénommé temps de rétention relatif (RRT) d'un fragment d'ADN. RRT peut être mesuré directement à partir du tracé chromatographique (chromatogramme) grâce au temps qui sépare le sommet du pic d'éluion du fragment d'ADN de son injection et au temps de rétention d'un composé non retenu.

La figure 5 montre la courbe de variation $\ln RRT$ fonction de $\ln N$, N étant la taille de trois fragments d'ADN plasmidiques circulaires notés P_3 , P_5 , P_{10} de taille respective 3 kb, 5 kb et 10 kb. Aux vitesses du flux les plus élevées (1,20 et 3,01 cm/min), les trois fragments ont une vitesse moyenne similaire et, par conséquent, des temps de rétention relatifs très voisins. La

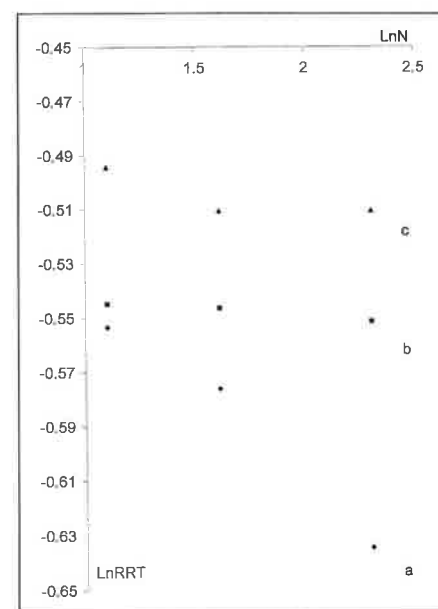


Figure 5 - Courbe $\ln RRT = f(N)$, N étant la taille d'un fragment d'ADN plasmidique (circulaire) pour trois vitesses de flux différentes : (a) 0,18 cm/min, (b) 1,20 cm/min, (c) 3,01 cm/min.

séparation de ces trois brins est donc dans ces conditions impossible. Lorsque la vitesse du flux laminaire décroît (0,18 cm/min), les trois ADN plasmidiques qui ont une structure en pelote statistique progressent à travers le réseau de pores avec des vitesses relatives différentes. Ils sont retenus en fonction de leur taille respective ; le fragment de taille 3 kb étant élué en dernier ($P_3 > P_5 > P_{10}$). Les trois fragments plasmidiques pour des débits de phase mobile très faibles ($\cong 0,3$ mL/min) sont donc théoriquement séparables, confirmant bien un mécanisme de séparation hydrodynamique.

Dans le cas où le rayon de giration du fragment d'ADN est nettement supérieur au diamètre moyen des pores du réseau, la molécule d'ADN progresse à l'intérieur du réseau de pores comme un serpent se faufile dans de hautes herbes. Ce concept de reptation a été initialement introduit par De Gennes [28] pour décrire le mouvement diffusif de chaînes de polymères dans un fondu, et a été développé plus amplement par Doi et Edwards [29-30].

Dans cette technique dénommée chromatographie slalom (CS), le fragment d'ADN s'oriente suivant la direction du flux laminaire. La chaîne d'ADN adopte une conformation de chaîne de blobs gaussienne ou un blob représente une partie de la chaîne contenue dans un pore. Les pores occupés par l'ADN forment donc un tube virtuel de longueur $L = Nr$ où N représente le nombre de pores occupés ; ce tube étant bien sûr orienté dans la direction du flux. Ce flux ne doit pas avoir un débit trop élevé, de façon à maintenir une conformation gaussienne de la chaîne. La vitesse v de la molécule d'ADN le long du flux est [27]

$$v = \gamma \frac{v_m}{N} + \gamma' v_m^3$$

γ et γ' sont des constantes et v_m la vitesse du flux. Cette équation montre bien que : (i) une augmentation de la vitesse du flux accroît la vitesse d'élu-tion encore appelée de reptation du fragment d'ADN, (ii) comme le serpent cheminant à travers de hautes herbes, plus sa taille augmente (N croît), plus sa vitesse de reptation diminue. Pour une vitesse de flux constante, la variation du temps de rétention relatif d'un

fragment d'ADN en fonction de son élongation e balance entre deux régimes [22, 26]. Si l'élongation e est inférieure à une valeur critique e_c ($e < e_c$),

$$RRT = \frac{1}{(1 - K \frac{e}{d_p})} \quad (\text{Eq. 1}) ; \text{ si non,}$$

$$RRT = \frac{\frac{d_p}{K'e}}{(\exp(K'' \frac{d_p}{e}) - 1)} \quad (\text{Eq. 2}) \text{ pour}$$

$e > e_c$. K , K' et K'' dépendent de la vitesse du flux et de l'arrangement structural des particules sphériques remplissant la colonne. Ils sont dénommés facteurs de changement directionnels [22, 26].

Conformément aux équations 1 et 2, un accroissement de l'élongation du fragment d'ADN augmente son temps de rétention (ou de reptation) relatif. Les mesures de ces temps, de divers fragments d'ADN linéaires en fonction de leur taille N , ont révélé un changement distinct de pente (figure 6). Ce changement apparaît à une valeur critique de la taille de fragment de l'ADN, N_c , de l'ordre de 30 kb [22, 26-27]. Pour des valeurs de N inférieures à N_c , le temps de rétention relatif d'un fragment d'ADN est directement proportionnel à sa taille. Plus précisément, $\ln RRT$ est proportionnel au logarithme de sa taille ($\ln RRT \propto \ln N$) [27]. Dans ce domaine donc, la séparation des frag-

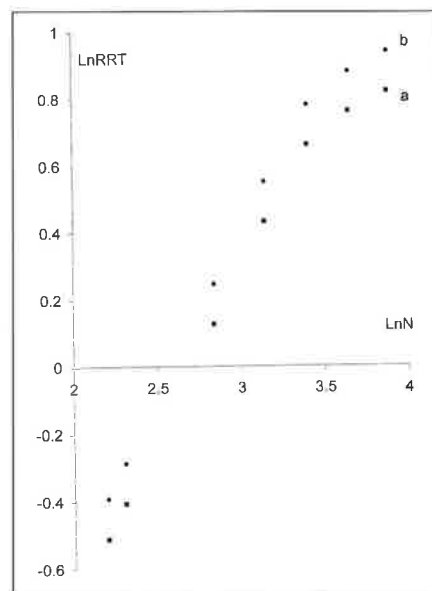


Figure 6 - Courbe $\ln RRT = f(N)$, N étant la taille d'un fragment d'ADN linéaire pour deux vitesses de flux différents : (a) 1,20 cm/min, (b) 3,01 cm/min.

ments d'ADN en fonction de leur taille est théoriquement possible.

Lorsque la vitesse du flux augmente, la molécule s'étire (e croît) et bien évidemment, à l'image du serpent, son temps de rétention relatif augmente (ég. 1 et 2) (figure 6). Il est important de noter que, dans ce domaine ($N < N_c$), une augmentation du débit peut théoriquement conduire à une amélioration de la séparation des fragments d'ADN et simultanément réduire le temps de l'analyse. Un exemple de la séparation de quatre fragments linéaires d'ADN est donné dans la figure 7 [26].

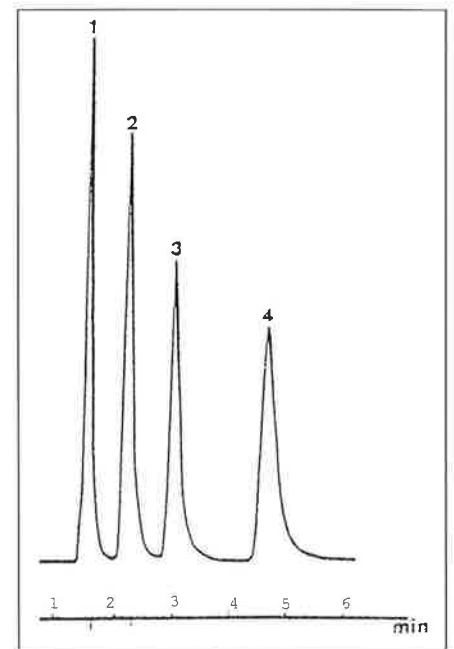


Figure 7 - Séparation de quatre fragments d'ADN par chromatographie slalom. Pics : (1) fragment de 1,50 kb, (2) fragment de 17,05 kb, (3) fragment de 29,95 kb, (4) fragment de 48,5 kb.

Au-delà de N_c ($N > N_c$), la pente de la courbe $\ln RRT$ fonction de $\ln N$ diminue et le début d'un domaine de saturation [27] apparaît pour lequel le temps de rétention relatif devient théoriquement indépendant de la taille du fragment d'ADN (figure 6). La figure 8 est la surface de réponse représentant la variation de $\ln RRT$ en fonction de la vitesse du flux, de la taille et de la nature du fragment d'ADN (circulaire ou linéaire) [27]. Deux régions peuvent être différenciées. La région située à gauche contenant tous les fragments d'ADN plasmidiques (circulaires) pour laquelle les variations du facteur de rétention relatif avec la vitesse du flux sont très faibles. Dans cette région, la séparation des fragments P_3 , P_5 , P_{10}

apparaît possible pour des vitesses très faibles (vitesse de flux $\cong 0,18$ cm/min) conformément à un mécanisme de séparation hydrodynamique (mode CHD).

Le facteur de retard $\delta = \frac{\partial \text{LnRRT}}{\partial v_m}$ est

très faible car les fragments d'ADN circulaires sont très peu flexibles. À droite de cette surface, correspondant à la deuxième région qui ne contient que des fragments d'ADN linéaires, une augmentation très forte du temps de rétention relatif d'un fragment est observé (figure 8).

En accord avec notre modèle, les formes linéaires d'ADN qui ont une structure très flexible peuvent être séparées via un mode de séparation slalom (mode CS). Dans cette deuxième région, les valeurs δ des facteurs de retard sont beaucoup plus élevées, toujours à cause de la flexibilité importante des fragments d'ADN linéaires par rapport aux fragments circulaires. Dans cette région également, les valeurs de δ les plus faibles sont obtenues dans le domaine de saturation car les fragments d'ADN linéaires ont une élongation maximale. Le milieu de cette surface (fragment d'ADN L₉, figure 8) correspond à la transition modale CHD \leftrightarrow CS. Ainsi, les mécanismes de chromatographie hydrodynamique et de chromatographie slalom sont interconnectés et forment un mode de séparation global basé sur un principe hors équilibre (contrairement aux autres techniques chromatographiques) appelé chromatographie hors équilibre ou CHE.

Conclusion

Il apparaît, dans le cadre de ces travaux conduits par notre groupe, que les méthodes chromatographiques hors équilibre peuvent être utilisées avec succès pour la séparation de macromolécules biologiques comme l'ADN. Le temps de rétention relatif d'un fragment d'ADN (RRT) a été modélisé via des équations le reliant à divers facteurs, notamment géométriques, comme la taille du réseau de pores de la colonne. La limitation actuelle de cette techni-

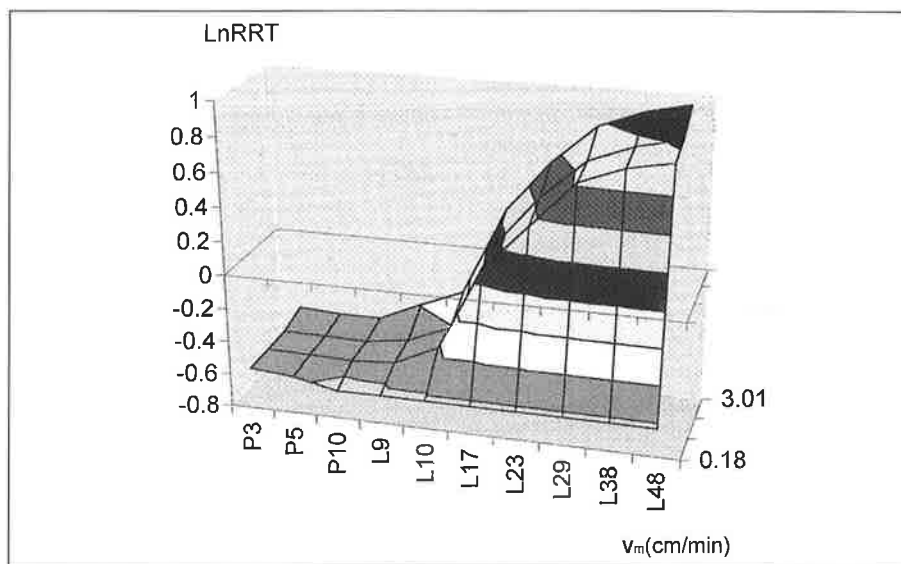


Figure 8 - Surface de réponse $\text{LnRRT} = f(v_m, X)$; v_m représente la vitesse du flux laminaire et X est assimilé à la taille et à la nature du fragment d'ADN (circulaire ou linéaire)

que pour la séparation de fragments d'ADN de taille comprises entre 3 kb et 50 kb est justement due à la taille des particules sphériques remplissant la colonne. Une diminution du diamètre de ces particules devrait améliorer le pouvoir de résolution. De nombreuses applications de ces techniques sont envisagées dans notre laboratoire, notamment dans le cadre de la séparation et du mécanisme rhéologique de polymères synthétiques.

Remerciements

Les auteurs remercient très chaleureusement Mireille Thomassin pour son aide dans la réalisation de cet article.

Références

- [1] Grushka E., Colin H., Guiochon G., *J. Chromatogr.*, **1982**, 248, p. 1789.
- [2] Boehm R.E., Martire D.E., Armstrong D.W., *Anal. Chem.*, **1988**, 60, p. 522.
- [3] Maa Y.F., Lin S.C., Horvath C., Yang U.C., Crothers D.M., *J. Chromatogr.*, **1998**, 508, p. 61.
- [4] Cole L.A., Dorsey J.G., Dill K.A., *Anal. Chem.*, **1992**, 64, p. 1324.
- [5] Hardacher D., Vailaya A., Horvath C., *Proc. Natl. Acad. Sci., États-Unis*, **1996**, 93, p. 377.
- [6] Wirth M.J., Fairbank R.W., Fatumbi H.O., *Science*, **1997**, 275, p. 44.
- [7] Zarzycki P.K., Lamparczyk H., *Chromatographia*, **1998**, 48, p. 377.
- [8] Peyrin E., Guillaume Y.C., Guinchart C., *Biophys. J.*, **1999**, 77, p. 1206.
- [9] Watson J.D., Crick F.H.C., *Nature*, **1953**, 171, p. 737.
- [10] Kratky O., Porod O., *Rec. Trav. Chim., Pays Bas*, **1949**, 68, p. 1106.
- [11] Benoit H., Doty P., *J. of Physical Chemistry*, **1953**, 57, p. 958.
- [12] Manning G.S., *J. of Physical Chemistry*, **1969**, 51, p. 924.
- [13] Dimarzio E.A., Guttman C.M., *Macromolecules*, **1970**, 2, p. 131.
- [14] Small H.J., *J. Colloid. Interface Sci.*, **1974**, 48, p. 147.
- [15] Hoagland D.A., Prud'homme R.K., **1989**, 22, p. 775.
- [16] Stegeman G., Kraak J.C., Poppe H., *J. Chromatogr. A*, **1981**, 550, p. 721.
- [17] Stegeman G., Kraak J.C., Poppe H., Tijssen R., *J. Chromatogr. A.*, **1993**, 657, p. 283.
- [18] Venema E., Kraak J.C., Poppe H., Tijssen R., *J. Chromatogr. A.*, **1996**, 740, p. 159.
- [19] Hirabayashi J., Kasai K.I., in *Molecular Interactions in Bioseparations*, T.T. Ngo, Ed., Plenum Press, New York, **1993**, chap. 5, p. 69.
- [20] Hirabayashi J., Ito N., Noguchi K., Kasai K.I., *Biochemistry*, **1990**, 29, p. 9515.
- [21] Boyes E., Walker D.G., McGeer P.L., *Anal. Biochem.*, **1988**, 170, p. 127.
- [22] Peyrin E., Guillaume Y.C., Villet A., Favier A., *Anal. Chem.*, **2000**, 72, p. 853.
- [23] Kasai K.I., *J. Chromatogr.*, **1993**, 618, p. 203.
- [24] Peyrin E., Guillaume Y.C., Grosset C., Ravel A., Villet A., Garrel C., Alary J., Favier A., *J. Chromatogr. A*, in press.
- [25] Viovy J.L., Duke T., *Electrophoresis*, **1993**, 14, p. 322.
- [26] Guillaume Y.C., Peyrin E., Thomassin M., Grosset C., Villet A., Robert J.F., Guinchart C., *Anal. Chem.*, in press.
- [27] Guillaume Y.C., Peyrin E., Thomassin M., Ravel A., Grosset C., Robert J.F., Guinchart C., *Anal. Chem.*, in press.

Les analystes dans la tourmente de l'Erika

Jean-Charles Gérard* journaliste

Une dizaine de laboratoires de recherche ont effectué des analyses dans le cadre de l'Erika. Pris en étau entre le pouvoir et la demande « sociale », les analystes ont rarement joué un rôle aussi central dans une catastrophe et soulevé autant de polémiques.

« C'est une bataille de chimistes qui n'intéresse personne ! » lancent des parlementaires à l'Assemblée nationale du 15 mars 2000. Ce jour-là, une dizaine de chercheurs s'entourent d'un luxe de détails et de dossiers pour se prononcer sur la toxicité du pétrole de l'Erika. Ce jour là, comme depuis trois mois, les analystes sont englués dans la marée noire. Ils n'osent plus rien dire « car tous nos propos sont sujets à polémique » avance Daniel Ballerini, responsable du département d'analyse à l'IFP.

Rarement, en effet, des experts auront soulevé autant de polémiques. Polémique sur la nature du pétrole : est-ce bien du fioul n° 2 ? ; polémique sur sa nature cancérigène : existe-t-il des risques sanitaires, marins et humains ? ; polémique sur la véracité des analyses : pourquoi y a-t-il autant de différences entre les mesures ? ; polémique sur l'indépendance des experts scientifiques ; peut-on être juge quand on est financé par l'accusé ?

Rarement, également, les analystes n'auront joué un rôle central dans une catastrophe ; les ministères les mandotent pour réaliser des rapports ; les professionnels et communes les demandent pour tenter des actions en justice ; les assureurs s'en servent d'experts ; les bénévoles les abreuvent de remarques et questions ; et les médias les assaillent, les attaquent, les fustigent... Le LPTC (Laboratoire de physico-toxicochimie des systèmes naturels) de Bordeaux est ainsi intervenu auprès d'associations de bénévoles, de palu-

diers, de ministères, du Fipol (Fond International d'Indemnisation des Pollutions par hydrocarbures), « tout en étant traîné dans la boue par les médias » se navre Philippe Garrigues son directeur.

« Le fioul n° 2 est un produit classé cancérigène par la législation »

Une dizaine de laboratoires ont ainsi effectué des analyses : l'IFP, IFREMER, INERIS, LASEM, LPTC, MNHN, TotalFina et les laboratoires privés Analytika, Cereco, et Quad-Lab (voir encadré). Il faut ajouter le CEDRE (Centre de Documentation de Recherche et d'Expérimentation sur les Pollutions Accidentelles des Eaux), le Centre Anti-Poison de Rennes et l'AFSSA (Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments) qui n'ont pas réalisé d'analyses chimiques mais s'en sont servi pour évaluer les risques sanitaires et environnementaux...

Les analyses ont tout d'abord consisté à déterminer la composition chimique du fioul de l'Erika qui contient des composés volatils (benzène, toluène, xylène), des composés soufrés (thiophène...), et aromatiques lourds, particulièrement toxiques.

Parmi les composés aromatiques lourds, les fameux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont les 16 de la liste EPA (Environmental Protection Agency) qui servent de normes pour évaluer la toxicité d'un produit. Le plus nocif est le benzo (a)

pyrène classé dangereux pour la reproduction (altération de la fécondité et risque pendant la grossesse) par l'Union européenne.

D'autres HAP (benzo (a) anthracène, dibenzo (a,h) anthracène, benzo (k) fluorethène...) sont eux aussi cancérigènes. Ils sont absorbés au niveau des poumons, des voies digestives et cutanées. Certains métabolites de ces HAP se fixent sur les organes internes où ils se lient à l'ADN. « Le poumon est la première localisation des cancers dus aux HAP, les cancers cutanés devenant plus rares grâce aux progrès de l'hygiène individuelle » rappelle André Cicolella dans le rapport INERIS concernant les risques sanitaires.

Des effets moins nocifs mais aigus (irritations oculaires et cutanées, maux de tête) sont causés par les composés aromatiques légers (vapeurs d'anthracène, de naphthalène) et les produits soufrés. Une étude qui a porté sur 282 japonais ayant participé aux opérations de dépollution de la marée noire du Nakhodia en 1997 met en évidence des maux de tête et des symptômes irritatifs affectant les yeux (21 % des hommes et 36 % des femmes), gorge (13 % et 21 %) et peau (6 % et 17 %). Pour l'Erika, de nombreux bénévoles ont eu de tels troubles.

Le fioul de l'Erika est donc dangereux. « C'est un sale produit qui contient 20 000 ppm d'HAP » lance Jean Oudot du MNHN. « Je ne voudrais pas vivre à côté de la centrale thermique italienne qui a acheté le produit » continue Hélène Budzinski du LPTC.

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

Encadré - Les principaux laboratoires impliqués dans l'Erika

Dix laboratoires ont effectué des analyses chimiques du pétrole de l'Erika :

- **Analytika** est le premier laboratoire à avoir sonné le signal d'alerte sur la nature cancérigène du pétrole. Ce petit laboratoire privé de Cuers (près de Toulon) est à l'origine d'un grand nombre de polémiques. Il n'a cependant pas effectué d'analyses quantitatives de HAP, et on ne connaît pas avec précision le protocole expérimental employé. Directeur scientifique et gérant : Bernard Tailliez.
- **L'IFP (Institut Français du Pétrole)**, Rueil-Malmaison, a informé les pouvoirs publics sur les constituants du fioul de l'Erika et fut mandaté par Totalfina pour réaliser des analyses. Directeur du département d'analyse : Daniel Ballerini.
- **L'IFREMER (Institut Français de Recherche et Exploitation de la Mer)**, Nantes, a procédé à l'analyse du pétrole, sédiments, coquillages, poissons sur tout le littoral atlantique (90 stations). Chercheur et responsable des analyses du fioul de l'Erika : Jacek Tronczynski.
- **L'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques)**, Verneuil-en-Halatte, a évalué les risques sanitaires et environnementaux. Directeur de l'unité de chimie de l'environnement : Dominique Jullien et directeur de l'unité d'évaluation des risques sanitaires : André Cicolella.
- **Le LASEM (Laboratoire d'Analyse de la Marine Militaire)**, Brest, avait un rôle de surveillance du littoral, et, pour cela, a effectué des dizaines de prélèvements et d'analyses. Chef du LASEM : Pierre Martin.
- **Le LPTC (Laboratoire de Physico-Toxicochimie des Systèmes Naturels)**, Bordeaux, a entre autres identifié la présence d'hydrocarbures dans des sédiments marins et mis en place une norme sur la concentration maximale admise dans les coquillages... Philippe Garrigues est son directeur, Jean-François Narbonne est professeur à l'université de Bordeaux I et Hélène Budzinski fut la responsable des analyses.
- **le MNHN (Muséum National d'Histoire Naturelle)**, Paris, a évalué la biodégradabilité du pétrole. Directeur du Laboratoire de cryptogamie : Jean Oudot.
- **Le CERT de TotalFina (Centre Européen de Recherche et Technique)**, Harfleur, a effectué des analyses chimiques et physiques pour se défendre, en particulier, contre les attaques lancées par Analytika. Responsable du laboratoire de spectrométrie de masse : Pascal Manuelli.
- **Quad-Lab et Cereco** ont analysé les 16 HAP pour le compte de *Paris Match*. Directeur scientifique de Quad-Lab : Jean-Michel Charré.

Néanmoins, pour les bénévoles qui ont nettoyé les plages de l'Atlantique cet hiver, « il y avait bien danger, mais pas risque » explique Jean-François Narbonne, professeur de toxicologie au LPTC. Tout est question de dose. « Dans le cas extrême où les bénévoles auraient ramassé du pétrole les mains nues pendant cinq jours, les risques de cancer sont négligeables » rassure André Cicolella à l'INERIS. « Les bénévoles n'ont donc aucun risque de

contracter le cancer » continue-t-il. « Il est certainement plus risqué d'être pompiste que de ramasser du fioul lourd pendant une semaine » enfonce-t-il. Et il est beaucoup plus dangereux de respirer chaque jour du bitume comme les ouvriers qui refont chaque jour les routes de France.

Si la polémique lancée par Analytika révéla au public la nature cancérigène de certains constituants, il est absurde qu'elle est prise une telle ampleur. « Le

fioul de l'Erika comme tout fioul n° 2 est un produit identifié, classé cancérigène par la législation depuis des années » précise Michel Fontaine, de la direction Sécurité Environnement de Totalfina. En effet, dès qu'un produit pétrolier contient plus de 0,1 % de produits craqués (LCO, Slurry), il est considéré comme cancérigène.

Or, bizarrement, jusqu'en avril, on voit paraître dans la presse des articles révélant la nature cancérigène du pétrole de l'Erika !!!, alors que le fioul n° 2 est par constitution un produit cancérigène !!!

Il n'existe pas de protocole expérimental normalisé pour mesurer les HAP

Des dizaines de laboratoires de recherche vont donc analyser des HAP pour montrer que le fioul de l'Erika est un produit dangereux mais sans risque. Comble de malchance, les mesures des HAP se révèlent parfois franchement disparates. Des différences d'un facteur 37 sont ainsi apparus pour l'indo (1,2,3-c, d) pyrène, entre les analyses de l'IFP et des autres laboratoires !!! (voir tableau I).

Le lieu de prélèvement est la première source de différences. Les échantillons ayant voyagé longtemps (plages, rochers...) possèdent moins de composés volatils (naphthalène, anthracène, phénanthrène...) que ceux provenant du lieu d'origine (raffinerie de Dunkerque) (voir tableau I). « Le LPTC qui a travaillé sur de nombreux échantillons et utilisé la même technologie et la même méthodologie obtient ainsi des résultats différents » constate Marie-Florence Grenier, directrice du Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison.

De plus, il n'existe pas de protocole expérimental normalisé pour mesurer les HAP, ni à l'échelle mondiale, ni à l'échelle européenne. Chaque laboratoire développe sa propre méthode pour analyser de tels produits.

La plupart des laboratoires ont ainsi utilisé la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM). Cette technique est la plus adaptée pour analyser un mélange complexe d'hydrocarbures. La CPG sépare un grand nombre de composés et

la SM est extrêmement sensible et sélective.

Seuls deux laboratoires ont utilisé une autre technique : le MNHN préférant la chromatographie en phase gazeuse capillaire couplée à une détection par ionisation de flamme (GC/FID) ; et l'IFP, la chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC). Le choix du Muséum s'explique par le fait que Jean Oudot n'a pas séparé chaque constituant mais recherché une valeur globale des HAP. Quand à l'IFP, « les HAP ne sont pas à l'état de traces dans les fiouls lourds ; l'HPLC est certes moins sensible que la CPG/MS mais suffit pour de telles analyses » explique Daniel Ballerini.

D'autres variations sont dues au taux d'eau des échantillons (des variations de 15 % sont ainsi possibles si l'on sèche ou non les échantillons avant de les

analyser) et à la méthode de quantification (l'étalonnage de l'instrument pouvant être interne ou externe) et aux produits de dilution utilisés (dichlorométhane, pentane, tétrachlorure de carbone...).

L'expérience des laboratoires dans ce domaine est aussi une source de différences. L'IFP, le LPTC, Totalfina analysent tous les jours des hydrocarbures, l'INERIS, le LASEM ou Quad-Lab beaucoup moins. Pour Hélène Budzinski du LPTC, « l'étape de purification est ainsi importante pour éviter des problèmes d'interférence. Cela évite que les alphasènes bouchent la colonne et perturbent les mesures ». Les analystes s'accordent néanmoins à dire qu'il suffit d'être un bon expérimentateur sur un instrument performant pour analyser les HAP (car on ne mesure pas des traces). Totalfina n'a

d'ailleurs pas effectué d'étapes de purification pour analyser les HAP.

La profession définit un fioul n° 2 par des mesures physiques et non des analyses chimiques

Quoi qu'il en soit, concernant l'Erika, quelles que soient la provenance des échantillons, les mesures effectuées et les techniques utilisées, les analyses montrent bien qu'il s'agit du même pétrole. Si Analytika a longtemps cherché à prouver que le fioul retrouvé sur les plages n'était pas celui de la raffinerie de Dunkerque, la quasi-totalité des laboratoires constate le contraire : la signature du produit est en effet identique.

De surcroît, Analytika avance des arguments inadaptes (mesures chi-

Tableau I - Tableau comparatif des analyses HAP de la liste EPA pour les laboratoires ayant bien voulu nous faire connaître le protocole expérimental et les mesures.

LABORATOIRES	IFREMER	IFP	INERIS	LPTC	TOTALFINA	QUAD-LAB	CEDRE/LASEM
PRELEVEMENT	Plage	Raffinerie de Donges	Plages	Raffinerie de Donges et Plages	Raffinerie de Donges	En mer, à la vertical de l'épave	En mer
PROTOCOLE EXPERIMENTAL							
- technique utilisée	GC/MS	HPLC	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS	GC/MS
- méthode d'extraction (solvant utilisé)	Non	Détecteur fluorescent	Chlorure de méthylène	Mise en solution Pentane	Chlorure de méthylène	Di-chloro méthane	Tetra chlorure de carbone
- quantification des espèces (étalonnage interne ou externe)	Interne		Externe	Interne	Interne	Externe	Externe
HAP de la liste EPA							
Naphtalène	512	473	21<x<96	ND	534	30,6	892
Acénaphthylène		ND	5	ND	1	ND	117
Anthracène	106	89	27<x<29	31,7<x<102,7	94	14	0
Phénanthrène	590	520	136<x<169	182<x<598	535	147	564
Fluoranthène	46	344	11<x<12	16,6<x<42,4	49	37	0
Pyrène	259	124	91<x<115	112<x<247	279	179,5	194
Benzo(a)anthracène	190	26	72<x<105	101<x<201	298	164,4	43
Chrysène	332	406	159<x<231	210<x<357	508	418,3	387
Benzo(b)fluoranthène	85	<2	22<x<31	31<x<66	39	ND	11
Benzo(k)fluoranthène	106	48		31<x<66	19	143	37
Benzo(a)pyrène	25	273	36<x<70	101<x<201,9	153	108	41
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	27	379	10<x<18	8,9<x<14,5	11	25,3	405
Dibenzo(a,h)pérylène	47	<1	12<x<18	9,6<x<29,3	21	28,6	0
Benzo(g,h,i)pérylène		65	17<x<20	20<x<37	42	42,3	88
Total HAP de la liste EPA	2325	2894	747<x<904	855<x<1963	2583	1338	2390

ND : Non Déterminé.

miques...) pour prouver que le fioul de l'Erika est un déchet industriel spécial (DIS).

Or, on ne définit pas un fioul n° 2 par des mesures chimiques mais en effectuant des analyses physiques : on mesure la distillation qui doit être inférieure à 65 % à 250 °C, la viscosité qui doit être supérieure à 110 centistokes à 50 °C, la teneur en soufre inférieure à 4 %, la teneur en eau inférieure ou égale à 1,5 % et le point éclair supérieur ou égal à 70 °C.

Or, la société de contrôle ITS Caleb Brett France a effectué ces analyses avant l'embarcation du produit et validé qu'il s'agissait bien d'un fioul n° 2. Par la suite, l'IFP a confirmé les mesures Caleb Brett en analysant une nouvelle fois le fioul (janvier 2000).

On peut cependant déplorer qu'aucun laboratoire moins lié au milieu pétrolier n'ait effectué ces analyses physiques. Les différents laboratoires publics rétorquent qu'ils n'ont pas à mettre en doute la bonne foi de Totalfina et de l'IFP. Est-ce suffisant ?

Les critères de définition du fioul n°2 sont, de plus, critiquables, car ils ne sont pas basés sur des dosages d'espèces chimiques, mais sur les besoins des clients. On peut tout y trouver, du moment que le produit final entre dans des critères physiques précis.

La différence entre un DIS et un fioul n° 2 dans une raffinerie est d'ailleurs une affaire de spécialistes.

Lors du nettoyage d'un fond de bac de stockage, on obtient un produit insoluble, donc non valorisable : c'est le DIS.

Le fioul lourd est lui un produit soluble obtenu en mélangeant un fluxant avec un résidu ultime de distillation, provenant soit d'une distillation sous vide, soit du craquage thermique du résidu sous vide.

Pour l'Erika, le fioul est composé de « 90 % d'un résidu lourd de distil-

lation et 10 % de coupe pétrolière légère » explique Jean Oudot dans son rapport *Biodégradabilité du fioul de l'Erika*.

L'idée de l'expert indépendant est un rêve

De ces trois causes de polémiques - nature du fioul, toxicité du produit et disparité des analyses - en est née une quatrième : l'indépendance des laboratoires publics. Avec le pavé lancé par Analytika, tous les regards se portèrent sur le CEDRE, le LPTC, et l'IFP... Pour le public et les médias, ces laboratoires avaient sciemment caché la vérité. Ils étaient vendus à Totalfina, ayant tous des programmes de recherche avec le pétrolier.

Mais, n'est-il pas normal de travailler avec des groupes pétroliers quand on s'intéresse au pétrole ? « *Les chercheurs obtiennent de l'argent du privé quand l'industrie s'intéresse à leur travail* » explique Claude Gilbert, responsable du programme « *Risques collectifs et situation de crise* » du CNRS. L'idée de l'expert indépendant est d'ailleurs un rêve. Surtout « *en France où l'on demande à l'expert de faire financer ses voyages par un industriel* » lance Jean-François Narbonne du LPTC.

Comment donc gérer cette dépendance ? Faut-il demander à des laboratoires qui ne travaillent pas sur les hydrocarbures d'en analyser ? Faut-il comme aux États-Unis payer royalement un chercheur de haut niveau pour assurer son indépendance ?

On s'oriente en France vers la création d'une agence de l'environnement qui aurait un rôle de prévention lors de catastrophes. Pour l'Erika, le système d'alerte n'a en effet pas fonctionné car les pouvoirs publics ont tardé à prendre des décisions et aucun organisme de recherche n'est intervenu de son propre chef. Les laboratoires ont attendu d'être

mandaté par le gouvernement, les ministères et les départements pour réaliser des analyses. Analyses qui sont d'ailleurs longtemps restées confidentielles. « *Nos rapports ont été commandités par notre ministère de tutelle qui décide ou non de les rendre publics* » explique Ballerini de l'IFP.

Or, pour Jean-François Narbonne, « *on ne peut pas demander aux pouvoirs publics d'agir rapidement. Les décisionnaires ne veulent pas de données car ils ne veulent pas prendre des décisions* ». De surcroît, « *les experts sont des oiseaux de mauvaises augures* » dit Pierre Lascombes, directeur du groupe d'analyse des politiques publiques au CNRS. Ils ont tendance à complexifier le problème et à rechercher une rigueur scientifique.

Seuls la société et les médias veulent des explications simples et limpides. En clair, des réponses qu'ils comprennent. Or, pour cela, les journalistes s'imposent aux experts ; ils les harcèlent de questions, veulent tout savoir, qu'on leur explique tout, alors que les experts ne connaissent bien souvent qu'une partie infime du problème. « *L'analyste qui a mesuré les constituants du fioul n° 2 n'a aucune compétence pour évaluer les risques sanitaires* » explique Hélène Budzinski du LPTC. Mais le journaliste ne veut rien entendre, il veut tout raconter. « *Parfois même des histoires contradictoires à trois jours d'intervalle dans le même journal (Ouest France)* » constate Philippe Garrigues.

« *Ce sont les jeux de la ville* » explique Claude Gilbert. Les experts sont pris en étau entre le pouvoir qui tarde à prendre des décisions et la société qui veut des coupables. La création d'un organisme qui assurerait une veille environnementale et jouerait un rôle tampon entre le pouvoir et la demande « *sociétale* » semble donc une solution séduisante pour prévenir des catastrophes nationales. Est-ce un rêve d'analystes tourmentés ?

SANOFI-SYNTHELABO

www.sanofi-synthelabo.fr

La chimie au lycée : le nouveau programme de la classe de 1^{re} scientifique

Dominique Davous*, Marie-Claude Feore*, Laure Fort*, Robert Gleize*, Thierry Levêque*, Marie-Blanche Mauhourat*, Thérèse Zobiri*, Ludovic Jullien**

Summary : *Chemistry at the French " Lycee " : a new syllabus for the 6th science forms*

A reform of the French upper forms syllabus is being carried out. At the start of the autumn term 2000 the new syllabuses were implemented for the fifth forms. The syllabus for the sixth formers were published in the Ministry of Education Bulletin of August 31st 2000. This article written by the authors of the chemistry syllabuses gives the main lines of the contents including the project for the upper 6th science forms. It places the chemistry syllabuses of French " Lycees " in a European setting.

Mots clés : *Chimie, programmes, enseignement secondaire, Europe.*

Key-words : *Chemistry, syllabus, secondary school, Europe.*

Les programmes actuellement en vigueur au lycée ont été mis en place à partir de 1992. L'esprit en a été présenté par le président du Groupe Technique Disciplinaire (GTD), Jean-Michel Lefour dans un article publié dans *L'Actualité Chimique* en juillet-août 1994. En 1998, ces programmes ont donné lieu à des aménagements décidés par le ministère (BO n° 12 du 29 octobre 1998, hors série).

Depuis février 1999, un GTD commun physique et chimie, sous la prési-

dence de Jacques Treiner, a pour mission une nouvelle réforme des programmes du lycée. Les programmes de chimie et de physique de la classe de seconde ont été publiés au BO n° 6 du 12 août 1999, hors série. Ils sont mis en application à la rentrée 2000. Les programmes de chimie et de physique de la classe de première S ont été votés au CSE (Conseil Supérieur de l'Enseignement) le 11 juillet 2000 et sont publiés au BO n° 7 du 31 août 2000, hors série. Les programmes de la classe de terminale S de l'enseignement commun et de l'enseignement de spécialité sont en cours d'élaboration.

Pour avoir des informations, il est possible de consulter les serveurs de la SFC (<http://www.sfc.fr>), de la SFP (<http://sfp.in2p3.fr/SFP>), et du CNDP (<http://www.cndp.fr/lycee>).

La conception des programmes pour l'enseignement de la chimie, dans les filières scientifiques au lycée, prend appui sur :

- une analyse des programmes mis en œuvre en 1992,
- les conclusions du colloque organisé le 1^{er} avril 1998 à Bordeaux : « Quels savoirs enseigner dans les lycées ? », bilan de la consultation nationale,

- de nombreuses consultations avec des universitaires,

- un travail d'analyse des programmes étrangers,

- un examen des difficultés rencontrées par les élèves : notion de quantité de matière (la mole), traitement quantitatif de la réaction chimique et équivalence lors des dosages, aspects thermodynamiques des réactions : chaleurs de réaction, énergies de liaison, réactions naturelles et non naturelles (piles *versus* électrolyseurs),

- une analyse des problèmes rencontrés par les enseignants : grande hétérogénéité des classes, accès insuffisant aux stages de formation continue, contraintes au sein des établissements (limitation par les locaux (salles de TP), les conditions de sécurité, le nombre des personnels techniques de laboratoire). Ceci se traduit par une perte d'autonomie de l'enseignant dans ses choix pédagogiques.

Un des objectifs qui a présidé à l'élaboration de ces programmes est d'orienter un nombre croissant d'élèves vers les filières scientifiques à l'issue de la classe de seconde, mais aussi d'initier à la poursuite d'études scientifiques dans l'enseignement supérieur à l'issue du cursus secondaire.

*Membres du GTD :

- Dominique Davous, Université Pierre et Marie Curie, Gredic, boîte 67, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

- Marie-Claude Feore, lycée Eugène Delacroix, 5, rue Pierre Curie, 94700 Maisons-Alfort.

- Laure Fort, lycée Auguste Rodin, 19, rue Corvisart, 75013 Paris.

- Robert Gleize, lycée Gustave Jaume, 26700 Pierrelatte.

- Thierry Levêque, lycée Henri Poincaré, 2, rue de la Visitation, 54000 Nancy.

- Marie-Blanche Mauhourat, rectorat de Versailles, 3, boulevard F. de Lesseps, 78017 Versailles.

- Thérèse Zobiri, lycée Marcelin Berthelot, 6, boulevard Maurice Berteaux, 94107 Saint-Maur-des-Fossés.

**Membre du CNP :

- Ludovic Jullien, département de chimie UMR 8640, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.

Le programme de chimie de la classe de seconde de détermination

Tout comme le préconisaient les programmes de 1992, la chimie doit continuer de participer à la culture commune en raison de ses implications dans la vie quotidienne de tous les citoyens, de sa grande importance dans le domaine social et économique, mais aussi de son identité conceptuelle, de son langage spécifique et rigoureux, de sa dimension expérimentale.

Le programme proposé (tant en physique qu'en chimie) est composé d'un enseignement fondamental (environ 80 %) et d'un enseignement thématique (20 %), ce dernier permettant d'approfondir, selon les goûts de l'enseignant et la nature de sa classe, telle ou telle partie de l'enseignement fondamental et d'en diversifier la présentation.

L'accent est mis sur le questionnement des élèves et l'apprentissage de l'autonomie.

En classe de seconde, les élèves se déterminent pour l'orientation de leurs études, scientifiques ou non. Pour certains, la pratique des sciences s'arrêtera là. Le programme a donc été conçu de façon à faire sens par lui-même.

L'enseignement fondamental est constitué de trois parties.

Partie I : Chimique ou naturel ?

Approche expérimentale des activités du chimiste ; notion d'espèces chimiques (produits chimiques *versus* produits naturels). Justification de la nécessité de la chimie de synthèse et de l'industrie chimique.

Partie II : Constitution de la matière

Modèles microscopiques : entités (atome, ion, molécule, etc.), structure et géométrie d'entités simples. Classification périodique des éléments.

Partie III : Transformation de la matière

Va-et-vient entre le modèle et l'expérience pour valider le processus de transformation d'un système : la réaction chimique.

Horaires

1 h de chimie (1 h de physique) en classe entière chaque semaine et 1 h 30 en classe dédoublée (travaux pratiques)

chaque semaine, si possible en alternance physique et chimie.

Accompagnement des programmes

Un effort important a été fait pour l'information : mise en place sur les serveurs du CNDP et de la SFP d'un projet de programme pour appel à contributions en avril 1999 ; présentation à l'Inspection générale en mai 1999 ; journées d'information en juin 1999 ; parution d'un article dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens* d'octobre 1999, explicitant les choix concernant l'enseignement de la transformation chimique d'un système ; journées interacadémiques en novembre/décembre 1999 et avril 2000 ; participation à six journées académiques de l'Union des Physiciens ; mise en place anticipée dans 50 lycées de France, dont le bilan a été élaboré et présenté lors des journées des 19 et 20 juin 2000 et sera disponible sur le serveur <http://www.educnet.education.fr> ; document d'accompagnement disponible sur le serveur et dans les librairies du CNDP et distribué en version papier et sur CD Rom en septembre 2000 à tous les enseignants.

Le programme de chimie de la classe de première S

Dans la continuité du programme de la classe de seconde, le programme de chimie de la classe de première S se propose :

- dans un cadre fondamental, de construire un socle de connaissances délivrant un discours cohérent et unifiant en lien, tantôt avec la physique, tantôt avec les sciences de la vie et de la Terre,
- dans un cadre culturel et appliqué, d'illustrer l'étendue des champs d'activités de la chimie, leur importance pratique et économique, participant ainsi à la construction d'une culture scientifique.

Il explore différents aspects des transformations chimiques offrant une double entrée, tantôt à l'échelle atomique, tantôt à l'échelle macroscopique.

À l'échelle macroscopique, l'objectif est d'acquérir une maîtrise du bilan de matière et de l'équivalence dans un dosage.

À l'échelle atomique, les relations structure/propriétés sont abordées à tra-

vers les états de la matière, la solvata-tion, le courant électrique dans les solutions électrolytiques, le squelette et les groupes caractéristiques de diverses molécules de la chimie organique. Les études du solide ionique, de la solvata-tion des ions et de la conductivité des solutions électrolytiques soulignent la cohérence entre la physique et la chimie autour de l'interaction coulombienne.

L'organisation du programme de chimie est destinée à faire apparaître les activités du chimiste : mesure et synthèse, et à illustrer quelques échanges d'énergie associés à des transformations chimiques ou à des changements d'état (état condensé vers état gazeux).

Enfin, ce programme privilégie l'entrée par l'expérience ; l'expérience a finalité de découverte pour la construction d'un concept. En continuité avec la classe de seconde, ce programme souligne l'importance de l'activité intellectuelle face à l'expérience.

Il favorise l'acquisition d'un vocabulaire scientifique précis que l'élève consigne dans le glossaire commencé en classe de seconde.

Il se propose de poursuivre l'éducation de l'élève à la sécurité, à l'évaluation des risques, à la sauvegarde de la santé, à la surveillance et à la protection de l'environnement et donc de contribuer à l'acquisition de comportements responsables.

Le programme est constitué de trois parties.

Partie I : La mesure en chimie

Cette partie présente différentes méthodes de détermination des quantités de matière d'espèces chimiques solides, liquides, gazeuses ou en solution. Les concentrations des espèces en solution ionique peuvent être déterminées soit par une méthode d'étalonnage sans intervention de réactions chimiques, soit à partir de dosages mettant en jeu une transformation chimique effectuée jusqu'à l'équivalence et n'impliquant qu'une seule réaction chimique. La méthode physique retenue pour ces déterminations est la conductimétrie. Les notions d'acide et de base, d'oxydant et de réducteur, ne sont pas présentées pour elles-mêmes, mais dans le contexte de leur utilisation pour les dosages.

Partie II : La chimie créatrice

L'objectif de cette partie est de faire apparaître qu'une formule chimique a

du sens pour un chimiste, qu'elle évoque des propriétés physiques et chimiques, qu'elle est un outil qui permet de rationaliser et de prévoir le comportement des espèces chimiques. Les molécules organiques ont été choisies pour atteindre cet objectif.

Il s'agit « d'apprendre à lire une formule chimique » en dégagant les notions de squelette et de groupe caractéristique, montrant en quoi les atomes de carbone et d'hydrogène, principalement, peuvent conduire à la formation de molécules d'architecture modulaire par la constitution de longues chaînes linéaires ou ramifiées, de cycles, etc., auxquels des groupes caractéristiques constitués d'autres atomes donnent des propriétés particulières. Passé ce niveau de lecture, à travers des exemples limités, quelques aspects de la réactivité en chimie organique sont illustrés. Une autre activité essentielle du chimiste : la synthèse, est alors présentée sous l'angle de l'étude de quelques familles de composés et du passage d'un groupe caractéristique à un autre. L'extrême inventivité de la chimie, qui crée chaque jour des centaines d'espèces nouvelles dans des domaines allant des matériaux à la pharmacologie, montre à quel point ces approches « architecturales » sont fécondes et permettent d'établir des liens avec les disciplines voisines que sont la physique et les sciences de la vie.

Partie III : L'énergie au quotidien : la cohésion de la matière et les aspects énergétiques de ses transformations

Une dernière partie aborde « l'énergie au quotidien » en présentant la cohésion de la matière (molécules, assemblages de molécules solides et liquides) et les aspects énergétiques des transformations chimiques et des changements d'état, ainsi que leur utilisation pour la satisfaction des besoins en énergie de la société. Ces questions, y compris dans leur composante environnementale, auront leur correspondant dans une partie qui traitera, en classe de terminale, les aspects énergétiques des transformations nucléaires.

Horaires

1 h de chimie (1 h 30 de physique) en classe entière chaque semaine et 2 h en classe dédoublée (travaux pratiques)

chaque semaine, si possible en alternance physique et chimie.

Mise en perspective sur la classe de terminale S

En classe de terminale S dans l'enseignement commun, l'entrée sur la notion d'équilibre se fera par la cinétique chimique (approche macroscopique : étude expérimentale de l'estérification et de l'hydrolyse d'un ester ; approche microscopique : simulation élémentaire de dynamique moléculaire). La notion d'équilibre sera généralisée aux équilibres acido-basiques et aux équilibres d'oxydoréduction. Ces notions aideront à analyser le fonctionnement de piles, d'accumulateurs et d'électrolyseurs. Les relations structure/propriétés seront approfondies ; les pistes explorées concernent l'introduction de la stéréoisométrie, l'étude de nouveaux groupes caractéristiques en chimie organique, l'étude de quelques mécanismes réactionnels et une ouverture sur les matériaux contemporains tant dans le monde de la chimie organique que de la chimie inorganique.

L'ensemble première S et terminale S est conçu pour fournir au bachelier scientifique une représentation cohérente de la chimie en tant que science de la transformation. Cela suppose que l'élève ait assimilé en fin de terminale les grands principes gouvernant l'évolution des systèmes chimiques. L'enjeu est que l'élève intègre cette difficulté et cette richesse inhérentes à la chimie, à savoir une double approche : macroscopique (aspects énergétiques, cinétique, etc.) et microscopique (relations structure/propriétés).

La transition du lycée aux études supérieures pourrait ensuite se faire harmonieusement en prenant bien en compte les acquis des nouveaux étudiants, en poursuivant la formation dans la cohérence des programmes de l'enseignement secondaire et en abordant l'étude des concepts dont l'introduction a été jugée trop délicate au lycée.

Bibliographie

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

- Davous D., Feore M.C., Fort L., Levêque T., Mauhourat M.B., Perchard J.P., Jullien L., Le nouveau programme de la classe de seconde. Transformation chimique d'un système : le modèle de la réaction chimique, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1999, 93, p. 3-35.
- JIREC 17 (Journées de l'innovation et de la recherche pour l'enseignement de la chimie), conférence faite le 24 mai 2000 à l'université de Marne-la-Vallée par Marie-Blanche Mauhourat : *La chimie dans les nouveaux programmes de lycée*.

Les programmes européens

Sources d'information

- Les problèmes de l'enseignement de la chimie dans le secondaire, quelques résultats d'une enquête réalisée en 1989 à la demande de Lionel Jospin, ministre de l'Éducation nationale, et coordonnée par François Mathey, professeur à l'École polytechnique.
- Un article de Janine Marêché, Les épreuves de physiques et de chimie, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1998, 803, p. 743-775.
- Des informations prises directement auprès de collègues étrangers que nous remercions.

De l'analyse des programmes étrangers, il ressort quelques points marquants :

- l'enseignement de la physique et de la chimie par le même professeur est une particularité française,
- le travail au laboratoire (travaux pratiques) est particulièrement développé en France,
- l'attention portée aux grands problèmes de société et à l'importance de la chimie dans la vie quotidienne et industrielle est beaucoup plus marquée dans nombre de programmes européens qu'en France.

Enseignement de physique et de chimie, horaires rentrée 2000-2001

Source des données

RERS : Repères, références, statistiques sur les enseignants, la formation et la recherche, édition 1999, ministère de l'Éducation nationale, de la Recherche et de la Technologie.

Les nombres d'élèves indiqués se rapportent à ceux de la rentrée 1998-1999.

Fond grisé : Nouveaux programmes applicables à la rentrée 2000

Classe de seconde générale et technologique 500 501 élèves

Niveau		Cours	TP
Seconde générale et technologique	Enseignement commun	2 h	1,5 h
	Enseignement de détermination IESP*	/	3 h
	Enseignement de détermination PCL**	/	3 h

*IESP : informatique et électronique en sciences physiques (programme aménagé à la rentrée 2000, compte tenu de la mise en place du nouveau programme en seconde à la rentrée 2000 ; à la rentrée 2001, IESP deviendra MPI : mesures physiques et informatiques).

**PCL : physique et chimie de laboratoire (remplace TSP : techniques des sciences physiques).

Premières et terminales générales Premières générales : 302 350 élèves - Terminales générales : 320 973 élèves

Série S

Première S : 156 475 élèves, soit 33 % de l'ensemble des élèves de premières générales et technologiques (479 204 élèves). Terminale S : 157 454 élèves.

Niveau		Cours	TP
Première S	Enseignement commun	2,5 h	2 h
	Enseignement de spécialité	/	2 h
Terminale S	Enseignement commun	3,5 h	1,5 h
	Enseignement de spécialité	/	2 h

TPE : travaux personnels encadrés de 2 h par semaine en première dans deux disciplines de la section : mathématiques, physique et chimie (PC), sciences de la vie et de la Terre (SVT).

Textes officiels :

BO n° 24 du 22 juin 2000, organisation du dispositif des travaux personnels encadrés, année 2000-2001.

BO n° 9 du 2 mars 2000, organisation des travaux personnels encadrés en classe de première, précision sur les conditions de mise en place des TPE.

Brochure d'information : Mise en œuvre des travaux personnels encadrés, lycées rentrée 2000, ministère de l'Éducation nationale, direction de l'Enseignement scolaire.

Série L

Première L : 61 533 élèves, soit 13 % de l'ensemble des élèves de premières générales et technologiques.

Terminale L : 73 235 élèves.

Niveau		Cours	TP
Première L	Enseignement scientifique	PC	0,75 h
		SVT	0,75 h

Série ES

Première ES : 84 342 élèves, soit 18 % de l'ensemble des élèves de premières générales et technologiques.

Terminale ES : 90 234 élèves.

Niveau			Cours	TP
Première ES	Enseignement scientifique	PC	/	/
		SVT	/	0,75 h

Premières et terminales technologiques renouvelées

Premières technologiques : 137 237 élèves

Terminales technologiques : 186 408 élèves

Au sortir de la seconde générale et technologique, 27 % des élèves optent pour la voie technologique renouvelée.

Cette voie dite renouvelée (d'autres séries existent en premières technologiques : hôtellerie, arts appliqués, musique et danse), comporte 4 séries :

- **STL** : sciences et technologies de laboratoire (7 464 élèves).

CLPI : chimie de laboratoire et des procédés industriels

PLPI : physique de laboratoire et des procédés industriels

- **SMS** : sciences médico-sociales (14 909 élèves).

- **STI** : sciences et technologies industrielles (35 747 élèves).

Génie mécanique

Génie électronique

Génie électrotechnique

Génie civil

Génie énergétique

Génie des matériaux

Génie optique

Arts appliqués.

- **STT** : sciences et technologies tertiaires (79 119 élèves).

Quelques repères dans l'enseignement des sciences physiques au collège, depuis 1990

- **Fin 1990**, la décision est prise de supprimer les sciences physiques en sixième et cinquième des collèges. De nouveaux programmes sont mis en place en quatrième, à la rentrée 1993, et en troisième, à la rentrée 1994.

- **En 1995**, avec le nouveau contrat pour l'école (loi de programmation du 13 juillet 1995 et *BO* du 22 novembre 1995), l'architecture d'ensemble des collèges est modifiée donnant lieu à un découpage en trois cycles :

- cycle d'adaptation (sixième), les sciences physiques ne sont pas rétablies,

- cycle central (cinquième et quatrième), les sciences physiques en cinquième sont réintroduites,

- cycle d'orientation (troisième).

En amont, on assiste à une réforme des programmes de l'école élémentaire (*BO* du 9 mars 1995). De nouveaux programmes sont proposés actuellement, soumis à une consultation nationale (*BO* spécial n° 7 du 26 août 1999).

Au collège, les nouveaux programmes entrent en application dès la rentrée 1996 en classe de sixième.

Parallèlement, des parcours diversifiés en classe de cinquième sont introduits dans des collèges expérimentaux (*BO* du 11 mai 1995), et ultérieurement généralisés. Les parcours diversifiés peuvent être maintenus en cinquième et en quatrième.

- **En janvier 1997**, paraissent les programmes de sciences physiques du cycle central (cinquième et quatrième) et du cycle d'orientation (troisième), *BO* du 30 janvier 1997. Ils pouvaient entrer en application dès la rentrée de septembre 1997 et sont entrés, de façon obligatoire, en cinquième à la rentrée 1998, en quatrième et en troisième à la rentrée 1999. Ce sont les programmes actuellement en vigueur.

Contrôle des paramètres directeurs dans la compétition entre élimination et substitution dans le traitement des alcools tertiaires par HX

Un exemple de transposition didactique en chimie organique
dans l'enseignement expérimental

Roger Barlet* professeur, Mostafa Mahrouz** professeur, Abdelhakim Alagui** professeur

Summary : *An example of didactics transposition in organic chemistry at the laboratory. Factors controlling competition between elimination and substitution in reactions of tertiary alcohols with HX*

In organic chemistry, a typical example of sensibility to experimental conditions is given by competition between elimination and substitution in reactions of tertiary alcohols with HX. Usually, at the laboratory this reaction is depending on nature of the acid used.

In this paper we show that, from an identical acid HX, the reaction leads either to respective halides with concentrated acids in excess at room temperature or to alkenes with diluted acids in equimolar ratio and reflux. Use of similar ratio of alcohol and diluted acids at room temperature leads to mixture of halides and ether as substitution products.

Mots clés : *Enseignement expérimental, transposition didactique, contrôle des réactions, compétition E/S_N*

Key-words : *Experimental teaching, didactics transposition, control of the reactions, competition E/S_N*

Introduction et cadre d'étude

Dans l'enseignement de travaux pratiques, il est traditionnel d'utiliser des conditions expérimentales très différentes et bien établies lorsqu'on veut obtenir, à partir d'un alcool tertiaire, soit un halogénure d'alkyle par substitution nucléophile, soit un alcène ou un mélange d'alcènes par élimination :

- dans le premier cas, on utilise un halogénure d'hydrogène de type HX en

net excès à froid et la séparation du produit de substitution s'opère le plus souvent par simple décantation ;

- dans le second cas, on est contraint d'utiliser des acides en excès, tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou encore l'acide oxalique, dont les bases conjuguées sont de trop faibles nucléophiles pour donner une S_N et il est commode d'extraire par distillation, en cours de manipulation, le (ou les) alcène(s) formé(s).

Nous avons souhaité optimiser et diversifier les conditions expérimentales de ce traitement des alcools tertiaires dans trois directions :

- Contrôler l'orientation spécifique, soit vers l'élimination, soit vers la substitution, en utilisant uniquement des hydracides bon marché en solution

aqueuse tels que l'acide chlorhydrique à 37 % ou l'acide bromhydrique à 48 % ; et cela avec une durée de réaction compatible avec une séance de travaux pratiques, ce qui exclut, pour l'élimination, le recours à des méthodes douces, souvent très longues, utilisant des catalyseurs ou des réactifs plus ou moins sophistiqués tels que Ph₃Bi/I₂ [1], acétylacétate de molybdène VI [2], H-montmorillonite [3], BF₃/OEt₂ [4], DMAP [5]...

- Dans l'orientation exclusive vers l'élimination, écarter l'utilisation de l'acide sulfurique en excès, dangereux à manipuler, au profit des halogénures d'hydrogène, éventuellement en défaut ;

- Contrôler les paramètres directeurs (nature de l'acide, concentration de l'acide, proportion molaire de l'alcool

* 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 : Lidse@ujf-grenoble.fr

** Groupe de Didactique des Sciences de Marrakech, Faculté des sciences Semlalia, Marrakech, BP 2390, Maroc. Tél. : +212 4.43.46.49. Fax : +212 4.43.67.69.

par rapport à l'acide, durée et température de la réaction) dans la compétition entre élimination et substitution.

Une telle étude a donc pour objectif, dans le cadre de la transposition didactique au laboratoire de travaux pratiques, d'optimiser l'orientation de la réaction des alcools tertiaires et des halogénures d'hydrogène vers des réactions spécifiques. Elle se situe dans la suite d'un travail déjà publié dans cette revue et relatif au contrôle de la régiosélectivité de l'addition de HBr aux alcènes dissymétriques [6].

Résultats expérimentaux

Conditions expérimentales

Nous avons choisi des conditions de manipulation transposables au laboratoire d'enseignement : réactifs peu coûteux, facilité de mise en œuvre, faisabilité des manipulations dans le temps relativement court d'une séance de travaux pratiques avec des temps de réaction n'excédant jamais trois heures mais le plus souvent limité à un quart d'heure.

Nous avons porté notre choix vers un substrat suffisamment condensé et avons exclu l'utilisation du tertio-butanol qui aurait conduit à un produit d'élimination trop volatil et donc difficile à doser (en l'occurrence l'isobutène qui bout à moins de 0 °C). Bien entendu, tout alcool homologue supérieur peut conduire à deux produits d'élimination mais nous n'avons pas cherché à contrôler l'orientation de la réaction d'élimination vers un éventuel produit *Hofmann* et en sommes restés à l'orientation majoritaire *Zaitsev* imposée par la thermodynamique dans les conditions ordinaires. L'alcool tertiaire retenu comme substrat a été le 3-méthylpentan-3-ol $(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$. Les raisons de ce choix sont les suivantes :

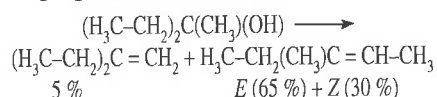
- cet alcool peut être facilement obtenu par voie magnésienne, par exemple par action du bromure d'éthylmagnésium sur la butanone, et peut ainsi s'intégrer dans une séquence expérimentale ;

- c'est un alcool qui conduit à un carbocation (intermédiaire vraisemblable dans un traitement acide) encombré stériquement et dont l'encombrement peut

jouer un rôle dans la concurrence élimination-substitution ;

- cet alcool conduit à des produits d'élimination pas trop volatils (T_E proche de 65 °C) susceptibles d'être distillés en cours de manipulation mais imposant alors une température suffisante pour l'observation d'un éventuel effet de température.

Dans le cas où l'alcool précédent conduit à une élimination, il donne toujours 3 alcènes (un alcène *Hofmann* très minoritaire et 2 alcènes *Zaitsev Z* et *E*) en proportion déterminée :



Choix des paramètres directeurs

Nature de HX

Nous avons choisi des acides minéraux, en solution dans l'eau, différents de l'acide sulfurique et habituellement utilisés comme agents de substitution, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique.

Paramètre de dilution et facteur de quantité de matière relative

Ce sont des solutions concentrées qui ont été le plus souvent utilisées (environ 10 N dans le cas de HCl à 37 % et environ 6 N dans le cas de HBr à 48 %). Ces solutions ont pu être diluées jusqu'à 0,5 N.

Nous avons utilisé cinq rapports de quantités de matière HX/alcool : 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 et 10.

Température

Nous avons choisi trois valeurs de températures : - 10 °C, + 25 °C et une température comprise entre 70 et 100 °C correspondant soit au reflux de l'alcène, soit au reflux de l'eau. Dans ce dernier cas, deux situations ont été expérimentées : l'une avec distillation permettant d'extraire les produits de réaction du milieu, l'autre avec décantation terminale sans distillation.

Durée

La durée d'une expérience a été choisie de 15 à 180 minutes.

Mode opératoire type

Dans un ballon de 50 mL, muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 25 mM de HCl à 37 % ou de HBr à 48 % dans l'eau et 25 mM d'alcool (dans le cas d'une réaction mole à mole et avec des acides concentrés). Le mélange réactionnel est soumis à distillation pendant la réaction ou est soumis à extraction à la fin de la réaction. Le produit d'extraction à l'éther de la phase aqueuse, débarrassée du solvant, est joint à la phase organique. La phase organique est analysée par RMN ^1H et par CPG (colonnes SE 30 et carbowax, température injecteur 200 °C, température colonne 80 °C).

Résultats observés

Les résultats des divers types de réactions (R1 = action de HCl, R2 = action de HBr et R3 = action de HCl/HBr en mélange équimolaire) sont consignés dans le *tableau I, II et III*.

La caractérisation, par RMN du proton, des produits de réactions figure dans le *tableau IV*.

Analyse des résultats et discussion

Aussi bien dans le cas de l'utilisation de HCl que de HBr, le traitement de l'alcool tertiaire retenu montre une grande sensibilité aux conditions réactionnelles choisies et permet deux types d'observation :

- l'existence d'une compétition générale entre substitution et élimination ;
- le contrôle de cette compétition vers la formation exclusive soit du produit d'élimination, soit du produit de substitution dans des conditions réactionnelles rigoureusement précisées.

Action de HCl

On observe une compétition entre S_N et E et, à l'intérieur de S_N , une compétition entre l'action du chlorure et celle de l'alcool (*tableau I*).

L'action de HCl à froid, en quantité équimolaire par rapport à l'alcool, donne un mélange de produits d'élimination 1 et de substitution (le chlorure 2 et l'éther 3) sans que la durée de réaction ne joue un grand rôle sur la distribution des produits et le rendement (comparaison entre R1h et R1i).

Tableau I - Réaction de HCl avec le 3-méthylpentan-3-ol.

Conditions opératoires			Rendement (%)	Proportion (%)		
				1	2	3
R1a	HCl 37 % 10 N	HCl/alcool = 1 reflux, 2 h 30 avec distillation	87	82	18	-
R1b	HCl dilué 1 N	HCl/alcool = 1 reflux, 2 h 30 avec distillation	95	100	-	-
R1c	HCl dilué 0,5 N	HCl/alcool = 1 reflux, 1 h 15 avec distillation	95	100	-	-
R1d	HCl 37 % 10 N	HCl/alcool = 2 reflux, 1 h avec distillation	100	16	84	-
R1e	HCl 37 % 10 N	HCl/alcool = 2 reflux, 3 h avec distillation	100	40	60	-
R1f	HCl dilué 0,5 N	HCl/alcool = 1 reflux, 1 h 30 sans distillation	53	100	-	-
R1g	HCl 37 % 10 N	HCl/alcool = 10 reflux, 3 h sans distillation	81	-	100	-
R1h	HCl 37 % 10 N	HCl/alcool = 1 25 °C, 15 min sans distillation	85	14	69	17
R1i	HCl 37 % 10 N	HCl/alcool = 1 25 °C, 3 h sans distillation	80	16	73	11
R1j	HCl 37 % 10 N	HCl/alcool = 10 25 °C, 15 min sans distillation	81	-	100	-
R1k	HCl 37 % 10 N	HCl/alcool = 0,5 25 °C, 15 min sans distillation	95	-	67	33

L'obtention de ce mélange s'interprète par la formation préalable, après protonation de l'alcool dans le milieu acide, du carbocation tertiaire qui évolue ensuite soit vers le produit d'élimination, soit vers l'un des produits de substitution. L'interconversion de ces différentes espèces s'effectue par une série d'équilibres chimiques. Les nucléophilies de Cl⁻ et de l'oxygène de l'alcool sont suffisamment voisines dans l'eau, puisqu'un mélange de chlorure et d'éther est alors obtenu. Le chlorure est néanmoins majoritaire car la nucléophilie de Cl⁻ demeure supérieure (figure 1).

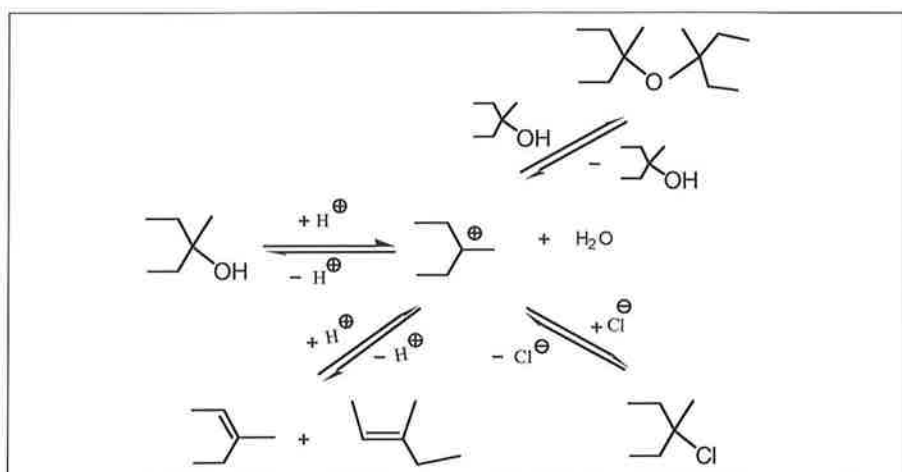
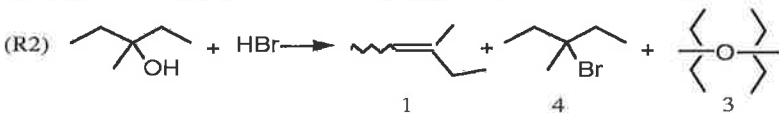


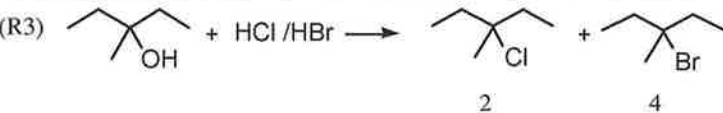
Figure 1.

Tableau II - Réaction de HBr avec le 3-méthylpentan-3-ol.

(R2) 

Conditions opératoires			Rendement (%)	Proportion (%)		
				1	4	3
R2a	HBr 48 % 6 N	HBr/alcool = 1 reflux, 2 h 30 avec distillation	91	82	18	–
R2b	HBr dilué 4 N	HBr/alcool = 1 reflux, 30 min avec distillation	65	100	–	–
R2c	HBr dilué 1 N	HBr/alcool = 1 reflux, 2 h 30 avec distillation	79	100	–	–
R2d	HBr dilué 1 N	HBr/alcool = 0,1 reflux, 2 h 30 avec distillation	74	100	–	–
R2e	HBr dilué 4 N	HBr/alcool = 1 reflux, 2 h sans distillation	90	45	55	–
R2f	HBr 48 % 6 N	HBr/alcool = 1 25 °C, 15 min sans distillation	85	20	75	5
R2g	HBr dilué 4 N	HBr/alcool = 10 25 °C, 15 min sans distillation	84	–	100	–
R2h	HBr 48 % 6 N	HBr/alcool = 1 – 10 °C, 15 min sans distillation	95	50	46	4

Tableau III - Réaction simultanée de HBr et de HCl avec le 3-méthylpentan-3-ol.

(R3) 

Conditions opératoires		Rendement (%)	Proportion (%)	
			2	4
HCl 37 % 10 N : 0,25 mol HBr 48 % 6 N : 0,25 mol	alcool : 0,05 mol + 25 °C, 15 min	90	45	55

Tableau IV - Résultats RMN du proton.

Produits de réaction	Déplacements chimiques (δ en ppm) des protons (multiplicité : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet)
	1
2	$\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$: 1,00 (t) ; $\delta_{\text{CH}_3\text{CCl}}$: 1,50 (s) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$: 1,78 (m)
3	$\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$: 0,90 (t) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$: 1,70-1,75 (q) ; $\delta_{\text{CH}_3\text{C}-\text{O}}$: 1,66 (s)
4	$\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$: 0,98 (t) ; $\delta_{\text{CH}_3\text{CBr}}$: 1,68 (s) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$: 1,80 (q)

A partir de cette situation de large compétition entre E et S_N , on peut mettre en évidence l'influence de paramètres qui orientent la réaction de façon sélective voire spécifique :

- à froid, l'abandon de conditions équimolaires fait disparaître l'élimination ; un léger excès d'alcool est suffisant pour favoriser l'évolution du carbocation vers l'éther de substitution qui reste cependant minoritaire devant le chlorure (R1k) ; un net excès de HCl donne logiquement le seul chlorure (R1j) ;

- l'augmentation de la température et la distillation en cours de manipulation, avec HCl concentré mole à mole, montrent une forte prédominance de l'élimination (R1a) par déplacement continu de l'équilibre entre l'alcool et l'alcène ; cette prédominance devient exclusive avec la dilution qui affaiblit la nucléophilie de l'halogénure (R1b et R1c) ;

- le reflux sans distillation conduit également à l'élimination exclusive mais avec abaissement du rendement (R1f) ;

- cette prédominance de l'élimination à chaud disparaît si on utilise un léger excès de HCl (R1d et R1e) et on obtient même la formation exclusive du chlorure dans le cas d'un fort excès de HCl utilisé sans distillation (R1g).

Le contrôle de la réaction vers l'élimination est ainsi obtenu de façon très satisfaisante dans le cas de la réaction R1c. On obtient alors le seul produit d'élimination avec un excellent rendement dans des conditions douces. Il suffit pour cela de travailler avec HCl dilué, en proportion équimolaire et avec un temps de réaction limité à 1 h 15. L'extraction de l'alcène dès sa formation, par distillation, permet le déplacement total de l'équilibre vers la formation du produit d'élimination. Ces conditions réactionnelles sont parfaitement transposables en travaux pratiques et évitent le recours à H_2SO_4 concentré. A l'opposé, on obtient classiquement l'orientation exclusive vers le chlorure, à froid, par l'utilisation d'un net excès de HCl concentré (R1j) sans mise en évidence d'alcène par RMN.

Action de HBr

Les résultats figurent dans le *tableau II*. L'action de HBr concentré à froid, mole à mole (R2f), donne, comme dans le cas de HCl, un mélange de produits d'élimination 1 et de substitution (le bromure 4 et l'éther 3) dans des proportions voisines (un peu moins d'éther, un peu plus de d'alcène). La proportion en produit de substitution halogéné est à peine supérieure (75 % de bromure contre 69 % de chlorure).

Nous avons montré par ailleurs que, dans cette réaction, l'utilisation d'un mélange équimolaire de HBr et de HCl (R3) conduit seulement à une légère prédominance du bromure sur le chlorure.

On peut interpréter ce résultat de la façon suivante : la nucléophilie de Br^- , a priori nettement supérieure dans l'eau à celle de Cl^- , est en fait tempérée par les difficultés d'approche stérique d'un nucléophile plus volumineux auprès du carbocation, lui-même très encombré.

Dans cette action de HBr, par comparaison avec la réaction R2f, on peut observer l'influence des paramètres suivants :

- l'abaissement de température (R2h) favorise la formation de l'alcène (le bromure encombrant a besoin de plus d'énergie pour accéder au carbocation) ;

- l'excès de HBr (R2g) conduit très normalement à la formation exclusive du bromure car les problèmes stériques sont alors moins sensibles ;

- le chauffage du milieu réactionnel pendant 2 h, dans des conditions équimolaires entre alcool et acide, ne modifie pas sensiblement la compétition E/ S_N (R2e) ; en revanche, l'extraction par distillation, en cours de manipulation, favorise sensiblement l'élimination (R2a) ou la rend exclusive (R2b, R2c, R2d). C'est à nouveau l'utilisation de HBr dilué, en proportion équimolaire ou en défaut, qui conduit à un contrôle total de la réaction vers l'élimination et à une transposition facile en travaux pratiques.

Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus avec HCl comme avec HBr sont très

convergents car nous avons pu montrer, par une expérience de compétition entre les deux acides, que la nucléophilie supérieure du bromure est en partie compensée par l'approche stérique plus difficile auprès du carbocation tertiaire encombré issu du substrat.

La formation des produits de substitution halogénés par action des acides HX sur les alcools tertiaires est bien connue. Nous avons cependant précisé les conditions favorables à cette orientation vers la réaction S_N :

- excès suffisant de HX (rapport HX/alcool égal à 10) ;

- température ordinaire ou reflux, à condition d'éviter la distillation en cours de manipulation qui favorise la formation de l'alcène ;

- formation de l'éther comme produit de substitution lorsque la réaction est menée avec HX en quantité équimolaire ou en défaut, à température ordinaire ou à froid.

De façon plus nouvelle, nous avons montré que nous pouvons orienter cette réaction de façon spécifique vers l'élimination, même en utilisant une proportion équimolaire en HX et alcool, à condition d'extraire l'alcène formé dans le milieu réactionnel, au fur et à mesure de sa formation, par distillation. Cette méthode simple et facile de préparation des alcènes en travaux pratiques, à partir d'acides courants faiblement concentrés en même quantité que l'alcool, voire en défaut, permet d'éviter le recours à H_2SO_4 concentré et en excès.

Références

- [1] Dorta R.L., Suarez E., Betancor C., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, n° 28, p. 5035.
- [2] Lakshmi Katam M., Durga Prasad A., Lakshmi Santhi P., *Synth. Commun.*, **1993**, 23, n° 1, p. 45.
- [3] Lakshmi Katam M., Lakshmi Santhi P., Fyyzuddin Siddiqui M., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, n° 7, p. 1185.
- [4] Posner G.H., Shulman-Roskers E.M., Ho C.H., Carry J.C., Green J.V., Clark A.B., Dai H., Anjeh T.E.N., *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, n° 45, p. 6489.
- [5] Yadav J.S., Myzorekar S.V., *Synth. Commun.*, **1989**, 19, n° 5 et 6, p. 1057.
- [6] Barlet R., Alagui A., Bouab O., Mahrouz M., *L'Act. Chim.*, **1999**, 2, p. 26.

Relations entre paramètres cinétiques et grandeurs thermodynamiques

Cas des réactions réversibles, se produisant en phase gazeuse, sans variation de volume

Stanislas Antonik* maître de conférences

Summary : *Relations between kinetic parameters and thermodynamic quantities. I. Gas-phase reversible reactions at constant number of moles*

Kinetic parameters (activation energies and pre-exponential factors) of radical isomerization reactions and elementary processes (radical + molecule) occurring reversibly in the gas phase are connected with the corresponding thermodynamic quantities (internal energy changes and entropies in the standard state). The activated complex theory enables to calculate the rate constants of the direct and reverse reactions in a very simple way. The calculated and the experimental values, when available, are of the same order of magnitude.

Mots clés : *Loi d'Arrhenius, théorie du complexe activé, variations d'énergie interne et d'entropie standard.*

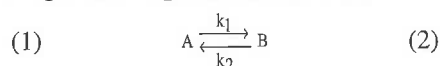
Key-words : *Arrhenius law, activated complex theory, internal energy and entropy standard changes.*

Les paramètres cinétiques de réactions simples (c'est-à-dire qui obéissent à un ordre) ou de processus élémentaires (l'ordre étant égal à la molécularité) peuvent être déterminés à partir de grandeurs thermodynamiques correspondantes et inversement. Bien que le principe de la méthode ait été exposé depuis longtemps [1], des erreurs d'application sont relevées dans la littérature [2-5] de sorte qu'il ne paraît pas inutile de revenir sur ce point. De plus, en dépit de l'existence d'un certain nombre de résultats expérimentaux montrant la variation des constantes de vitesse de processus élémentaires sous faible pression, dues à des effets de parois indéniables [3], la plupart des auteurs ne semblent pas en tenir compte, poussant jusqu'à considérer à tort ces effets comme négligeables.

* Laboratoire de cinétique et chimie de la combustion, UMR CNRS 8522 « Physico-chimie des processus de combustion », Université des Sciences et Technologies de Lille, bât. C11, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.43.67.22 Fax : 03.20.43.69.77.
E-mail : secretariat-lc3@univ-lille1.fr

Aperçu théorique

Considérons, en phase gazeuse et à l'équilibre les processus (1) et (2) :



leur constante de vitesse k_1 et k_2 sont liées à la valeur de la constante cinétique K_p (sans dimension) par la relation, écrite sous la forme (a) :

$$(a) \quad \frac{k_1}{k_2} = K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r F}{RT}\right) \quad (\text{à volume constant})$$

avec $\Delta_r F$ = variation d'énergie libre moléculaire (rapportée à la mole).

La plupart des réactions simples et élémentaires suivent la loi empirique d'Arrhenius [6] proposée en 1889 visiblement par analogie avec la loi de van't Hoff relative au déplacement des équilibres avec la température T :

$$(b) \quad \frac{d \ln |k|}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

avec $|k|$ = valeur numérique de k

Si E ne varie pas avec la température, l'intégration donne :

$$(c) \quad k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

la constante A également caractéristique de la réaction étudiée s'appelle le facteur de fréquence.

Les conditions de validité de cette loi (à volume constant) sont énoncées dans l'article [7]. Rappelons que deux méthodes permettent de déterminer les énergies d'activation d'Arrhenius :

- détermination issue de l'équation de vitesse,

- détermination issue de l'équation intégrée reliant le degré d'évolution au temps, à condition de prendre deux précautions, c'est-à-dire, partant des mêmes concentrations initiales, de mesurer les grandeurs (temps ou vitesse) pour le même degré d'avancement de la réaction (autrement dit, il faut travailler à $\frac{P}{T} = \text{constante}$).

Remarque importante :

Dans le cas des équilibres : $A \rightleftharpoons B$ et $A + B \rightleftharpoons C + D$, pour déterminer l'avancement de la réaction, il faut impérativement suivre en fonction du temps, soit la disparition d'un réactif ou soit l'apparition d'un produit (par chromatographie en phase gazeuse, polaro-

graphie après piégeage du composé dosé, ou spectrographie IR, etc.).

Ces précautions sont rarement respectées ; les valeurs expérimentales des énergies d'activation, citées dans la littérature peuvent être passablement erronées. C'est ainsi que l'on constate (voir figure 1 : triangle situé dans le domaine d'étude), selon que l'on opère à $P = cte$, on trouve une valeur X présumée de l'énergie d'activation et, à $\frac{P}{T} = cte$,

la valeur expérimentale de l'énergie d'activation E_1 . Cette dernière est supérieure, d'une valeur comprise entre zéro et 20 %, de celle de X , selon le type de réaction.

Remarquons que la relation (a) observée à volume constant, dérivée logarithmiquement par rapport à T , donne :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln |k_1|}{dT} - \frac{d \ln |k_2|}{dT}$$

par suite, d'après les relations d'Arrhenius pour k_1 et k_2 et la relation de van't Hoff pour K_p :

$$(d) \quad E_1 - E_2 = \Delta_r U_p^\circ \quad (\text{variation d'énergie interne moléculaire})$$

La relation (c) conduit à :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{A_1}{A_2} - \frac{E_1 - E_2}{RT}$$

mais comme à la température d'inversion on a $\frac{k_1}{k_2} = 1$, c'est-à-dire la température T_i° à laquelle les deux vitesses sont égales, par suite :

$$(e) \quad \ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{E_1 - E_2}{RT_i^\circ} = \frac{\Delta_r U_i^\circ}{R}$$

Lorsqu'on désire calculer à 298 K des grandeurs thermodynamiques standard (1 bar depuis 1982 et non plus 1 atm) à partir de paramètres cinétiques (A et E), il est commode d'écrire les relations (d) et (e) sous les formes suivantes :

$$(f) \quad E_1 - E_2 = \Delta_r U_{298}^\circ + \int_{298}^{T_i^\circ} \Sigma C_v dT$$

$$(g) \quad R \ln \frac{A_1}{A_2} = \Delta_r S_i^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^{T_i^\circ} \Sigma C_v \cdot \frac{dT}{T}$$

Réactions d'isomérisation

Les réactions d'isomérisation jouent un rôle très important dans les réactions de pyrolyse et surtout dans les réactions de combustion où, notamment, elles permettent de différencier les méca-

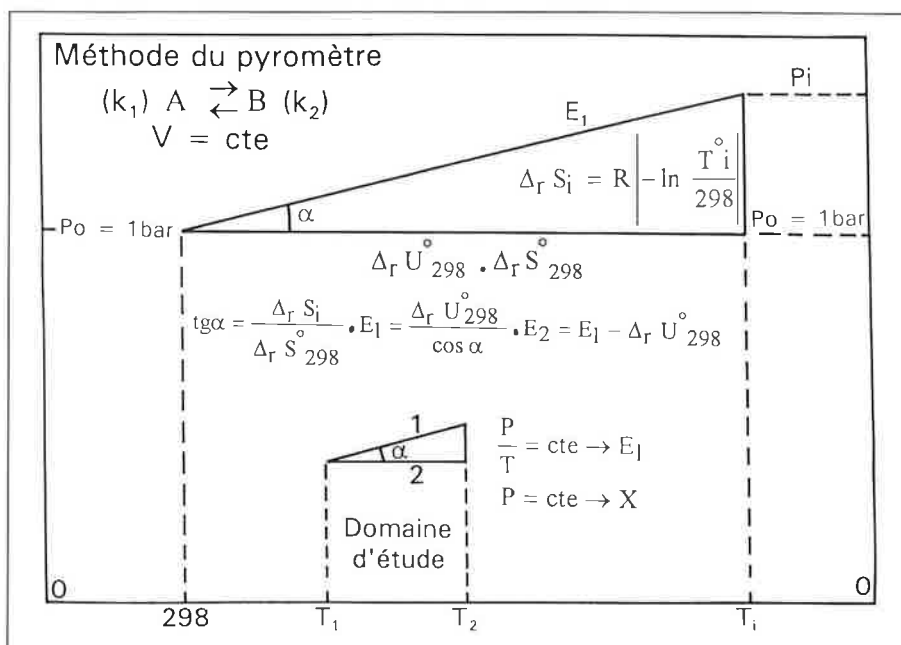


Figure 1 - Méthode du pyromètre : obtention de E_1 en travaillant à $\frac{P}{T} = cte$; obtention de $\Delta_r U_{298}^\circ$ en travaillant à $P = cte$.

nismes qui conduisent aux différents lobes [8]. Les données thermo-chimiques concernant les réactions qui suivent sont issues du livre de S.W. Benson [4].

D'une manière générale, les réactions de décomposition, de combustion, de pyrolyse sont étudiées par la méthode du pyromètre de Mallard et Le Chatelier [7, 9]. Elle est parfaitement adaptée à la mesure d'une énergie d'activation d'une réaction en tra-

vailant à concentration constante car elle permet commodément de faire varier la température dans un intervalle très large (jusqu'à 1 000 °C très facilement). Elle permet aussi d'atteindre les facteurs pré-exponentiels, les pressions pouvant évoluer de 1 à 1 100 hPa.

D'un point de vue thermodynamique en effectuant les calculs sur le triangle semblable (figure 2), de base située à la pression de référence de 1 bar et comprise dans l'intervalle de tempéra-

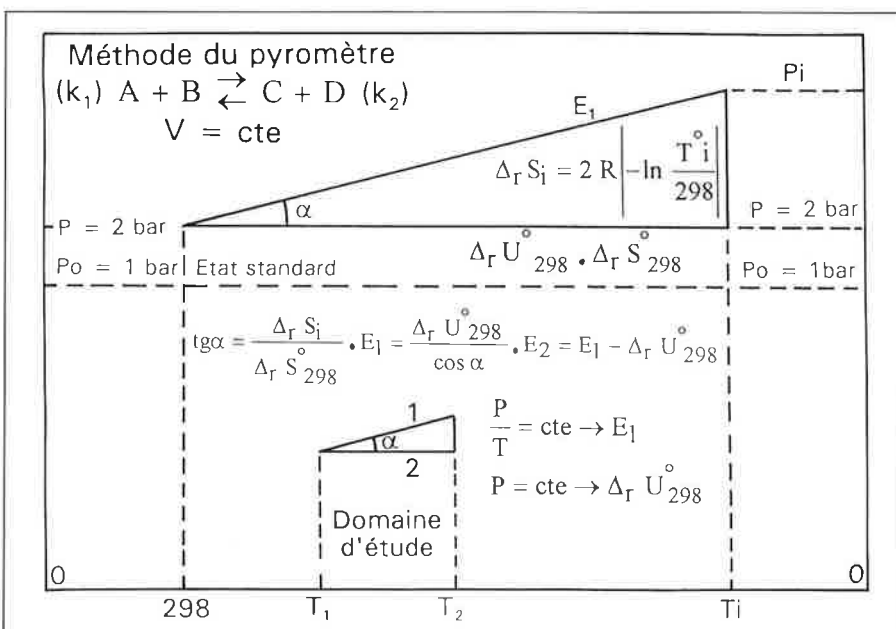


Figure 2 - Énergies d'activation et facteurs préexponentiels des processus direct et inverse : $A + B \rightleftharpoons C + D$.

ture 298 K à T_i^0 (température d'inversion), on peut atteindre en réalité les deux énergies d'activation E_1 et E_2 , mais aussi le rapport $\frac{A_1}{A_2}$.

Principe de la méthode de calcul

On peut, tout d'abord, simplifier les formules (f) et (g). En effet, dans la méthode du pyromètre, comme on opère à $p_o v_o = cte$, la quantité de matière introduite diminue avec la température. C'est ainsi que si on introduit 1 mol de gaz parfait, dans les conditions normales de pression $P_o = 1$ bar et de température (298 K donnés dans les tables), il ne subsiste plus à T_i^0 que : $\frac{298}{T_i^0}$ mol. Ce qui fait une variation du nombre de mole : $\Delta n = \frac{(T_i^0 - 298)}{T_i^0}$, soit une variation moyenne par degré, de : $\frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{T_i^0}$.

Dans ces conditions, on aura (pour des gaz parfaits) :

$$\int_{298}^{T_i^0} C_v \cdot dT = \frac{3}{2} R \frac{1}{T_i^0} (T_i^0 - 298) = \epsilon_1 \approx 0$$

(la valeur de ϵ_1 peut être négligée devant celle de ΔrU_{298}^0)

$$\text{et } \int_{298}^{T_i^0} C_v \cdot \frac{dT}{T} = \frac{3}{2} R \frac{1}{T_i^0} \ln \frac{T_i^0}{298} = \epsilon_2 \approx 0$$

(la valeur de ϵ_2 peut être négligée également devant celle de ΔrS_{298}^0).

Par conséquent, (f) et (g) se simplifient en :

$$\Delta rU_i^0 \approx \Delta rU_{298}^0 \quad \text{et} \quad \Delta rS_i^0 \approx \Delta rS_{298}^0$$

A la température d'inversion, on aura donc :

$$\Delta rU_{298}^0 - T_i^0 \Delta rS_{298}^0 \approx 0 \quad \text{d'où} \quad T_i^0$$

Remarque : D'un point de vue thermodynamique, en opérant selon ce mode expérimental, tout se passe comme si on avait 1 mol de gaz évoluant avec la température avec un $\Sigma C_v \approx 0$. En thermodynamique, il s'agit de l'approximation d'Ellingham, qui en pratique est en fait presque une réalité physique.

Mais à la température d'inversion, la pression augmente de P_o à P_i (puisque on opère à $\frac{P}{T} = cte$). La variation d'entropie pour 1 mol diminue de :

$$(S_i)_{P_i} - (S_i)_{P_o} = -R \ln \frac{T_i^0}{298}$$

pour simplifier, on notera :

$$\Delta rS_i = R \left| -\ln \frac{P_i}{P_o} \right| = R \left| -\ln \frac{T_i^0}{298} \right| \quad (\text{loi de Maxwell})$$

Par conséquent, on dispose de tous les éléments pour déterminer les facteurs cinétiques, à partir des facteurs thermodynamiques.

La relation : $\Delta rU_{298}^0 - T_i^0 \Delta rS_{298}^0 \approx 0$, fournit T_i^0 . A T_i^0 , on peut calculer,

$$\text{tg } \alpha = \frac{\Delta rS_i}{\Delta rS_{298}^0}, \quad \text{d'où } \alpha \text{ et } \cos \alpha. \quad \text{Enfin :}$$

$$E_1 = \frac{\Delta rU_{298}^0}{\cos \alpha}; \quad E_2 = E_1 - \Delta rU_{298}^0 \quad \text{et} \quad \ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{\Delta rS_{298}^0}{R}$$

$$\text{soit } \lg \frac{A_1}{A_2} = 0,434 \frac{\Delta rS_{298}^0}{R}$$

Utilisation de la théorie du complexe activé

Pour une réaction monomoléculaire, d'après la théorie du complexe activé [4,10], le facteur A_1 est donné par la relation :

$$A_1 = \frac{e k T_i^0}{h} \exp \left(\frac{\Delta rS_i^*}{R} \right)$$

k : constante de Boltzman

h : constante de Planck

ΔrS_i^* : variation d'entropie d'activation de la réaction, à la température d'inversion.

Évaluation de ΔrS_i^*

Pour l'équilibre $A \rightleftharpoons B$, à la température T_i^0 , on a $\Delta rF_i^0 = 0$, ce qui veut dire que la fonction énergie libre passe par un minimum pour un avancement $\xi = 0,5$ mol. Ceci se traduit à l'équilibre

$$\text{par : } P_{\frac{A}{2}} = P_B = 1$$

C'est en postulant que la variation d'entropie d'activation de la réaction est égale à la variation d'entropie qui disparaît avant d'atteindre l'équilibre, c'est-à-dire ici :

$$\Delta rS_i^* = \frac{1}{2} \Delta rS_i^0 = \frac{1}{2} \Delta rS_{298}^0$$

que l'on obtient des valeurs cinétiques, les plus proches des valeurs expérimentales, quand elles sont fournies.

En pratique, on aura les relations :

$$\lg |A_1| = 10,75 + \lg |T_i^0| + 0,434 \frac{\Delta rS_{298}^0}{2R}$$

mais comme $\lg \frac{A_1}{A_2} = 0,434 \frac{\Delta rS_{298}^0}{R}$, on en

$$\text{déduit } \lg |A_2| = \lg |A_1| - 0,434 \frac{\Delta rS_{298}^0}{R}$$

Confrontation expérimentale

Soient dans le *tableau I*, trois réactions d'isomérisation, concernant un transfert d'un atome d'hydrogène et une quatrième sur un transfert d'un radical. On obtient aisément :

- les températures d'inversion T_i^0 , et en utilisant le triangle « thermo-

Tableau I - Paramètres cinétiques de réactions d'isomérisation courantes.

Réactions	T_i^0 K	ΔrS_i^* J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	E_1 kJ.mol ⁻¹	$\lg A_1 $ A ₁ .s ⁻¹	E_2 kJ.mol ⁻¹	$\lg A_2 $ A ₂ .s ⁻¹
$\text{CH}_3\overset{\circ}{\text{C}}\text{HCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_2$		$\Delta rU_{298}^0 = 14,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$			$\Delta rS_{298}^0 = 7,5 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	
	1 895	3,75	32,42	14,23	18,21	13,84
$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\circ}{\text{C}}\text{HCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_2$		$\Delta rU_{298}^0 = 21,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$			$\Delta rS_{298}^0 = 7,1 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	
	3 002,5	3,55	26,08	14,42	4,77	14,05
$(\text{CH}_3)_3\overset{\circ}{\text{C}} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CH}\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_2$		$\Delta rU_{298}^0 = 23,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$			$\Delta rS_{298}^0 = 2,5 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	
	9 530,5	1,25	26,90	14,80	3,07	14,67
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\overset{\circ}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$		$\Delta rU_{298}^0 = 0,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$			$\Delta rS_{298}^0 = 14,6 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	
	57,5	7,3	1,15	12,89	0,31	12,13

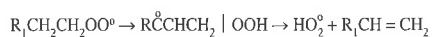
cinétique », de base située dans l'état standard,

- les énergies d'activation et les facteurs cinétiques des deux réactions directes et inverses, ainsi que les valeurs des entropies d'activation.

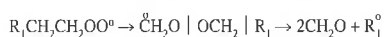
Les estimations d'origine expérimentale concernant les transferts d'atome d'hydrogène, fournissent des valeurs d'énergie d'activation plus élevées, voisines de 40 kJ.mol⁻¹ [3] mais des facteurs préexponentiels manifestement trop faibles [11] : lg|A| ≈ 11 à 12 avec A en s⁻¹. On montrera en effet dans un prochain article qu'avec une telle valeur du facteur préexponentiel le processus est thermodynamiquement impossible.

Remarque : Pour la réaction de transfert d'un radical (dernière réaction du tableau I), en raison de la faible valeur de T_i^o = 57,5 K, les valeurs des facteurs préexponentiels, certes plus faibles à cause de l'encombrement stérique, sont néanmoins sous-estimées, car l'application de l'approximation d'Ellingham dans ce cas précis conduit à une erreur relative de 8 % par défaut. En première approximation à cette température il faudrait que lg|A₂| soit au moins égal à 12,51 pour que la réaction inverse soit possible, ce qui conduit à une valeur corrigée de lg|A₁| au moins égale à 13,30.

Si on considère, à titre d'exemples, les deux types d'isomérisation-décomposition, qui entrent en jeu dans les réactions de combustion des composés hydrocarbonés, celle de Semenov, schématisée suivant :



et celle de Shtern, schématisée selon :



En aucun cas, cette dernière avec une énergie d'activation d'Arrhenius nettement plus faible que celle de Semenov ne peut être passée sous silence, comme le font hélas beaucoup d'auteurs.

Réactions bimoléculaires

Le triangle thermocinétique pour une réaction bimoléculaire est modifié, car si en pratique on place 2 mol de gaz dans le volume standard V_o, on se retrouve initialement sous une pression

de 2 bar. A la température d'inversion, la pression à l'introduction augmentera de P à P_i (puisqu'on opère à $\frac{P}{T} = cte$).

La variation d'entropie pour 2 mol diminue de : $-2R \ln \frac{P_1}{P} = -2R \ln \frac{T_1^o}{298}$ (figure 2).

On dispose là des éléments pour déterminer les énergies d'activation à partir des facteurs thermodynamiques. La relation $\Delta rU_{298}^o - T_i^o \cdot \Delta rS_{298}^o \approx 0$, fournit

$$T_i^o \cdot A \cdot T_i^o, \text{ on peut calculer } \lg \alpha = \frac{\Delta rS_i^o}{\Delta rS_{298}^o},$$

d'où α et cos α. Enfin : $E_1 = \frac{\Delta rU_{298}^o}{\cos \alpha}$ et

$E_2 = E_1 - \Delta rU_{298}^o$. Mais comme la variation d'entropie standard ne varie pas avec la pression (réaction sans variation de volume), on a aussi :

$$\ln \frac{A_1}{A_2} = \frac{\Delta rS_{298}^o}{R} \text{ soit } \lg \frac{A_1}{A_2} = 0,434 \cdot \frac{\Delta rS_{298}^o}{R}$$

Calcul de A₁ et A₂

Pour une réaction bimoléculaire, d'après la théorie du complexe activé selon Dellacherie *et al* [10], le facteur A₁ est donné par la relation :

$$A_1 = e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{\Delta S_i^*}{R} \right)$$

Évaluation de ΔrS_i^{*}

Pour l'équilibre A + B ⇌ C + D, à la température T_i^o, on a : ΔrF_i^o = 0, ce qui veut dire que la fonction énergie libre passe par un minimum pour un avancement ξ = 0,5 mol.

$$\text{Soit à l'équilibre : } P_A = P_B = P_C = P_D = \frac{1}{4}$$

$$\text{Donc } \Delta rS_i^* = \frac{3}{4} \Delta rS_i^o = \frac{3}{4} \Delta rS_{298}^o.$$

$$\text{Par conséquent : } A_1 = e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{3 \Delta rS_{298}^o}{4 R} \right)$$

mais ceci est valable dans l'état P = 2 bar. Autrement dit lorsque la pression est multipliée par 2, la constante K_p est élevée au carré. En revenant dans l'état standard : P = 1 bar, on a :

$$A_1 = \sqrt{e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{3 \Delta rS_{298}^o}{4 R} \right)}$$

soit en pratique :

$$\lg |A_1| = \frac{1}{2} \left(11,19 + \lg |T_i^o| + 0,434 \frac{3 \Delta rS_{298}^o}{4 R} \right)$$

comme $\lg \frac{A_1}{A_2} = 0,434 \frac{\Delta rS_{298}^o}{R}$ est indépendant

de la pression, on a :

$$\lg |A_2| = \frac{1}{2} \left(11,19 + \lg |T_i^o| + 0,434 \frac{3 \Delta rS_{298}^o}{4 R} \right) - 0,434 \cdot \frac{\Delta rS_{298}^o}{R}$$

Ce qui donne en définitive, pour (A₁)_c et (A₂)_c dans l'état standard, les relations pratiques :

$$(A_1)_c = R_1 T_i^o \sqrt{e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{3 \Delta rS_{298}^o}{4 R} \right)}$$

et

$$(A_2)_c = R_1 T_i^o \exp \left(-\frac{\Delta rS_{298}^o}{R} \right) \sqrt{e^2 \frac{k T_i^o}{h} \exp \left(\frac{3 \Delta rS_{298}^o}{4 R} \right)}$$

(A₁)_c et (A₂)_c sont les facteurs préexponentiels ramenés à l'unité de volume respectivement en m³.mol⁻¹ s⁻¹, dm³.mol⁻¹ s⁻¹, et cm³.mol⁻¹ s⁻¹ ; R₁, T_i^o est le volume molaire à la température d'inversion, avec :

$$R_1 = 8,314 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R_1 = 8,314 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{et } R_1 = 83,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Compte tenu du nombre important de réactions traitées, il n'est pas possible, dans le cadre de cette étude, de les passer toutes au crible expérimentalement. Dans le tableau II, on a reporté les résultats concernant un certain nombre de réactions courantes radical + molécule, pour lesquelles les données thermochimiques sont bien assises.

L'intérêt de la méthode est qu'elle fournit les facteurs cinétiques des réactions directes et inverses. Ces dernières ne sont pas données dans la littérature car elles ne sont que très rarement observées d'une manière expérimentale...

Conclusion

Les réactions d'isomérisation : A ⇌ B et les réactions bimoléculaires : A + B ⇌ C + D (en s'attachant principalement aux réactions : radical + molécule, en raison de leur importance dans la modélisation de mécanismes complexe) sont passées en revue. On précise et on justifie les formules reliant les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteur préexponentiel) aux grandeurs thermodynamiques correspondantes (variation d'énergie interne et d'entropie dans l'état standard).

Tableau II - Paramètres cinétiques de réactions : radical + molécules courantes,

Réactions ΔrS_i^\ddagger (en J.K ⁻¹ mol ⁻¹) ↓	T _i ^o (K)	E ₁ kJ.mol ⁻¹	lg A ₁ en s ⁻¹ et en dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹		E ₂ kJ.mol ⁻¹	lg A ₂ en s ⁻¹ et en dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹		
H ^o + O ₂ ⇌ HO ^o + O ^o		$\Delta rU_{298}^o = 70,64$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 25,1$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	18,8	2 814,5	78,59	7,81	10,18	7,95	6,5	8,87
H ^o + CO ₂ ⇌ CO + HO ^o		$\Delta rU_{298}^o = 104,5$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 52,7$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	39,5	1 983	121,76	8,28	10,5	17,26	5,53	7,75
H ^o + CH ₄ ⇌ H ₂ + CH ₃ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 2,51$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 23,85$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	17,85	105,5	3,10	7,07	8,01	0,59	5,83	6,77
H ^o + H ₂ O ⇌ H ₂ + HO ^o		$\Delta rU_{298}^o = 63,12$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 10,9$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	8,2	5 790,5	71,31	7,69	10,37	8,19	7,12	9,80
HO ₂ ^o + CH ₄ ⇌ HOOH + CH ₃ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 69,40$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 17,1$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	12,8	4 058	78,83	7,74	10,27	9,44	6,85	9,38
HO ₂ ^o + C ₂ H ₆ ⇌ HOOH + C ₂ H ₅ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 50,58$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 22,2$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	16,65	2 278	57,09	7,71	9,99	6,51	6,55	8,83
HO ₂ ^o + C ₃ H ₈ ⇌ HOOH + n - C ₃ H ₇ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 40,55$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 25,9$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	19,4	1 564,5	40,63	7,70	9,81	0,09	6,35	8,46
HO ₂ ^o + C ₃ H ₈ ⇌ HOOH + (CH ₃) ₂ CH ^o		$\Delta rU_{298}^o = 26,33$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 18,4$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	13,8	1 431	28,54	7,54	9,62	2,21	6,58	8,66
HO ₂ ^o + C ₄ H ₁₀ ⇌ HOOH + n - C ₄ H ₉ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 53,09$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 35,5$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	26,6	1 495,5	66,54	7,88	9,97	13,45	6,03	8,12
HO ₂ ^o + C ₄ H ₁₀ ⇌ HOOH + CH ₃ CHC ₂ H ₅ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 31,77$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 28,4$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	21,3	1 118,5	40,18	7,68	9,65	8,41	6,20	8,17
HO ₂ ^o + (CH ₃) ₃ CH ⇌ HOOH + (CH ₃) ₂ CHCH ₂ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 40,96$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 29,3$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	22,0	1 398	54,49	7,75	9,82	13,52	6,22	8,29
HO ₂ ^o + (CH ₃) ₃ CH ⇌ HOOH + (CH ₃) ₃ C ^o		$\Delta rU_{298}^o = 17,14$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 26,8$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	20,1	639,5	18,96	7,53	9,26	1,83	6,13	7,86
Cl ^o + O ₂ ⇌ ClO ^o + O ^o		$\Delta rU_{298}^o = 229,48$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 17,1$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	12,8	13 420	280,42	8,0	11,05	50,94	7,11	10,16
Cl ^o + H ₂ ⇌ HCl + H ^o		$\Delta rU_{298}^o = 5,02$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 5,4$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	4,05	929	5,61	7,19	9,08	0,60	6,91	8,80
Cl ^o + CH ₄ ⇌ HCl + CH ₃ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 7,52$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 29,3$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	22,0	257	7,55	7,54	8,87	0,03	6,01	7,34
Br ^o + O ₂ ⇌ BrO ^o + O ^o		$\Delta rU_{298}^o = 262,92$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 18,8$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	14,1	13 985	283,57	8,04	11,11	20,64	7,06	10,13
Br ^o + H ₂ ⇌ HBr + H ^o		$\Delta rU_{298}^o = 69,81$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 7,9$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	5,9	8 836	70,43	7,73	10,60	0,63	7,32	10,19
Br ^o + CH ₄ ⇌ HBr + CH ₃		$\Delta rU_{298}^o = 72,31$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 30,5$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	22,9	2 371	72,93	7,88	10,17	0,62	6,29	8,58
Br ^o + C ₂ H ₆ ⇌ HBr + C ₂ H ₅ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 53,50$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 36,8$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	27,6	1 454	65,81	7,90	9,98	12,31	5,98	8,06
Br ^o + C ₃ H ₈ ⇌ HBr + n - C ₃ H ₇ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 43,47$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 40,5$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	30,4	1 073	49,12	7,91	9,86	5,65	5,79	7,74
Br ^o + C ₃ H ₈ ⇌ HBr + (CH ₃) ₂ CH		$\Delta rU_{298}^o = 29,26$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 33,0$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	24,75	887	33,39	7,72	9,59	4,13	6,00	7,87
Br ^o + C ₄ H ₁₀ ⇌ HBr + n - C ₄ H ₉ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 56,01$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 50,2$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	37,65	1 116	61,13	8,11	10,08	5,12	5,49	7,46
Br ^o + C ₄ H ₁₀ ⇌ HBr + CH ₃ CHC ₂ H ₅ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 34,69$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 43,1$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	32,3	805	37,16	7,90	9,73	2,46	5,65	7,48
Br ^o + (CH ₃) ₃ CH ⇌ HBr + CH ₂ (CH ₃) ₂ CH		$\Delta rU_{298}^o = 43,89$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 43,9$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	32,9	1 000	48,28	7,96	9,88	4,39	5,67	7,59
Br ^o + (CH ₃) ₃ CH ⇌ HBr + (CH ₃) ₂ C ^o		$\Delta rU_{298}^o = 20,06$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 41,4$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	31,05	484,5	20,44	7,75	9,36	0,38	5,59	7,20
CH ₃ O ^o + CH ₄ ⇌ CH ₃ OH + CH ₃ ^o		$\Delta rU_{298}^o = 2,09$ kJ.mol ⁻¹			$\Delta rS_{298}^o = 17,6$ J.K ⁻¹ mol ⁻¹			
	13,2	119	2,77	6,98	7,98	0,68	6,06	7,06

Grâce à la théorie du complexe activé, on propose une méthode simple permettant de calculer les facteurs cinétiques des réactions directes et inverses. Ces dernières sont rarement données dans la littérature.

Pour les réactions directes, les valeurs fournies sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, quand elles existent. On peut montrer, par ailleurs, des réactions spontanées se produisant en phase gazeuse sans variation de volume.

et que pour ces réactions, le facteur préexponentiel est de la forme : $A = cte \cdot \sqrt{T}$.

Références

- [1] Rice O.K., *J. of Chem. Phys.*, **1941**, *9*, p. 258.
- [2] Axworthy Jr A.E., Benson S.W., *J. of Chem. Phys.*, **1957**, *27*, p. 976.
- [3] Kerr J.A., Lloyd A.C., *Quart. Rev.*, **1968**, *22*, p. 549.
- [4] Benson S.W., *Thermodynamical Kinetics*, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, **1976**.
- [5] Richard C., Martin R., Balesdent D., *J. de Chim. Phys.*, **1971**, *68*, n° 4, p. 703.
- [6] Arrhenius S., *J. Phys. Chem.*, **1889**, *4*, p. 226.
- [7] Antonik S., *Bull. de l'Union des Physiciens*, **1987**, n° 698, p. 1197.
- [8] Antonik S., Lucquin M., *Bull. Soc. Chim.*, **1972**, *6*, p. 2271.
- [9] Mallard F.E., Le Chatelier F., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1880**, *91*, p. 825.
- [10] Dellacherie J., Foucault J.F., Scacchi G., *L'Actualité Chimique*, **1980**, sept., p. 35.
- [11] O'Neal H.E., Benson S.W., *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, p. 2903.

Histoire du concept de mole (1869-1969) à la croisée des disciplines physique et chimie

Christiane Buès* professeur de physique-chimie, docteur ès lettres et sciences humaines (spécialité philosophie),
coordonnatrice aux innovations pédagogiques et à la valorisation des réussites (académie d'Aix-Marseille)

Summary : *A history of the mole concept (1869-1969), between physics and chemistry*

This paper deals with the requirements which prompted the creation of a unit of measurement for chemists. First, it implies the classical notion of atomic weight invented by XIXth century chemists. Then the gram-molecule, abbreviated « mol », was introduced into physical chemistry in the last decades of the XIXth century. This notion allowed physical chemists to formulate general laws in terms of number of moles while in the frame of the kinetic theory of gases, physicists referred the gram-molecule to the number of molecules contained in a volume, i.e. to Avogadro's number. Thus neither chemists nor physical chemists cared to define the dimension of the quantities that they measured. Therefore the notion of mole was first and foremost an attempt to standardize the measurement in physics and chemistry which resulted in the adoption of a common system of atomic weights based on the isotope 12 of carbon and in the choice of the mole as a base unit of the international system of units (SI). Chemistry, physics and metrology, all three disciplines participated in the modern definition of mole.

Mots clés : *Poids atomique, molécule-gramme, quantité de matière, grandeur, unité de base, IUPAC, chimie physique, ionistes, Ostwald, Van't Hoff, Perrin.*

Key-words : *Atomic weight, gramm-molecule, amount of substance, physical quantity, base unit, IUPAC, physical chemistry, ionists, Ostwald, Van't Hoff, Perrin.*

Le texte officiel qui définit la mole n'est pas réduit à une phrase, une formule simple et concise comme pour le mètre ou le kilogramme. La définition adoptée en 1971 par la 14^e Conférence internationale des poids et mesures (CGPM) s'apparente plutôt à une règle comprenant trois parties qu'à une définition [1]. Cet énoncé composite serait-il l'aboutissement de trois histoires ?

La première phrase (*La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12 - les atomes de carbone doivent être au repos et dans leur état fondamental*) indique la dépendance de l'unité des chimistes à l'égard d'un élément de référence arbitrairement choisi

et impose de remonter à l'origine de ce choix. Elle nous oblige à retracer l'histoire du poids atomique, grandeur chimique, utilisée depuis sa définition du début du XIX^e siècle par le chimiste anglais John Dalton, jusqu'à nos jours où la Commission des poids atomiques

et des abondances isotopiques de l'IUPAC (CAWIA) met régulièrement à jour la table des valeurs.

La seconde phrase (*Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être précisées et peuvent être des atomes, des molécules, des*

Remarques

1. Le nom de l'unité de quantité de matière, la mole, trouve son origine dans l'abréviation du mot allemand *Molekül*, « Mol », proposé en 1893 par le chimiste allemand Wilhem Ostwald pour noter « le poids en grammes numériquement égal au poids moléculaire d'une substance donnée ». « Mole » apparaît pour la première fois en 1902, comme équivalent anglais du terme allemand.

2. Le terme de *poids atomique* continue d'être admis au sein de l'IUPAC. Un article paru en 1992 dans *Pure and Applied Chemistry* rappelle que : « Norman Holden, président de la commission de l'IUPAC des poids atomiques (1979-1983) et un de ses prédécesseurs, Norman Greenwood (1969-1975), recommandaient constamment qu'aucun changement n'intervienne dans le nom « poids atomique » parce qu'il est clairement compris par les chimistes et sans ambiguïté. La plupart des langues européennes ont une traduction directe ou équivalente pour « poids atomique » et « masse atomique ». (De Bièvre P. et Peiser H.S., 1992, « *Atomic weight - the name, its history, definitions and units* », *Pure and Applied Chemistry*, **64**, p. 1535-1543, 1543).

* Mission IPVR, Rectorat, place Lucien Paye, 13621 Aix-en-Provence. Tél. : 04.42.38.64.90. Fax : 04.42.91.70.48. E-mail : christiane.bues@ac-aix-marseille.fr

ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules) met en évidence la spécificité de cette unité car lorsqu'on définit le mètre ou le kilogramme, une telle phrase n'apparaît pas : un mètre de ruban de soie et égal à un mètre de fil de fer barbelé, sur les plateaux de la balance un kilogramme de sel équilibre un kilogramme de sucre. Ces entités étaient inconnues des chimistes du XIX^e siècle et certains, les énergétistes, refusaient farouchement l'hypothèse atomique [2].

Dès lors, des questions surviennent : comment les chimistes exprimaient-ils leurs mesures avant 1969 ? Au XIX^e siècle, atomistes et antiatomistes (savants opposés à l'hypothèse atomique, équivalentistes et/ou partisans de l'énergétique) pouvaient-ils comparer leurs résultats ? A partir des années 1860, les chimistes sont-ils intéressés par les travaux des physiciens qui calculent le nombre de molécules contenues dans un volume de gaz par l'application de la théorie cinétique ? La molécule-gramme ne résout pas notre problème : que mesurent les chimistes avec cette unité qui sera qualifiée de non cohérente aux unités du système international en 1959 par les physiciens métrologues ? L'histoire de cette masse individualisée, dont l'abréviation « Mol » conduira par traduction phonétique à *mole*, occupe une place importante car elle apparaît comme une formule de consensus entre diverses approches des entités matérielles, inventée par les physico-chimistes. Elle trouve son origine dans la possibilité de définir une constante pour les gaz parfaits et elle constitue un outil de laboratoire remarquablement commode. Deux questions se posent alors : comment cette unité conduit à un ersatz de grandeur « le nombre de moles » qui permet l'expression des lois de la chimie générale ? Et pourquoi cette chimie est-elle différente de celle pratiquée avant les années 1880 ? Le nombre de moles est qualifié d'ersatz de grandeur car, contrairement au « nombre de mètres » qui exprime la mesure de la grandeur « longueur », la grandeur mesurée en nombre de moles n'est définie ni par les chimistes ni par les physico-chimistes. Le nombre de moles n'est pas cohérent avec les unités de mesure des grandeurs

physiques, il est spécifique aux mesures réalisées par les chimistes.

Enfin, la troisième partie concerne le troisième point de la définition (*La mole est une unité de base du système international d'unités*), et recherche les causes et les principes qui ont conduit à l'élaboration d'un tel système, les modalités de l'introduction tardive de la mole à ce système et celles de la définition *sui generis* de la grandeur qu'elle mesure signalée dans la première phrase.

Chacune de ces trois histoires est elle-même complexe et implique des interactions entre diverses disciplines. Un concept défini dans le cadre de l'une d'elles se trouve capturé par une autre tout en conservant sa pertinence dans son terrain d'origine. Les concepts, qui participent à la définition, ont chacun un statut, une fonction et un champ de validité propre. Il en résulte qu'une histoire téléologique est impossible car, contrairement à ce qui se produit pour le mètre ou chaque nouvelle définition rend la précédente caduque afin d'obtenir une plus grande exactitude dans les mesures, dans le cas de la mole du SI, les concepts impliqués ne s'emboîtent pas comme des poupées russes. Le poids atomique n'est pas éliminé pas la molécule-gramme qui n'est pas éliminée par la mole dont elle devient une grandeur dérivée.

La spécificité de cette unité par rapport aux autres unités de base du système international (SI) explique-t-elle que son usage rebute parfois les élèves et que la grandeur qu'elle mesure, la quantité de matière, n'est pas encore passée dans les habitudes ? L'étude historique répond aux questions suivantes :

- En quoi l'histoire de la 7^e unité de base du SI est-elle différente de celle de la première introduite dans un système international, le mètre ?

- Comment les chimistes se sont-ils donnés les moyens de travailler au niveau macroscopique sur d'inaccessibles entités microscopiques ?

- A quelle condition les lois expérimentales de la chimie s'expriment-elles dans la logique du calcul des grandeurs physiques ?

- Pourquoi l'expression des quantités chimiques en moles permet-elle la traçabilité des mesures physico-chimiques au SI ?

En conjuguant les exigences métrologiques d'uniformisation et les exigences chimiques d'individualisation, le concept moderne de mole tisse l'histoire de la chimie et de la physique. Les fils de trame n'apparaissent que lorsque les acteurs des deux disciplines doivent s'entendre sur ce concept commun. Les chimistes excellent depuis un siècle dans la détermination des poids atomiques et élaborent pour les besoins de leur pratique tout un système d'unités conventionnelles sur les notions d'atome et de molécule quand les physiciens, qui ont entrepris depuis la fin du XIX^e siècle de construire un système d'unités, se sont efforcés d'intéresser les chimistes à leur entreprise. Mais ces derniers ne peuvent accepter une définition de la mole qui, à l'instar du mètre ou du kilogramme, ferait abstraction de la nature des substances.

L'étude historique du concept d'élément montre la filiation entre le poids atomique, qui permet aux chimistes du XIX^e siècle l'accès à un bon nombre de poids moléculaires et la mole qui est directement reliée à cette grandeur. Nous avons retracé l'histoire de 1869, date de la publication du tableau de Mendeleïev, dans lequel l'élément chimique est identifié par son poids atomique, à 1969, date de la proposition d'une définition de la mole au Comité international des poids et mesures (CIPM) par les unions internationales de chimie pure et appliquée (IUPAC), de physique pure et appliquée (IUPAP) et de normalisation (ISO).

Le poids atomique : grandeur chimique

Le poids atomique est un nombre proportionnel. Sa valeur est relative à une référence conventionnelle qui constitue une caractéristique strictement individuelle définissant l'identité de chaque élément. La nécessité d'un accord sur le choix de l'élément de référence fait que les chimistes sont parmi les premiers scientifiques à se constituer en union internationale à la fin du XIX^e siècle. Au début du XX^e siècle, la découverte de la structure de l'atome change le statut du poids atomique. Le numéro atomique se substitue au poids atomique comme grandeur,

au sens de variable, caractéristique de l'élément. Au sortir de la grande guerre, la détermination des poids atomiques devient une affaire internationale qui mobilise l'IUPAC [3]. La commission des poids atomiques créée en 1921 adopte le poids atomique de l'oxygène comme référence. Mais la découverte des isotopes de l'oxygène suscite un clivage entre les communautés de physiciens et de chimistes. L'utilisation de deux échelles, celle des chimistes fondée sur le poids atomique de l'oxygène naturel (constitué d'un ensemble d'isotopes) et celle des physiciens fondée sur le poids atomique de son isotope 16, empêche toute unification entre les résultats obtenus en physique et en chimie, par exemple dans le domaine de l'électrochimie. L'adoption d'une échelle unique est l'œuvre des physiciens, elle aboutit en 1960 au choix de l'isotope 12 du carbone [4]. Elle constitue la première tentative de normalisation en chimie.

Grandeurs et unités en physique

La construction du système international (SI) met en jeu d'autres types d'exigence et nous oblige à un détour par l'histoire de l'électricité parce que c'est dans ce domaine qu'a été posé et discuté le problème des limites à fixer au nombre et à la nature des unités de base. Le système à trois unités (cgs) élaboré à la fin du XIX^e siècle par Gauss, Weber et Maxwell a été contesté au début du XX^e siècle par un jeune ingénieur italien, Giovanni Giorgi, qui propose un système à quatre unités de base. L'introduction d'une quatrième unité permet de relier les grandeurs électromagnétiques et électrostatiques aux grandeurs de la mécanique. De fait, les concepts de grandeur physique, de grandeur fondamentale, de dimension d'une grandeur, de calcul à l'aide des grandeurs, d'analyse dimensionnelle n'ont rien d'évident et ne seront introduits en physique que lorsqu'ils auront été bien définis en mathématiques. D'où la nécessité d'un nouveau détour par cette discipline pour suivre l'histoire de la mole. Il est difficilement admis que les règles de l'arithmétique s'appliquent à d'autres objets mathématiques que les nombres. Le concept de

grandeur absolue développé par Bertrand Russel suppose un effort d'abstraction auquel ne sont pas préparés ceux qui réalisent les mesures et préfèrent définir un système d'unités pratiques ayant pour référence des étalons matériels. L'idée d'un système à quatre unités de base (MKSA) est adopté lorsque la Seconde Guerre mondiale éclate. Le MKSA (mètre, kilogramme, seconde, ampère), et le SI dans la foulée, voient le jour en 1960. Satisfaits de l'utilisation d'un ersatz de grandeur « le nombre de moles », les chimistes ignorent ces considérations métrologiques. Que mesure-t-on avec cette mole (mol) alias molécule-gramme à laquelle les physiciens refusent l'intégration au SI ?

La molécule-gramme unité consensuelle

En 1883, dans l'article « molécule » de l'*Encyclopaedia Britannica*, Alexander Crum Brown définit la molécule comme l'unité de substance chimique [5]. Il précise cependant qu'au laboratoire les chimistes utilisent la molécule-gramme c'est-à-dire le poids moléculaire exprimé en grammes. Les publications de cette époque montrent que l'étude des solutions et l'expression de la constante d'équilibre n'ont de sens que lorsque les quantités de substances sont exprimées avec cette « quantité moléculaire ». Et, comme le souligne A.F. Hortsmann, le seul moyen pour que la loi des gaz parfaits soit une loi générale est de considérer un volume de gaz parfait correspondant au poids moléculaire exprimé en grammes. Cette quantité fonctionne comme une « jauge chimique ». Et son utilisation est étendue aux solutions par van't Hoff à la faveur d'une analogie entre gaz parfaits solutions idéales (la pression osmotique est substituée à la pression du gaz et le volume de la solution au volume du gaz) [6]. La jauge chimique, jusque là réservée aux substances à l'état gazeux, peut être utilisée pour les substances en solution, donc à toutes les substances, sous réserve de trouver un solvant approprié. Une interprétation de la conductivité apparemment anormale des solutions salines étudiée par Arrhenius et de la

variation de l'acidité des solutions avec la dilution par Ostwald est possible si les quantités mises en solution sont mesurées avec cette unité. En 1893, Ostwald, champion de l'énergétisme, propose dans un manuel de mesures physico-chimiques, une abréviation pour cette unité usuelle. Son utilisation systématique permet aux « ionistes » d'énoncer les lois « numériques » convoitées par les tenants de la chimie expérimentale (Sainte-Claire Deville, Le Chatelier, Berthelot) dont ils ne renient pas les travaux. Gibbs applique le second principe de la thermodynamique, énoncé par Clausius, à un système chimique. Il définit le potentiel chimique d'une substance, l'utilisation de « l'unité des substances » pour exprimer cette grandeur conduit au potentiel thermodynamique d'un système chimique et à la prévision de son évolution. La molécule-gramme, outil de laboratoire pour préparer les solutions, se trouve ainsi capturée ou réappropriée par les thermodynamiciens en quête d'une variable pour exprimer la composition d'un système. Elle devient l'unité de corps pur. La chimie physique engendre la chimie générale avec les travaux de Lewis, De Donder et Prigogine qui systématisent l'utilisation du nombre de moles. Crum Brown signalait la dualité de la molécule-gramme, masse individualisée à l'échelle macroscopique et ensemble d'entités discrètes à l'échelle atomique.

Depuis l'énoncé de la loi d'Avogadro-Ampère, les chimistes savent que des volumes égaux de gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules mais la connaissance de la valeur du nombre de molécules contenu dans la « jauge » ne leur est pas nécessaire. Au début du XX^e siècle, avec « une élégance gauloise », comme le signale Arrhenius, Jean Perrin réalise la jointure entre les mondes atomique et microscopique en déterminant expérimentalement la valeur de ce nombre [7]. Cette valeur dépend d'une grandeur macroscopique, le poids atomique de l'élément de référence et nous ramène à notre première histoire. La molécule-gramme demeure une unité inscrite dans une logique propre à la chimie mais le nombre d'entités qu'elle contient est, lui, une grandeur universelle.

La mole : septième unité de base du SI

La molécule-gramme, masse individualisée, ne permet pas l'expression des lois de la chimie dans le cadre du calcul des grandeurs qui donne une expression universelle aux lois de la nature. La nature de la grandeur mesurée en nombre de moles n'est pas définie. Est-ce une masse, un nombre ou une autre grandeur dont la dimension reste à définir ? Cette question est abordée pendant la Seconde Guerre mondiale, notamment en Allemagne au sein de l'organisation pour les unités et l'uniformisation des formules (AEF). Aboutir à un résultat suppose d'oublier le caractère « utilitaire » de la molécule-gramme et de concevoir le nombre de moles comme la mesure d'une nouvelle grandeur ayant la dimension d'une quantité de matière. A l'instar du nombre de mètres qui exprime la mesure de la grandeur longueur, l'explicitation de la dimension de la grandeur mesurée en nombre de moles transforme « l'ersatz de grandeur » en mesure d'une grandeur, la quantité de matière. La proposition faite en 1961 par le métrologue allemand Ulrich Stille, défendue par les présidents Max MacGlashan et Jan De Boer est adoptée en 1969 [8]. Les quantités chimiques doivent être reliées non plus au kilogramme étalon mais à un « paquet » d'entités associé à une constante universelle, la constante d'Avogadro. Certes, l'introduction de la mole au SI ne constitue pas une solution triomphale comme a pu l'être celle du mètre. Elle répond aux questions posées en préambule puisqu'elle permet la mesure de quantités chimiques en terme de paquets d'entités n , exprimées avec la même unité, la mole, proportionnelle au nombre d'entités N . Cette

invention d'une nouvelle grandeur transforme l'identité de la chimie qui, de science de l'individu, devient science universelle. La quantité de matière (symbole n) apparaît dans l'expression des grandeurs physico-chimiques au même titre que les autres grandeurs de base du SI. Par exemple, pour une réaction déterminée, la vitesse de réaction s'exprime par la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction ξ . L'avancement ξ ($\Delta\xi = \Delta n_B / \nu_B$ où ν_B est le coefficient stœchiométrique du constituant B dans l'équation de réaction utilisée) a la dimension d'une quantité de matière. La vitesse de réaction a la dimension d'une quantité de matière divisée par un temps et elle est mesurée en moles par seconde ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$).

Comme la géométrie, la cinématique, la mécanique, la thermodynamique et l'électricité, la chimie possède une unité cohérente avec celles du SI, dont la définition permet la mesure de l'ensemble des grandeurs physiques. Le choix de la mole comme unité fondamentale renverse la relation masse-quantité de matière dans la mesure où les métrologues travaillent à la définition d'un kilogramme du XXI^e siècle, défini comme la masse d'un nombre d'atomes de carbone 12 [9]. Elle oblige à penser les mesures de quantités de matière en nombres d'entités. Chaque entité étant représentée par une formule traduisant sa stœchiométrie, elle permet la mesure de la diversité des substances chimiques.

Conclusion

L'histoire de ce concept de base révèle sa complexité qui tresse trois logiques distinctes. D'où l'originalité de l'histoire de l'unité de mesure chi-

mique dont l'acte fondateur ne constitue pas une solution triomphale qui périmeraient les concepts antérieurs.

Cette étude historique montre à la fois l'impact épistémologique de l'invention des grandeurs métrologiques et l'hétérogénéité des regards sur la matière, soulignant ainsi l'impossibilité de les réduire au discours d'une seule science qui pourrait se dire fondamentale par rapport aux autres.

Références :

- [1] BIPM, *Le système international d'unités (SI)*, Sèvres, 1991, p. 39.
- [2] Ostwald W., La déroute de l'atomisme contemporain et Lettre sur l'énergétique, *Revue générale des sciences*, 1895, p. 953-958 et 1069-1071.
- [3] IUPAC, *Bulletin*, 1971, n° 41, p. 69.
- [4] IUPAC, Comptes rendus de la 21^e Conférence, Montréal, 2-5 août 1961, 1961, 327 pages, London Butherworth Scientific publications, p. 252.
- [5] Brown A.C., *Molecule, Encyclopaedia Britannica*, 9th Ed. 16, 1883, p. 610-623.
- [6] Van't Hoff H.J., *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous*, Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar, Stockholm, 1886, Bandet 21 n° 17.
- [7] Perrin J., *Les Atomes*, Champs Flammarion, Paris, 1991.
- [8] Stille U., *Messen und Rechnen in der Physik*, Braunschweig, Vieweg, 1961.
- [9] De Bièvre P., Ultra high accuracy isotopic measurements : Avogadro's constant is up !, *Journal of Western Australia*, 1996, 79, p. 11-19.

Voir aussi :

- Les atomes, une guerre de 100 ans, *Les Cahiers de Science et Vie*, Hors Série, 1997, n° 42.
- IUPAC, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Prepared for publication by Mills I., Cvitas T., Homann K., Kallay N., Kuchitsu K., Oxford, 2nd Edition, Blackwell Scientific Publications, 1993.
- Buès C., *Histoire du concept de mole (1869-1969), à la croisée des disciplines physique et chimie*, Thèse, Université de Paris X-Nanterre, 1999.

Rectificatif

La dernière référence de l'article : « Ernest Fourneau (1872-1949), créateur de la chimie thérapeutique en France », par Claude Viel, paru dans la rubrique « Histoire de la chimie » (juin 2000, p. 43-53), est incomplète.

Nous redonnons la référence telle que l'auteur l'avait notée :

- Tréfouël J., Ernest Fourneau (1872-1949), *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 1949, [3], 133, p. 589-595.

La rédaction vous prie de bien vouloir accepter ses excuses.

Chimie francophone

Journées franco-tunisiennes de chimie organique 10-13 avril 2000, Hammamet (Tunisie)

Les premières Journées franco-tunisiennes de chimie organique se sont déroulées du 10 au 13 avril 2000 à Hammamet (Tunisie). Elles ont eu lieu sous la présidence du professeur H. Amri (université de Tunis) avec le concours de la Société Chimique de Tunisie et de la Société Française de Chimie et grâce à la collaboration active et efficace de M. Bellassoued, professeur à l'université de Cergy Pontoise.

Cette manifestation a été soutenue par le Centre National de la Recherche Scientifique, la Mission Scientifique Universitaire des ministères de l'Éducation nationale et de la Recherche, le ministère de l'Enseignement supérieur tunisien, la Faculté des sciences de Tunis et l'Institut Français de Coopération de Tunis.

L'ouverture des Journées franco-tunisiennes s'est faite en présence du professeur R. Chtara (président de la SCT) et du professeur M. Pereyre (président de la division Chimie organique de la SFC). Ces journées ont réuni 108 participants ; 12 conférences, 46 communications orales et 36 communications par affiches ont été présentées.

Les conférences plénières ont été prononcées par les professeurs G. Cahiez (ESCOM, Cergy Pontoise), J. Cossy (ESPCI, Paris), P.H. Dixneuf (université de Rennes), G. Jaouen (ENSCP), J. Lebreton (université de Nantes), P. Pale (université de Strasbourg) et le docteur A. Pancrazi (université de Cergy Pontoise). Les conférences invitées ont été présentées par les professeurs D.J. Aitken (université de Clermont-Ferrand), R. El Gharbi (Faculté des sciences de Sfax), C. Greck (université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines), P. Krausz (université de Limoges) et le docteur D. Desmuelle (université de Paris XI).

Ce programme scientifique a couvert différents domaines de la chimie organique : chimie fine et catalyse, chimie radicalaire, chimie organométallique et bioorganométallique, synthèse asymétrique et synthèse totale, polymères... Les communications orales et par affiches ont été l'occasion de nombreux échanges entre les participants.

Une excursion à Carthage et Sidi Bou Saïd était organisée l'après midi du 11 avril. La visite de ces superbes sites s'est faite sous une pluie torrentielle et nous avons assisté à une rapide montée des eaux dans les rues de Tunis et La Goulette. La soirée du 12 avril a réuni tous les participants autour d'un banquet qui a permis à chacun d'apprécier la cuisine et la musique traditionnelle tunisienne.

Le succès de cette manifestation a été assuré par une parfaite organisation du comité et de son président. Un grand merci à nos collègues tunisiens pour leur accueil chaleureux.

Les deuxièmes Journées franco-tunisiennes de chimie organique auront lieu en France et leur annonce interviendra prochainement.

Christine Greck

Professeur à l'université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines

Recherche

Des catalyseurs énantiosélectifs recyclables

CNRS Info (n° 385) signale que les chimistes du Laboratoire de catalyse et synthèse organique du CNRS, en collaboration avec la société Rhodia, ont mis au point un nouveau catalyseur énantiosélectif hétérogène. La production de molécules optiquement pures est une nécessité pour les industries pharmaceutique et agroalimentaire, l'agrochimie, la cosmétique et la parfumerie. Pour préparer ces composés, la catalyse énantiosélective est une solution de choix.

Il est généralement admis que le BINAP (2,2'-bis(diphényl-phosphino)-1,1'-binaphtyle) est le ligand le plus efficace et le plus général pour la catalyse énantiosélective en phase homogène. Les chercheurs en ont modifié la structure afin de le rendre polymérisable et conduire à un matériau de type « polyurée », tel le poly-NAP, possédant le ligand BINAP dans la chaîne principale.

La mobilité des chaînes relativement courtes (le degré de polymérisation ou nombre de maillons incorporés dans la chaîne varie de 12 à 16) permet une très grande accessibilité des sites catalytiques et une activité élevée. Le poly-NAP possède le même type de symétrie que le BINAP, et conduit à une énantiosélectivité identique à celle obtenue avec le BINAP lui-même ou avec les meilleurs systèmes homogènes actuellement utilisés. Le plus important, c'est que la masse moléculaire élevée assure une insolubilité dans presque tous les solvants et permette sa séparation et son recyclage. Par simple filtration, le produit formé et les polymères catalyseurs sont séparés, ces derniers pouvant être réutilisés tels quels sans perte de sélectivité ni d'efficacité.

Cette nouvelle classe de catalyseurs hétérogènes qui semble posséder toutes les propriétés requises pour des applications industrielles a été brevetée conjointement par la société Rhodia et le CNRS. Son développement est réalisé en commun dans le cadre d'un contrat de recherche.

Contact chercheur :

- Marc Lemaire, Laboratoire de catalyse et synthèse organique, CNRS-Université Lyon I.
Tél. : 04.72.43.14.07. E-mail : marc.lemaire@univ-lyon1.fr
- Jean-Marc Paris, Rhodia. Tél. : 01.55.38.42.31.
E-mail : Jean-Marc.PARIS@EU.RHODIA.COM

Enseignement

L'École des Mines de Paris ouvre un doctorat en mécanique numérique

Pour l'année universitaire 2000-2001, l'École des Mines de Paris a créé une nouvelle formation doctorale en « mécanique numérique ».

Dès la rentrée 2000, une dizaine d'étudiants intégreront ce nouveau cursus au Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF) à Sophia Antipolis ou dans d'autres centres de recherche de l'école.

L'École des Mines souhaite répondre à deux types de besoins :

- former des utilisateurs intelligents et critiques, dans les entreprises utilisatrices de simulation numérique, capables à la fois de traiter des cas complexes sans perdre le sens physique, et possédant le recul nécessaire pour orienter les choix de logiciels ;
- préparer des spécialistes capables de contribuer aux développements de codes numériques, dans les laboratoires ou dans les entreprises qui les commercialisent.

Les thèses se font en collaboration avec l'industrie dans divers secteurs d'activité tels que la chimie, la pétrochimie, la mécanique, la métallurgie, etc.

Les thèses sont financées à hauteur de 9 000 FF net/mois et aboutissent à la délivrance du diplôme de « docteur de l'École des Mines de Paris ».

Ce doctorat s'adresse aux ingénieurs diplômés, DEA sur dossier et entretiens.

Les débouchés sont nombreux et concernent aussi bien les grands groupes industriels que les PMI, dans les départements simulation numérique, recherche et développement, dans les bureaux d'études ou les groupes de développement et de maintenance des logiciels de simulation.

• CEMEF. Tél. : 04.93.95.75.75. <http://www-cemef.cma.fr>

Un mastère en procédés d'extraction et de stabilisation

Archimex (Centre de Recherche et de Formation en Chimie Extractive, Vannes) et l'ENTITAA (École Nationale des Ingénieurs des Techniques des Industries Agricoles et Alimentaires) ont associé leurs compétences et complémentarités respectives pour proposer une formation mastère spécialisé en procédés d'extraction et de stabilisation, axée sur l'obtention et la mise en œuvre des produits naturels intermédiaires (matières premières cosmétiques, extraits végétaux...).

Cette formation vient compléter la formation initiale dispensée dans les écoles d'ingénieurs et les universités. L'objectif est de former des spécialistes pour des fonctions de recherche-développement, production, veille technologique, technico-commercial dans les industries agro-alimentaire, cosmétique pharmaceutique, biotechnologie, chimie fine (industries de l'aromatique et des parfums, des colorants, des produits alimentaires intermédiaires, des aliments-santé, de la phyto-médicamentation, de la production et utilisation d'enzymes...).

Cette formation s'adresse à des étudiants bac + 5 ainsi qu'à des cadres bac + 4 disposant de 3 ans d'expérience professionnelle (possibilité de répartir la formation sur deux ans). Elle comporte 5 mois de cours complétés par 6 mois de travail personnalisé en entreprise.

• Philippe Masson. Tél.: 02.97.47.06.00. Fax : 02.97.47.56.90. E-mail : archimex@archimex.com

Industrie

Une nouvelle usine de PE-HD aux États-Unis

Solvay Polymers, Inc. et Chevron Phillips Chemical Company LP (CPC) ont choisi un site de CPC au Texas pour y construire leur unité commune de production de polyéthylène haute densité (PE-HD) équipée d'un réacteur boucle d'une capacité de 320 000 t/an. CPC et Solvay Polymers détiendront chacune 50 % de cette unité et se partageront la production de PE-HD d'usage général pour extrusion-soufflage. Chaque société commercialisera indépendamment sa part de la production. L'usine, qui sera la plus grande de ce type dans le monde, utilisera la technologie de CPC et son démarrage est prévu pour le quatrième trimestre 2002. Les deux sociétés ont l'intention de construire une deuxième installation commune sur un site de Solvay Polymers en 2005-2007, en fonction de l'accroissement de la demande.

Solvay Polymers Inc., un important producteur américain de résines de polyéthylène haute densité et de polypropylène, est une filiale à 100 % de Solvay America Inc., et fait partie du groupe pharmaceutique et chimique Solvay (Belgique).

Chevron Phillips Chemical Company LP est un des principaux producteurs mondiaux d'oléfines et de polyoléfines et un des principaux fournisseurs de substances aromatiques, d' α -oléfines, de styrènes et de spécialités chimiques. C'est une filiale de Chevron Phillips Chemical Company LLC, détenue à parts égales (50/50) par Chevron Corporation et Phillips Petroleum Company.

Solvay développe ses spécialités fluorées

Solvay Fluor veut plus que doubler ses capacités actuelles de production de Solkane, 134a, un hydrofluorocarbure qui ne présente absolument aucun potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone et qui est principalement utilisé en tant que réfrigérant. Sa production va s'accroître sur le site de Francfort l'année prochaine et une nouvelle usine sera construite.

Les réfrigérants HFC remplacent les CFC pour la réfrigération des aliments dans les supermarchés, dans les entrepôts frigorifiques, le

conditionnement d'air dans les bâtiments et les véhicules ainsi que les pompes à chaleur et les fluides caloporteurs (tels que les systèmes de refroidissement des moteurs). Ces réfrigérants sont non inflammables et très peu toxiques. Ils ne contribuent pas à la formation de smog photochimique et réduisent les émissions de CO₂ qui résultent de la consommation d'énergie.

Solvay est un leader dans la production des produits fluorés ; le groupe se positionne à la deuxième place en Europe et à la quatrième dans le monde.

Plaques en polycarbonate : Makroform a commencé son activité

La société Makroform GmbH à Darmstadt, joint-venture constituée par Bayer AG, Leverkusen et Röhm GmbH, Darmstadt, a commencé son activité le 1^{er} juillet 2000. Makroform développe, produit et commercialise des plaques à partir de polycarbonate et de polyester thermo-plastique. Cette société devient ainsi l'un des plus grands fabricants européens de plaques.

Bayer a transféré dans la nouvelle société ses participations Axxis NV de Tiel (Belgique) et Carbolux SpA de Nera Montoro (Italie). Celles-ci adopteront respectivement les nouvelles raisons sociales de Makroform NV et Makroform SpA, mais conserveront le statut de sociétés indépendantes. Röhm a transféré ses activités dans le secteur des plaques en polycarbonate à l'entreprise commune, dans laquelle Bayer détient une participation majoritaire.

Cette joint-venture permet à Bayer de renforcer sa position sur le marché des plaques de polycarbonate et d'accroître en même temps sa chaîne de valeur ajoutée. Le groupe de Leverkusen, qui avait déjà racheté en 1999, entre autres le belge Axxis, l'australien Laserlite et l'américain DSM Sheffield Plastics, a annoncé le rachat du producteur de plaques sud-coréen Sewon Enterprise Co., Ltd.

Augmentation de capacité pour les polymères à cristaux liquides (LCP)

Pour répondre rapidement à l'augmentation de la demande, DuPont Polymères techniques va plus que doubler sa capacité de production de résines polymères à cristaux liquides Zenite, LCP.

D'ici au troisième trimestre 2001, la première phase de l'extension augmentera de 50 % la capacité de production de polymères de base LCP de l'usine de Chattanooga (Tennessee), pour atteindre un total annuel de 5 400 t. La seconde phase la portera à près de 8 200 tonnes en 2002.

En Asie, la capacité de production des mélanges à base de LCP sera également augmentée l'an prochain sur le site DuPont d'Utsunomiya, au Japon.

Atofina investit dans les élastomères

Atofina annonce son intention de doubler la production de ses élastomères Finaclear, d'ici mai 2001.

Ce projet fait suite à la décision de l'entreprise de procéder à des investissements supplémentaires à l'usine d'Atofina Elastomers implantée à Anvers (Belgique), qui verra sa capacité de production actuelle passer de 20 000 tonnes à 40 000 tonnes par an d'ici 2001.

En outre, les synergies entre les élastomères styréniques Finaclear et le polystyrène continueront à être développées au sein du groupe Atofina.

Cet investissement s'accompagne d'une nouvelle gamme de produits et renforcera la position d'Atofina comme fournisseur sur le marché des résines à haute teneur en styrène.

Lancés sur le marché en 1990, les élastomères Finaclear offrent aux producteurs d'emballage à base de styrène les propriétés optiques et physiques recherchées par les clients de ce secteur.

Atofina Elastomers introduira prochainement une nouvelle gamme de matériaux Finaclear spécifiquement pour l'extrusion. Cette gamme de produits sera dotée de propriétés plus performantes en termes de transparence, de résistance au choc et de transformation pour l'ensemble des applications.

Atofina, branche chimique du groupe pétrolier TotalFinaElf, est né en avril 2000 de la fusion des activités chimiques, pétrochimiques et oléochimiques de TotalFina et d'Elf Aquitaine.

Les résines époxydes vinyl ester Derakane Momentum commercialisées

Après plusieurs mois d'essais en collaboration avec des fabricants sélectionnés, la Dow Chemical Company a annoncé la commercialisation des résines époxydes vinyl ester Derakane Momentum. Cette nouvelle génération de résines présente une plus grande réactivité, une mise en œuvre plus facile, un temps entre gel et polymérisation finale plus court, une fissuration sous tension réduite et une couleur de résine plus claire.

Les résines Derakane Momentum possèdent la même structure chimique que les résines Derakane actuelles, ce qui les rend idéales pour les applications nécessitant une résistance à la corrosion et/ou une résistance structurale exceptionnelles. De plus, ces résines permettent des améliorations de performances et de productivité sans équivalent avec les autres résines époxydes vinyl ester.

Parallèlement à la commercialisation des résines Derakane Momentum au niveau mondial, The Dow Chemical Company a mis en ligne un site Internet performant pour les résines Derakane à l'adresse : www.DERAKANE.com. Ce site fournit des informations techniques régulièrement mises à jour et des ressources en ligne qui vont faciliter la sélection des résines Derakane pour la fabrication d'équipements de haute qualité en plastiques renforcés de fibres (FRP).

Le site comporte, entre autres, une base de données interactive de recommandations anti-corrosion.

Degussa-Hüls investit dans le méthylmercaptopan

Degussa-Hüls (Francfort-sur-Main) construit à Wesseling près de Cologne une unité de production de méthylmercaptopan de 50 000 t/an de capacité. Le méthylmercaptopan est une matière première importante pour la fabrication de la méthionine, un additif alimentaire, dont la production devrait passer alors de 160 000 t à 220 000 t.

Une solution de plus pour le recyclage du PVC : construction d'une première unité industrielle Vinyloop pour le recyclage de câbles à base de PVC

La première unité industrielle de recyclage mécanique du PVC par un procédé de dissolution sélective (procédé Vinyloop) sera construite à Ferrare en Italie et opérationnelle dès la mi-2001.

Mise en œuvre moins de deux ans après l'annonce de la mise au point du procédé Vinyloop, cette unité aura une capacité de production de 8 500 tonnes de PVC recyclé par an. Elle est destinée principalement au recyclage de déchets de câbles électriques usagés et d'emballages souples à base de PVC.

Cinq partenaires finalisent actuellement la constitution d'une joint venture. Il s'agit des sociétés Solvin Italia (joint venture Solvay et BASF) et Adriplast (groupe Solvay), Fitt, Tecnometal et Vulcaflex. Les expériences complémentaires des partenaires dans la production et la transformation de PVC ainsi que dans le recyclage et la mise en œuvre des produits recyclés seront des éléments déterminants de la compétitivité économique du projet.

Le PVC présente l'avantage particulier d'être totalement soluble dans certains solvants et le procédé Vinyloop permet, en utilisant cette caractéristique, de séparer complètement par dissolution le PVC des autres composants. Les solvants, biodégradables, sont utilisés en circuit fermé et régénèrent un PVC de qualité équivalente au produit initial. Efficace et compétitif, ce procédé offre la réponse à l'un des obstacles rencontrés généralement dans le recyclage des matériaux composites : la séparation de différents matériaux intimement liés.

Un autre projet exploitant le procédé Vinyloop est très avancé : il s'agit de l'unité de Ferrari Textiles Techniques (France) pour le recyclage de bâches (bâches de camions, de bâtiment...). D'autres projets, que ce soit par la cession de licences ou au travers de partenariats, sont à l'examen dans différents pays européens.

Nouveau succès pour l'IFP en Libye

L'IFP a signé, avec la société libyenne Agoco, un accord de cession de licence des procédés d'hydrotraitement de naphta, d'isomérisation des paraffines légères incluant un recyclage avec dé-isohexaniseur (DIH), de reformage catalytique et d'élimination du benzène, pour la raffinerie de Tobrouk.

Le procédé Benfree constitue l'une des technologies du portefeuille IFP permettant d'atteindre les nouvelles spécifications des essences. Benfree réduit le benzène dans le pool essence à une teneur inférieure à 1 % volume.

Le démarrage de ces unités, qui font partie du projet d'expansion de la raffinerie de Tobrouk, est prévu en 2004.

Divers

Le prix Henri Moissan

Les chimistes du fluor sont de plus en plus nombreux en France, tant pour des raisons historiques qu'en raison de la multiplication des réalisations industrielles illustrées récemment encore par un article particulièrement bien documenté de *L'Actualité Chimique* sur les polymères fluorés et la publication prochaine d'un numéro spécial du *Journal of Fluorine Chemistry* consacré à la « Fluorine Chemistry in France ». Ils entendent parler tous les trois ans du Prix Henri Moissan décerné sur une initiative française lors des congrès internationaux de chimie de fluor qui se tiennent successivement un peu partout dans le monde, sans toujours être bien informés du mode d'attribution de ce prix qui se veut prestigieux.

Le Prix Henri Moissan a été créé en 1986 avec les fonds industriels encore disponibles sur proposition des trois organisateurs du congrès international qui se tenait à Paris en hommage à l'isolement du fluor élémentaire cent ans plus tôt par Moissan et des travaux qui y ont fait suite. Deux d'entre eux appartenaient au CEA alors très impliqué dans les recherches sur les fluorures, le troisième était universitaire.

Tous les trois ans, le prix est décerné à un scientifique, ayant très fortement marqué de son empreinte la chimie du fluor, par un collège d'une trentaine d'électeurs internationaux travaillant aussi bien dans des laboratoires universitaires que dans l'industrie. Cinq ou six sont français, leur nombre est sensiblement identique dans les grands pays les plus performants : États-Unis, Allemagne, Japon. Beaucoup de pays moins impliqués mais actifs en chimie du fluor sont représentés : Chine, Russie, Israël, Canada... Le corps électoral laisse apparaître un souci d'équilibre entre sous-disciplines, chimie du solide par exemple et chimie organique ou des polymères. Les organisateurs des congrès internationaux font automatiquement partie du collège des électeurs. Dans une certaine mesure, celui-ci est réactualisé avant chaque vote dans le sens du rajeunissement et en tenant compte de la conjoncture scientifique.

Le vote - qui est bien entendu secret - s'effectue en deux tours. Le premier qui peut comporter jusqu'à 5 noms est destiné à sélectionner les scientifiques dignes de recevoir le prix. Le second ne concerne que les électeurs du premier tour auxquels avait été laissé un délai de réflexion d'au moins deux mois : ceux-ci choisissent un maximum de deux noms parmi les plus primés au premier tour.

L'expérience a montré que les choix du second tour ont toujours été clairs, une majorité très nette se dégageant pour le premier. Cinq prix

ont été attribués à des chimistes américains ou anglais : George Cady, Neil Bartlett, Harry Emeleus, Robert Haszeldine et, récemment, à Durham dans le Nord de la Grande-Bretagne, Karl Christe. Le prix 1997 a été décerné à Vancouver à un chimiste du solide français*, le prochain sera remis à la personnalité choisie pour le congrès international de Shanghai en 2003.

La chimie du fluor française a été fortement marquée dès ses débuts par l'impulsion que lui ont donné de grands innovateurs comme Dumas, Frémy et bien entendu Moissan, Prix Nobel 1906. Il est peut-être bon de rappeler que la France dans le domaine du fluor n'a jamais cessé de cultiver un double souci de la découverte et de la réalisation industrielle en s'efforçant, bien sûr, de payer d'exemple sur le plan du rayonnement international.

Nos chimistes du fluor ont organisé plusieurs congrès internationaux ou européens sur le sol français, ceux-ci ont connu un grand succès. Le prochain congrès européen, qui se tiendra à Bordeaux en juillet 2001, annonce dès à présent un nombre record d'inscriptions venues du monde entier.

Paul Hagemuller

Prof. émérite Université Bordeaux I

Dir. honn. ICMCB-CNRS

**Note de la rédaction : Le prix Henri Moissan a été attribué en 1997 à Paul Hagemuller, en particulier pour ses travaux sur les composés fluorés des éléments de transition.*

Le prix Charles Mentzer décerné à H.P. Husson

La Société de Chimie Thérapeutique a décerné sa plus haute distinction, le prix Charles Mentzer (doté par Sanofi-Synthelabo), au professeur H.P. Husson.

Le Lauréat enseigne à la Faculté de pharmacie et dirige l'UMR 8638 « Synthèse et structure de molécules d'intérêt thérapeutique » associée au CNRS et à l'université René Descartes à Paris.

Le Prix lui a été remis lors des XXXVI^e Rencontres internationales de chimie thérapeutique à Montpellier, en juillet dernier.

A cette occasion, il a prononcé une conférence intitulée : « Synthèses énantiosélectives de nouveaux chassis moléculaires azotés pour la chimie thérapeutique ».

Les Campagnes interlaboratoires d'essais d'aptitude : le Laboratoire National d'Essais est le participant pour la France du système européen d'informations EPTIS

EPTIS, le système européen d'informations sur les campagnes interlaboratoires d'essais d'aptitude, a été développé dans le cadre de l'action concertée SMT4-CT98-8002, avec le soutien de l'Union européenne et le support d'EA (European Cooperation for Accreditation), Eurolab et Eurachem.

Ce projet, piloté par le BAM (Institut Fédéral de Recherches et Essais sur les matériaux, Allemagne), a associé les laboratoires de seize pays européens : Allemagne, Autriche, Belgique, Danemark, Espagne, Finlande, France, Grèce, Irlande, Italie, Norvège, Pays-Bas, Portugal, Royaume-Uni, Suède et Suisse.

Les campagnes de comparaison interlaboratoires sont régulièrement organisées pour vérifier la compétence technique des laboratoires qui procèdent tous à l'essai du même échantillon ou d'échantillons similaires.

EPTIS (www.eptis.bam.de) contient des informations détaillées sur les campagnes d'essais de performance organisées dans l'Union européenne. Ces campagnes sont planifiées dans divers domaines d'essais et d'analyses. Le Laboratoire National d'Essais (LNE) est le participant pour la France du système EPTIS.

• **Alain Marschal, Cédric Rivier, LNE, Centre Métrologie et Instrumentation, 1, rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15. Tél. : 01.40.43.37.50. Fax : 01.40.43.37.37. E-mail : cedric.rivier@lne.fr**

Quelques sites Internet concernant la chimie

• **www.chemforlife.org** : ce site éducatif est le résultat d'un partenariat entre 16 centres scientifiques européens et musées de technologie ; il est placé sous les auspices du Conseil Européen de l'Industrie Chimique (CEFIC) entre autres. Le site présente en particulier le projet « chimie pour la vie » mis en place en divers villes européennes. A ce jour, les centres et musées ont déjà présenté 30 projets.

• **www.coatingpowders.com** est un site d'Atofina qui propose des services d'expertises sur les poudres pour revêtement.

• **www.filexport.com** est un site créé à l'initiative du secrétaire d'État au Commerce extérieur qui permet de joindre par message des consultants et des experts sur le « file de l'export » (ou directement en composant le 08.25.01.15.15).

• **www.waste2b.com** est un site entièrement dédié au déchet et au recyclage (achat/vente de produits et services).

• **www.chemresult.com** offre une comparaison en ligne des produits, des prix, des fournisseurs.

• **www.AllianceChem.com** et **ChemSingleSource.com** sont deux sites pour le marché des affaires européennes de la chimie.

Ouvrages des XVII^e et XVIII^e à vendre

Principaux auteurs : Lavoisier, Bertholet, Liebig, Gerhardt, Berthelot...

Contacteur : François Riou, université Bretagne Sud, Campus du Tohannic, 56000 Vannes. E-mail : Francois.Riou@univ-ubs.fr

Livres

DE LA PILE DE VOLTA A LA CONQUETE DE L'ESPACE**Deux siècles d'électrochimie (1799-1999)**P. Bianco
Broché, 266 FF

Publications de l'Université de Provence, 1999

C'est à la fin de 1799, dix ans après que Lavoisier ait publié son *Traité de chimie* regroupant les fondements de la chimie moderne dont il avait été l'un des principaux créateurs, que le physicien italien Alessandro Volta mit au point la pile électrique qui porte son nom. C'était l'acte fondateur de l'électrochimie et le point de départ de recherches fécondes qui se sont développées au cours des XIX^e et XX^e siècles, tant sur le plan théorique que sur celui des applications, variées et multiples.

Le présent ouvrage décrit la genèse de l'électrochimie, aujourd'hui science à part entière, née de la rencontre de la chimie et de l'électricité, développe l'apport des pionniers et des chercheurs qui ont marqué cette discipline, décrit les applications industrielles qui en ont résulté. Si celles-ci se sont surtout développées à partir du XIX^e siècle, notre siècle aura connu l'épanouissement de l'électrochimie analytique, basée sur de nouveaux concepts et sur des approches expérimentales originales. Actuellement, l'électrochimie est en pleine expansion.

Très soigneusement présenté, largement illustré de documents souvent originaux, pourvu d'une importante bibliographie, cet ouvrage, d'une lecture aisée et agréable, s'adresse aux chercheurs et aux étudiants intéressés par l'électrochimie, et plus généralement par l'histoire des sciences.

Claude Viel

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE3^e éditionK. P. C. Vollhardt, N. E. Schore
1332 p., 490 F

DeBoeck Université, Paris, Bruxelles, 1999

Les éditions DeBoeck Université ont publié la troisième édition de cet ouvrage traduit de l'américain par Paul Depovere,

professeur à l'université catholique de Louvain. Les versions antérieures, en langue française (1990), ont connu un succès certain auprès des étudiants, en particulier des candidats aux concours de recrutement du second degré, malgré leur volume. Ce succès est dû à plusieurs facteurs, la langue, la qualité de mise en pages, la présentation colorée et illustrée, et les aides (sommaire détaillé, index, « cartes routières » des réactions de conversion entre fonctions, dessins et photographies, code des couleurs, résumés, exercices et problèmes). Le traducteur nous dit que « *c'est s'illusionner que de penser qu'un étudiant universitaire sera capable d'assimiler les subtilités d'une science tout en évitant les pièges d'une langue étrangère* ». Étudier dans un ouvrage rédigé en anglais peut être certes une manière de s'approprier les termes technico-scientifiques devenus presque exclusivement ceux des échanges dans la discipline en question. Mais si nous encourageons les étudiants à s'ouvrir à la littérature scientifique anglo-américaine, ils n'en restent pas moins rebutés par un gros livre en anglais. De ce point de vue, Paul Depovere a fait, une fois encore, un travail éminemment utile à la communauté des chimistes francophones. On peut signaler aux lecteurs français quelques « belgicisms » sympathiques et termes inusités (dextrorse pour clockwise, isomérisation de structure pour isomérisation de constitution) qu'ils sauront adopter ou « traduire ».

Les auteurs proposent toujours une approche de la chimie organique par fonctions, après une introduction des concepts, classiquement détachée de leurs fondements expérimentaux, et avec la volonté de s'appuyer, plus que dans les éditions antérieures, sur les modèles structuraux, la chimie structurale servant à prévoir et à justifier les réactions. On peut objecter à ce choix que les structures se déduisent des réactions qui leur ont donné naissance et sont elles-mêmes justifiées par les réactions auxquelles elles se prêtent. Comment inculquer aux étudiants l'idée fondamentale que les connaissances chimiques ont une base expérimentale ? Voir, par exemple, l'organisation du chapitre cinq sur la stéréoisomérisation. On ne saurait reprocher à cet ouvrage de ne pas avoir résolu toutes les questions qui se posent à l'enseignement. Il nous faut seulement reconnaître que l'innovation péda-

gogique est un exercice difficile.

Les méthodes d'étude structurale (RMN, IR, UV, SM) sont dispersées et introduites respectivement et un peu arbitrairement après les alcools, et dans les chapitres de présentation des alcènes, des systèmes conjugués non aromatiques et des dérivés d'acides carboxyliques. Leurs informations combinées se trouvent dans plusieurs exercices.

Bien que la chimie soit définie comme « la science qui décrit la structure des molécules et les règles qui régissent leurs interactions », l'objectif assigné à la chimie organique reste classiquement ici la synthèse de nouvelles molécules, la chimie organique structurale et la chimie organique physique ne sont considérées que comme des outils ordonnés à la stratégie de synthèse. A cet égard, l'origine de la chimie organique mérite un meilleur examen que le rappel de la synthèse de l'urée par Wohler. Les auteurs rappellent que « les molécules organiques constituent l'essence même de la vie », ils tentent, dans les limites de nos connaissances, de relier l'architecture de ces matériaux à leurs fonctionnalités biologiques, pharmacologiques, organoleptiques ou mécaniques. On doit relever un réel et utile effort pour illustrer ce cours d'exemples, dans des « encadrés », ayant des applications en biologie ou dans l'industrie. Nous savons bien qu'il ne suffit pas de dire que la chimie sert à produire des médicaments et des matériaux pour changer son image. Mais, si l'enseignement de la chimie concourt à rendre un peu moins mystérieux le fonctionnement de notre corps et moins chimiquement aléatoire le choix des produits que nous destinons à nos usages, peut-être répondra-t-il mieux aux attentes de nos contemporains. Notons que des interprétations bien argumentées sont proposées dans cet ouvrage pour les corrélations entre structures et températures de changements d'états.

Un regret me vient de la similitude que les auteurs veulent faire voir entre bases et nucléophiles, acides et électrophiles. Les étudiants n'ont que trop tendance à les confondre et à sous-estimer l'importance des aspects cinétiques de la réaction en chimie organique. Les flèches mécanistiques, plus nombreuses dans cette édition, sont aussi des informations cinétiques.

Je ne sais pas pourquoi la chloration du méthane est qualifiée de « réaction primordiale ». Les auteurs ont eu le souci pédagogique de placer, dans les formules semi-développées, aux extrémités d'un trait de liaison, les atomes qu'elle associe, en écrivant l'éthane H_3C-CH_3 , mais on trouve aussi CH_3-Cl et $CH_2=CH_2$ et, par force, $H_3C-CH_2-CH_3$, ce qui ne manquera pas de poser d'inutiles questions aux étudiants les plus « fouineurs ». Pourquoi ne pas convenir que l'écriture des formules résulte de conventions et que ces formules ne prétendent pas être des « photographies » des molécules ? Le groupe méthyle serait toujours écrit CH_3 de gauche à droite dans les formules semi-développées, et tout serait clair, homogène et parfaitement défini. On devrait aussi éliminer l'expression « force de liaison » au bénéfice d'énergie et plus précisément d'enthalpie ou d'enthalpie moyenne ; « potentiel d'ionisation » n'est pas davantage admissible, ni « énergie libre » pour enthalpie libre. On trouve aussi « réactionnel » pour réactif (« *le sodium est un métal réactionnel* »). Tout enseignant sait qu'il est très facile de commettre des maladroitures ; ainsi, dans l'un des tout premiers paragraphes, les auteurs mettent en parallèle par la typographie « Une réaction de chloration », « Une réaction de substitution » et « Une réaction d'élimination », maladroiture qui ne se trouvait pas dans la première édition.

L'ouvrage compte vingt-six chapitres. Le premier prétend traiter toute la chimie générale et théorique, y compris dans certains de ses avatars historiques, avec des approximations de langage (structure pour formule, configuration pour forme) qui perturberont l'étudiant déjà instruit sans instruire celui qui ne sait pas. Mieux vaudrait s'être limité aux rappels strictement utiles pour le cours de chimie organique. J'ai aimé les expressions « formule empirique » (pour l'ancienne formule brute) et « formule moléculaire » (confondue dans les manuels français du second degré avec formule brute) et j'ai regretté la substitution de « formule condensée » à formule semi-développée. Je regrette aussi qu'il faille attendre la page 291 pour avoir une définition (erronée) de l'effet inductif comme « la transmission de charge tout au long des liaisons sigma d'une chaîne d'atomes ». Si les auteurs utilisent classiquement des formules mésomères, improprement appelées structures de résonance, le mot mésométrie est absent de l'ouvrage. La polarisabilité est définie dans le chapitre six.

Le second chapitre présente les alcanes, « molécules dépourvues de groupes fonctionnels ». C'est en réalité un chapitre « fourre-tout ». Curieusement, c'est là que les auteurs définissent (et confondent) les fonctions et les groupes fonctionnels. On y trouve que « la fonction carbonyle, $C=O$, se retrouve dans les aldéhydes et les cétones, et si on y adjoint $-OH$ dans les acides carboxyliques ». Bienheureux temps où on apprenait à distinguer un groupe carboxyle d'un carbonyle, et une fonction divalente d'une fonction trivalente. Relativement aux éditions précédentes, la nomenclature a été actualisée, bien que l'on trouve encore « cinq hexanes, neuf heptanes et dix-huit octanes ». J'ajouterai ici que le concept de série homologue, si fécond, est dû au chimiste français Charles Gerhardt (1816-1856), et que dans heptadécane, décane n'est pas d'origine latine mais grecque, comme heptane, et aussi méthane, nom d'une station thermale du Péloponèse où se trouvent des sources d'eau chaude qui libèrent un gaz naturel (le sulfure d'hydrogène). C'est aussi dans ce chapitre qu'est traitée l'isomérisation conformationnelle. A la lecture, on est malheureusement confronté très souvent à des imprécisions ; ainsi, la barrière de rotation de l'éthane ($12,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) est « l'énergie requise pour faire tourner les hydrogènes » sans que l'on indique entre quelles positions relatives. La précision ne vient que trois pages plus loin. Mieux vaudrait aussi réserver le nom de conformères aux conformations stables pour ne pas introduire de confusion avec un état de transition. On introduit aussi dans ce chapitre des rappels sur les aspects thermodynamiques et cinétiques de la réaction. Dans les années 80, on a introduit pour une réaction dont le sens peut être inversé, le qualificatif « renversible » afin de laisser à « réversible » sa signification thermodynamique. J'aurais aimé que cette innovation soit maintenue. Et je préférerais voir exprimer les constantes d'équilibre sans unité comme les activités qui servent à les calculer. On trouve encore dans ce second chapitre la chimie des acides et des bases. Dommage que les auteurs n'aient pas signalé le rôle de la solvataion dans la force de ces espèces et qu'ils ne donnent aucune explication pour les valeurs de pK_a des couples dont l'acide ou la base sont forts dans l'eau. Signalons que l'ion OH^- porte le nom d'hydroxyle (et non hydroxyde). Les électrons de valence étant représentés par des points, on peut

suggérer de représenter les lacunes électroniques, par des carrés vides par exemple, ce qui permettrait de mieux visualiser les flux d'électrons. A ce stade, les exercices sont encore nécessairement académiques.

Dans le troisième chapitre, on traite de l'halogénéation radicalaire et de la combustion des alcanes. Notons que le chemin réactionnel d'une réaction catalysée devrait comporter nécessairement au moins deux étapes et que la recombinaison de radicaux implique la présence d'une autre espèce qui emporte l'excédent d'énergie.

Le chapitre quatre est consacré aux cycloalcanes. Trahis par leur désir d'intéresser les lecteurs, les auteurs commencent par présenter un modèle moléculaire de la noréthandrone dont il est dit que c'est un alcane polycyclique, malgré ses fonctions énone et alcool et ses insaturations. La diosgénine qui suit n'est pas un meilleur exemple. On trouve aussi dans ce chapitre des informations sur les stéroïdes et les terpènes.

Le cinquième chapitre s'intitule stéréochimie. Je me réjouissais qu'y figure un paragraphe sur la projection de Fischer. Néanmoins, il faut rappeler que ce mode de représentation ne convient qu'aux composés possédant au moins deux carbones, la chaîne carbonée doit être verticale, le carbone de plus bas indice vers le haut. Si les auteurs avaient tenu compte de ces précisions supplémentaires, ils ne trouveraient pas « diverses projections de Fischer qui décrivent un même énantiomère ». S'il est un reproche plus fondé à faire à cette projection, c'est de représenter les molécules en conformation éclipsée, souvent la moins stable de celles qu'elles adoptent.

Dans les chapitres six et sept, avec les halogénoalcanes, on rencontre les mécanismes de substitution nucléophile et la nucléophilie. La nomenclature selon laquelle le bromométhane est appelé bromure de méthyle est l'un des systèmes recommandés par l'IUPAC, elle n'est donc pas périmée. J'ai dit plus haut combien je trouvais regrettable l'assimilation insistante des nucléophiles à des bases : « un nucléophile n'est rien de plus qu'une base de Lewis qui attaque un atome électrophile autre que l'hydrogène ». Certes, les auteurs nous disent, sans conviction, que « la basicité est une propriété thermodynamique » et la nucléophilie « un phénomène cinétique » (p. 290). Mieux vaudrait alors chercher

une corrélation entre la polarisabilité des espèces et leur pouvoir nucléophile-nucléofuge qu'entre ce pouvoir et leur basicité.

Dans le chapitre huit (alcools), j'ai apprécié que les auteurs présentent l'analyse rétrosynthétique. Le chapitre neuf couvre les transpositions de carbocations, la chimie des éthers et celles des thiols. La RMN du proton, mais aussi du ^{13}C , fait l'objet du chapitre dix. Notons qu'on ne parle pas couramment de « pic » de RMN mais de « signal ». On trouve ensuite les alcènes et la spectroscopie IR. Il nous semble maladroit d'écrire que les « huiles pour friteuses sont des dérivés d'alcènes » et que l'acide margarique aurait été le nom « donné à l'un des acides gras constitutifs de la margarine », parce que cette dernière n'a été inventée qu'un demi-siècle après la découverte du premier. Le mécanisme des additions électrophiles et les concepts de régiosélectivité et de contrôle thermodynamique sont exposés dans un chapitre très riche sur les réactions des alcènes. Le chapitre treize est consacré aux alcynes. Dans le suivant sont décrites les réactions des diènes conjugués et les spectres électroniques. Les hydrocarbures aromatiques font l'objet des chapitres quinze et seize, suivis des composés carbonyles (chapitre dix-sept), des énols et énonés (chapitres dix-huit), des acides carboxyliques (chapitre dix-neuf), de leurs dérivés et de la spectrométrie de masse (chapitre vingt), des amines (chapitre vingt-un), et des alkylbenzènes, phénols et benzénamines (chapitre vingt-deux). Les équations de réactions sont soigneusement agrémentées des conditions opératoires, solvant, température, catalyseur, et des rendements.

Avec la synthèse de composés β -dicarbonylés et α -hydroxycarbonylés (chapitre vingt-trois), commence une série de quatre chapitres dévolus à l'étude de composés biologiques de premier plan, glucides (chapitre vingt-quatre), composés hétérocycliques (chapitre vingt-cinq), acides aminés, peptides, protéines et acides nucléiques (chapitre vingt-six). On peut reprocher à ces exposés, concernant des réactions biochimiques, trop d'assurance relativement à la « réalité » et à l'unicité des mécanismes rapportés. Par exemple, le rôle catalytique du pyrophosphate de thiamine, coenzyme des transcétolases et décarboxylases d' α -cétoacides, fait toujours l'objet de recherches parce que de nombreux faits expérimentaux

interdisent de réduire cette molécule bicyclique à un ion thiazolium. Rappelons que coenzyme est masculin.

Il est certainement difficile dans un tel ouvrage, qui ne vise pas un public avancé en chimie, de citer ses sources, néanmoins sa richesse documentaire et certaines approximations font regretter l'absence de notes bibliographiques.

De nombreux exercices sont proposés dans le texte. En outre, chaque chapitre est suivi de problèmes accompagnés d'une stratégie de résolution détaillée ; de nombreux autres problèmes mobilisent les connaissances acquises sur l'ensemble du cours qui précède ; des problèmes dits « pour équipes » se prêtent à des débats ; enfin, on trouve sous le nom de problèmes préprofessionnels des QCM utilitaires destinés à préparer les étudiants à leurs concours et examens. Les réactions et les concepts nouvellement présentés sont récapitulés en fin de chapitres.

En conclusion, ce livre foisonnant présente aux lecteurs un panorama étendu de la chimie organique et des fenêtres indispensables sur la biochimie. Son prix reste attractif. Trop ambitieux pour être utilisé comme un livre de cours, il constitue indéniablement malgré l'absence de références bibliographiques un ouvrage de référence pour les enseignants et étudiants du second cycle universitaire. Les inexactitudes et insuffisances que j'ai pu relever les invitent cependant à en faire un usage critique. Mon but serait atteint si ce compte rendu suscitait des réflexions, questions, compléments et avis différents de collègues, et pour certains l'envie de publier leur cours et d'enrichir la panoplie des manuels francophones.

Josette Fournier

LIVRES PARUS

• Chimie physique

P.W. Atkins
(traduction par M. Mottet, révision
J.Guenzet, J. Touillec)
1044 p., 645 FF
De Boeck Université, 2000

• Diffraction des rayonnements. Introduction aux concepts et méthodes

J. Protas
Relié, 325 p.
Dunod, 1999

• Chimie organique : Les grands principes.

Cours et exercices corrigés

John McMurry
(traduction par Ch. Darcel, J. Uziel)
Broché, 638 p.
Dunod, 2000

• Outils mathématiques pour le génie des procédés

Cours et exercices corrigés
Kaddour Najim, Enso Ikonen
Broché, 223 p.
Dunod, 1999

• Biochimie

R. H. Garrett, Ch. M. Grisham
(traduction de la 2^e édition américaine
par B. Lubochinsky)
Broché, 1 292 p., 795 FF
De Boeck Université

• Biotransformations in organic chemistry (4^e éd.)

K. Faber
Broché, 453 p., 242 FF
Springer-Verlag, 2000

• Materials Handbook

F. Cardarelli
Relié, 608 p., 116 \$
Springer, 2000

• Traité de chimie thérapeutique

Vol. 5 - Principaux antifongiques et antiparasitaires
Tome 1 : Antiparasitaires
576 p., 895 FF
Éditions Médicales Internationales,
2000

• Pills, potions and poisons. How medicines and other drugs work

T. Stone, G. Darlington
Oxford University Press, 2000

• Traité des matériaux - Introduction à la science des matériaux (3^e éd.)

J.P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz
Relié, 512 p., 439 FF
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999

• Exposés de chimie

Préparation aux épreuves orales de chimie

M. Ficheux, L. Lecamp, J.-P. Sauvage
Broché, 316 p.
Ellipses

• Le montage de chimie générale (tome 3)

CAPES et agrégation de physique et chimie

S. Antonik
Broché, 192 p.
Ellipses

• Constantes physico-chimiques

(4 volumes à fascicules mobiles)
500 à 600 p. par vol., 4 490 FF (HT)
Techniques de l'Ingénieur

MANIFESTATIONS

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

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

18-19 octobre 2000

8^e Journées de formulation

Besançon

Groupe Formulation

(*L'Act. Chim.*, juin 2000, p. 63)

- D. Vafrey. Tél. : 03.81.66.65.30.

30-31 octobre 2000

Colloque Gaston Planté 2000 : accumulateurs électrochimiques-batteries

Paris

Groupe Electrochimie

(*L'Act. Chim.*, avril 2000, p. 67)

- André Marquet.
E-mail : andre.marquet@edf.fr

7-9 novembre 2000

Euromat 2000

Tours

(*L'Act. Chim.*, avril 2000, p. 68)

- SF2M. Tél. : 01.41.02.03.90.

E-mail : sfmm@wanadoo.fr

16-17 novembre 2000

Club Photochimie : réunion du groupe

(*L'Act. Chim.*, juin 2000, p. 64)

- R. Pansu. Tél. : 01.47.40.27.19/26.

21-23 novembre 2000

30^e Colloque national GFP

Paris

Matériaux polymères et élastomères

(*L'Act. Chim.*, avril 2000, p. 65)

- A.J. Attias. Tél. : 01.44.27.53.02.
E-mail : attias@ccr.jussieu.fr

23-24 novembre 2000

Journées Victor Grignard

Villeurbanne

(*L'Act. Chim.*, juin 2000, p. 64)

- S. Paysant. Tél. : 01.53.59.02.16.
E-mail : sci@wanadoo.fr

6-7 décembre 2000

Chimiométrie 2000

Paris

Groupe Français de Chimiométrie

(*L'Act. Chim.*, avril 2000, p. 65)

- SCI. Tél. : 01.53.59.02.10.

E-mail : sci@wanadoo.fr

<http://www.sfc.fr>

13-15 décembre 2000

Journées françaises de chimie environnementale. Journée française des isotopes stables

Nancy

(div. Chimie analytique)

(*L'Act. Chim.*, juin 2000, p. 63)

- E. Lichtfouse. Tél./Fax : 03.83.59.58.99.

3-5 avril 2001

3^e Colloque Science et technologie des poudres

Nancy

(*L'Act. Chim.*, avril 2000, p. 68)

- Hervé Muhr. Tél. : 03.83.17.51.90.

E-mail : cpic@ensic.u-nancy.fr

14-16 juin 2001

In vino analytica scientia 2001

Bordeaux

(*L'Act. Chim.*, mai 2000, p. 50)

- Congress Rive Droite.
Tél. : 05.56.32.82.29.

12-15 septembre 2001

Interaction of laser radiation with matter at nanoscopic scales

Bressanone/Brixen (Italie)

(div. Chimie physique)

(*L'Act. Chim.*, juillet-août 2000,
p. 79)

- bozio@chfi.unipd.it

Calendrier des manifestations à venir

22-25 octobre 2000

Biotechnology : practice in non-foodproducts

Munster (Allemagne)

- Renseignements : Odette Jansen,
Europoint, PO Box 822, NL-3700 AV
Zeist (Pays-Bas).
Tél. : +31 (30) 6933489.
Fax : +31 (30) 6917394.
E-mail : ojansen@europoint-bv.com
<http://www.europoint-bv.com/events/biotechnology2000>

23 et 30 octobre 2000

Séminaires de chimie organique de l'UPMC

Paris

Les séminaires ont lieu à 11 h, au bâtiment F (74) 8, rue Cuvier, salle 434 (4^e étage).

- 23 octobre : Jerzy Wicha (Varsovie, Pologne) : *Vitamin D-enantioselective total synthesis and probing new alkenylation methods.*

- 30 octobre, Paul Boullanger (Lyon I) : *Néoglycolipides : synthèse, autoorganisation et implications dans la physico-chimie des membranes.*

24 octobre 2000

Des besoins en compétences dans les

métiers de la chimie, biochimie, biologie

Paris

- Renseignements : Chambre
Syndicale des Industries Chimiques
d'Ile-de-France, Le Diamant A,
92909 Paris la Défense Cedex.
Tél. : 01.46.53.11.80.
Fax : 01.46.53.11.91.
<http://www.csic-idf.fr>

25-26 octobre 2000

3rd International carbon black Conference

Mulhouse

- Renseignements : J.B. Donnet,
ENSCMu, 3, rue Alfred Werner,
68093 Mulhouse.
Tél. : 03.89.33.68.45.
Fax : 03.89.33.68.15.
E-mail :
JB.Donnet@univ-mulhouse.fr

25-27 octobre 2000

Chiral Europe 2000

St Julians (Malte)

- Renseignements : Scientific Update,
Wyvern Cottage, High Street, East
Sussex T20 6AE Mayfield (Royaume-
Uni). Tél. : +44 1435 873062.
Fax : +44 1435 872734.
E-mail :
sciup@scientificupdate.co.uk
<http://www.scientificupdate.co.uk>

25-27 octobre 2000

Biocatalysis : green chemistry perspectives

Iowa City (IA, États-Unis)

- Renseignements : John P.N. Rosazza,
University of Iowa, Ctr. for
Biocatalysis & Bioprocessing,
Oakdale Research Park, 2501
Crosspark Rd, IA 52242-5000 Iowa
City (États-Unis).
Tél. : + 1 (319) 335-4900.
Fax : + 1 (319) 335-4901.
E-mail : john-rosazza@uiowa.edu

25-27 octobre 2000

Electro-membrane processes and bipolar membrane technology

Enschede (Pays-Bas)

- Renseignements : Wim Boeken,
Membrane Application Centre
Twente, PO Box 545,
7500 AM Enschede (Pays-Bas).
Tél. : + 31 (53) 483 6330.
Fax : +31 (53) 483 6430.
E-mail : bipol@mact.btc.twente.nl
<http://www.membrane.nl/serve/ed-network/home.html>

26 octobre 2000

École doctorale de chimie organique fine

Lyon

A 16 h, dans le petit amphithéâtre de l'ESCEP : *Nouvelles réactions radicalaires pour la synthèse de produits naturels*, par Philippe Renaud (Univ. Fribourg, Suisse).

- Renseignements : Bernard Cazes,
Université Claude Bernard Lyon,
Lab. Chimie organique I (UMR
CNRS 5622), ESCPE-Lyon (bât.
308), 43, bd du 11 Novembre
1918, 69622 Villeurbanne.
Tél. : 04.72.44.85.39.
Fax : 04.72.43.12.14.
E-mail : cazes@univ-lyon1.fr

27-29 octobre 2000

X^e Rencontres CNRS Sciences & citoyens

Poitiers

- Renseignements : CNRS, Délégation
à l'information scientifique et tech-
nique, 3, rue Michel-Ange,
75794 Paris Cedex 16.
Tél. : 01.44.96.46.34.
<http://www.cnrs.fr>

6-7 novembre 2000

19^e Journées du Club Émulsion

Bordeaux

- Renseignements : V. Heroguez,
LCPO, ENSCPB, Avenue Pey-Berland,
33402 Talence Cedex.
Tél. : 05.56.84.84.82.

Fax : 05.56.84.84.87.
E-mail : heroguez@enscpb.u-bor-
deaux.fr

6-7 novembre 2000

**PIMC2K - 5th edition of the
1st European plant
information management
Conference**

Amsterdam (Pays-Bas)

- Renseignements : Plant-Tech,
Van der Heimstraat 30,
2582 RZ The Hague (Pays-Bas).
Tél. : +31 70 306 031.
Fax : +31 70 358 4533.
E-mail : info@planinfo.com
http://www.planinfo.com

6-10 novembre 2000

**Minatec 2000 - the micro-
and nanotechnologies for
the future**

Grenoble

- Renseignements : Agence Régionale
du Numérique.
Tél. : 04.38.12.31.70.
E-mail :
genevieve.fioraso@numera.org
http://www.minatec.com

8 novembre 2000

**Séminaire du Service des
Molécules Marquées**

Saclay

- La cyclisation électrophile : une
voie d'accès générale aux compo-
sés hétérocycliques, par Gérard
Rousseau (ICMO, Orsay).

- Renseignements : contacter le
secrétariat du SMM.
Tél. : 01.69.08.52.55.

8-9 novembre 2000

Pigments à effets spéciaux

Paris

- Renseignements : Euroforum,
35, rue Greneta, 75002 Paris.
Tél. : 01.44.88.14.97.
Fax : 01.44.88.16.99.
E-mail : infoindustrie@euroforum.fr
http://www.euroforum.fr

8-9 novembre 2000

**Process intensification :
state of the art chemistry**

Delft (Pays-Bas)

- Renseignements : Delft University of
Technology (Pays-Bas).
E-mail : TG-Congres@tnw.tudelft.nl

8-10 novembre 2000

**World ethanol 2000
Conference**

Londres (Royaume-Uni)

- Renseignements : F.O. Lichs, 80
Calverley Road, TN1 2UN Tunbridge
Wells (Kent) (Royaume-Uni).
Tél. : +44 1892 511807.

Fax : +44 1892 527758.

E-mail : conferences@fo-licht.com

9 novembre 2000

**École doctorale de chimie
organique fine**

Lyon

A 16 h, dans le petit amphithéâtre
de l'ESCPE : *Radicaux et anions
anomériques par métallation
réductrice : du lithium au sama-
rium*, par Jean-Marie Beau (Univ.
Paris-Sud, Orsay).

- Renseignements : Bernard Cazes,
Université Claude Bernard Lyon,
Lab. Chimie organique I (UMR
CNRS 5622), ESCPE-Lyon (bât. 308),
43, bd du 11 Novembre 1918,
69622 Villeurbanne.
Tél. : 04.72.44.85.39.
Fax : 04.72.43.12.14.
E-mail : cazes@univ-lyon1.fr

9-10 novembre 2000

**Piles à combustible et
interfaces pour les
transports**

Belfort

- Renseignements : Secrétariat du
L2ES, IGE, 2, avenue Jean Moulin,
90000 Belfort.
Tél. : 03.84.57.82.00.
Fax : 03.84.57.00.32.
E-mail : kauffman@ige.univ-
fcomte.fr

14-15 novembre 2000

**Les nouvelles fibres
textiles**

Paris

- Renseignements : Chantal Faille,
Euroforum, 35, rue Greneta,
75002 Paris.
Tél. : 01.44.88.14.60.
Fax : 01.44.88.14.99.
E-mail : cfa@euroforum.fr
http://www.euroforum.fr

15-16 novembre 2000

**e-business dans l'industrie
chimique**

Paris

- Renseignements : Chantal Faille,
Euroforum, 35, rue Greneta,
75002 Paris. Tél. : 01.44.88.14.60.
Fax : 01.44.88.14.99.
E-mail : cfa@euroforum.fr
http://www.euroforum.fr

15-17 novembre 2000

**NC 12 - Journées
nationales sur les
composites**

Cachan

- Renseignements : Olivier Allix,
JNC12, LMT-Cachan, 61, avenue du
Pt Wilson, 94235 Cachan Cedex.
E-mail : jnc12@lmt.ens-cachan.fr

16 novembre 2000

**Écologie industrielle : vers
de nouvelles formes de
coopération et
d'organisation des
entreprises**

Paris

- Renseignements : Alice Bertrand,
Anvie.
Tél. : 01.49.54.21.16.
Fax : 01.49.54.21.17.

16-17 novembre 2000

**Forum de la connaissance
2000 - Peinture et
corrosion**

Paris

- Renseignements : AFTPVA, 5, rue
Etex, 75018 Paris.
Tél. : 01.42.63.45.91.
Fax : 01.42.63.31.50.
E-mail : aftpva@wanadoo.fr

16-17 novembre 2000

**Journées techniques
Asfilab : produits
alimentaires et
cosmétiques :**

**contaminants chimiques et
biologiques
(progrès récents dans les
méthodes de détection)**

Paris

- Renseignements : C. Chambelland,
Asfilab, 191, av. Aristide Briand,
94237 Cachan Cedex.
Tél. : 01.41.24.88.09.
Fax : 01.41.24.87.99.
http://www.asfilab.org

21 novembre 2000

**Petits déjeuners du CRITT
de Savoie : Les étapes
de la certification ISO 9000
pour les PME-PMI**

Le Bourget du Lac

- Renseignements : Savoie Technolac,
BP 276, 73375 Le Bourget du Lac
Cedex. Tél. : 04.79.25.36.52.
Fax : 04.79.25.36.59.
E-mail : critt73@icor.fr
http://www.icor.fr/critt73

21 novembre 2000

**Vers un espace européen
de l'innovation**

Lyon

- Renseignements : Anvar, 43, rue de
Caumartin, 75436 Paris Cedex 09.
Fax : 01.42.66.02.20.

22-24 novembre 2000

**4^e Conférence de la
Commission européenne :
La recherche pour la
protection, la conservation**

**et la mise en valeur du
patrimoine culturel :
opportunités pour les
entreprises européennes**

Strasbourg

- Renseignements : Ana Marques,
Commission européenne, Service
Commun Interprétation-
Conférences.
Fax : +32 (2) 2953736.
E-mail : ana.marques@cec.eu.int
http://www.europa.eu.int/comm/
research/envsc/culturalheritage.ht
ml

23 novembre 2000

**Qu'est-ce que l'accord en
aromatique ?**

Paris

- Réunion plénière du Club Arômes
alimentaires.
- Renseignements : Association Ecrin,
32, bd Vaugirard, 75015 Paris.
Tél. : 01.42.79.51.00.
Fax : 01.42.79.50.99.
E-mail : agenda@ecrin.asso.fr
http://www.ecrin.asso.fr

23 novembre 2000

**Journée technique du
CRITT de Savoie : Le
traitement des effluents
liquides**

Le Bourget du Lac

- Renseignements :
Savoie Technolac, BP 276,
73375 Le Bourget du Lac Cedex.
Tél. : 04.79.25.36.52.
Fax : 04.79.25.36.59.
E-mail : critt73@icor.fr
http://www.icor.fr/critt73

23-24 novembre 2000

Peri-Tethys

Paris

- Renseignements : Chantal Iannarelli,
C2S, 2, rue des Villarmains, BP 124,
92210 Saint-Cloud.
Tél. : 01.47.71.90.04.
Fax : 01.47.91.90.05.
E-mail : c2s@club-internet.fr
http://www.congres-scientifiques.com

24-25 novembre 2000

**6^e Salon national des
ingénieurs**

Paris-la-Défense

- Renseignements : CNISF, 7, rue
Lamennais, 75008 Paris.
Fax : 01.42.89.82.50.

28-30 novembre 2000

**NanoTech 2000 - 4th
Annual European
Conference on micro &
nanoscale technologies for
the biosciences**

Montreux (Suisse)

- Renseignements : Alain Donzel, Av. de Provence 20, CH-1000 Lausanne 20 (Suisse).
Tél. : +41 21 624 15 33.
Fax : +41 21 624 15 49.
E-mail : symposia@worldcom.ch
<http://www.nanotech2000.com>

28 novembre-1^{er} décembre 2000**Interplastica 2000 :
6^e Salon international du
plastique et du caoutchouc**

Moscou (Russie)

- Renseignements : Promessa, 3, rue de la Louvière, 78120 Rambouillet.
Tél. : 01.34.57.11.44.
Fax : 01.34.57.11.40.
E-mail : Promessa@pelnet.com
<http://www.tradefair.de>

29 novembre 2000

**Journée thématique :
Formulation et mélange de
produits visqueux**

Montaigu

- Renseignements : J.P. Canselier, ENSIGC, 18, chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex 4.
Tél. : 05.62.25.23.31.
Fax : 05.62.25.23.18.
E-mail : JeanPaul.Canselier@ensigct.fr

29 novembre 2000

**Les traitements
biologiques**

Paris

- Réunion plénière du Club Traitement de l'air et des nuisances olfactives.
- Renseignements : Association Ecrin, 32, bd Vaugirard, 75015 Paris.
Tél. : 01.42.79.51.00.
Fax : 01.42.79.50.99.
E-mail : agenda@ecrin.asso.fr
<http://www.ecrin.asso.fr>

29-30 novembre 2000

Mondiaviti

Bordeaux

- Renseignements : Vinitech, Parc des Expositions de Bordeaux, 33030 Bordeaux Cedex.
Tél. : 05.56.11.99.00.
Fax : 05.56.11.99.99.
E-mail : vinitech@bordeaux-expo.com
<http://www.bordeaux-expo.com>

29 novembre-1^{er} décembre 2000**Carbon black world 2000**

San Antonio (États-Unis)

- Renseignements : Melanie Searle, Intertech Conferences, 19 Northbrook Drive, Maine 04105 Portland (États-Unis).
Tél. : +1 (207) 781-9800.
Fax : +1 (207) 781 2150.

E-mail : info@intertechusa.com
<http://www.intertechusa.com>

4-5 décembre 2000

**Journées couleurs et
matériaux**

Nantes

Programme scientifique : origine de la couleur dans les matériaux organiques (absorption, luminescences, diffusion multiple, interférences...); besoins de l'industrie; applications technologiques; contribution orales d'universitaires et d'industriels.

- Renseignements : R. Brec, Institut des Matériaux Jean Rouxel, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 03.
Tél. : 02.40.37.39.16.
Fax : 02.40.37.39.95.
E-mail : Jcouleurs@cnrs-imn.fr
<http://www.cnrs-imn.fr/Jcouleurs.html>

5-6 décembre 2000

Risques boues

Paris

- Renseignements : Pascale El Khoury, Euroforum, 35, rue Greneta, 75002 Paris.
Tél. : 01.44.88.14.90.
Fax : 01.44.88.14.99.
E-mail : plk@euroforum.fr
<http://www.euroforum.fr>

5-6 décembre 2000

**Supply chain dans
l'industrie pharmaceutique
et la chimie des spécialités**

Paris

- Renseignements : Euroforum, 35, rue Greneta, 75002 Paris.
Fax : 01.44.88.16.99.
E-mail : ef@euroforum.fr
<http://www.euroforum.fr>

6-8 décembre 2000

**7th Meeting on
supercritical fluids**

Antibes

- Renseignements : F. Brionne, International Society for the Advancement of Supercritical Fluids, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy.
Tél. : 03.83.17.50.03.
Fax : 03.83.35.08.11.
E-mail : bironne@ensic.u-nancy.fr
<http://www.ensic.u-nancy.fr/ISASF/meeting>

7 décembre 2000

**École doctorale de chimie
organique fine**

Lyon

A 16 h, dans le grand amphithéâtre de CP-Lyon, conférence SFC-Rhodia : *Expeditious approaches to*

biologically important complex natural products, par P. Andrew Evans (Univ. du Delaware, Newark, États-Unis).

- Renseignements : Bernard Cazes, Université Claude Bernard Lyon, Lab. Chimie organique I (UMR CNRS 5622), ESCPE-Lyon (bât. 308), 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne.
Tél. : 04.72.44.85.39.
Fax : 04.72.43.12.14.
E-mail : cazes@univ-lyon1.fr

9-13 décembre 2000

Poly Millennial 2000

Waikoloa (HI, États-Unis)

- (ACS Meeting).
- Renseignements : W.H. Daly, Div. of Polymer Chemistry, Dept. of Chemistry, Louisiana State University, LA 70803-1804 Baton Rouge (États-Unis).
Tél. : +1 (504) 388-3237.
Fax : +1 (504) 388-3458.
E-mail : bill.daly@chem.lsu.edu

10-16 décembre 2000

**Acid rain 2000 : 6th
International Conference
on acidic deposition**

Tsukuba (Japon)

- Renseignements : Acid Rain 2000, c/o International Communications Specialists inc., Sabo Kaikan-bekkan, 2-7-4 Hirakawa-cho, Chiyoda-ku, 102-8646 Tokyo (Japon).
Tél. : +81 (3) 3263 6474.
Fax : +81 (3) 3263 7077.
E-mail : acid2000@ics-inc.co.jp
<http://www.ics-inc.co.jp/acidrain2000/>

14-19 décembre 2000

**International chemical
congress of Pacific Basin
Societies**

Honolulu (HI, États-Unis)

- Congrès organisé par la Chemical Society of Japan, la Canadian Society for Chemistry, le New Zealand Inst. of Chemistry, le Royal Australian Chemical Inst. et l'American Chemical Society.
- Renseignements : ACS Meetings, 1155 16th St., N.W., DC 20036 Washington (États-Unis).
Tél. : +1 (202) 872-4557.
Fax : +1 (202) 872-6128.
E-mail : pacificchem@acs.org

7-11 janvier 2001

**1st International
Conference on organic
chemistry**

Le Cap (Afrique du Sud)

- Renseignements : John F. Gibson, 010CSA, Royal Society of Chemistry,

Burlington House, W1V 0BN Londres (Royaume-Uni).

Tél. : +44 (20) 7437 8656.
Fax : +44 (20) 7734 1227.

E-mail : conferences@rsc.org
<http://www.rsc.org/conferences>

7-14 janvier 2001

**WISOR X : 10th Winter
School on organic
reactivity**

Bressanone (Italie)

Thèmes de cette école à l'intention des thésards et jeunes chercheurs de l'industrie européennes : propriétés moléculaires et mécanismes; réactivité-sélectivité en chimie organique et bioorganique; solvation; interactions non covalentes, hydrophobes et assemblées moléculaires; orbitales frontières, dynamique moléculaire et chimie théorique.

L'école, organisée dans le cadre des programmes Erasmus-Socrates, attribue des bourses pour le financement des frais des étudiants.

Date limite d'inscription : 20 octobre 2000.

- Renseignements : Mme Ruasse, ITODYS-Université Paris 7-Denis Diderot, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 Paris.
E-mail : Ruasse@paris7.jussieu.fr
<http://mail.chor.unipd.it/wisor/winthom.html>

7-8 février 2001

Forum Horizon Chimie

Paris

Le dernier Forum a réuni plus de 3 000 visiteurs venant d'horizons divers, à la recherche d'un emploi ou d'informations : en majorité des étudiants des grandes écoles de chimie françaises et d'écoles généralistes (X, Centrale, Mines...), mais aussi des universitaires, des ingénieurs, des chercheurs et des enseignants, pour favoriser les contacts entre les visiteurs et le monde industriel. Des manifestations annexes seront développées :

- l'European Students Meeting ;
- l'Espace Conseil et Communication avec réunions sur l'embauche, simulations d'entretiens d'embauche, tables rondes ;
- Conférences et projections de films d'entreprises.

Le Forum est organisé par une équipe d'étudiants venant de grandes écoles : l'ENSIC (Nancy), ESCPI (Paris), ECPM (Strasbourg) et ENSC (Paris).

- E-mail : durupt@ensic.inpl-nancy.fr

GRANDS PRIX

Prix Le Bel

Le prix 2000 est partagé entre Didier Astruc et Pierre Dixneuf

• 54 ans, professeur à l'université Bordeaux I, **Didier Astruc** a préparé, sous la direction de René Dabard, une thèse d'État sur la chimie des ferrocènes-cages. Après un stage post-doctoral aux États-Unis (prof. R.R. Schrock au MIT) sur la chimie organométallique du nobium et du tantale, il est détaché pour 4 ans au CNRS à Rennes. C'est à cette époque qu'il commence à développer le concept de réservoir d'électrons en stabilisant un nouveau degré d'oxydation, le Fe^I. Ces composés sont encore actuellement les molécules neutres les plus riches en électrons ayant jamais été isolées et bien caractérisées.

Didier Astruc a combiné l'activation moléculaire et la catalyse classique par les métaux de transition avec l'activation par transfert d'électron.

Une des découvertes majeures de son groupe de recherche a été la polyfonctionnalisation en étoiles des aromatiques polyméthylés par l'intermédiaire de complexes du fer, du ruthénium, du cobalt et du rhodium. Ce concept est maintenant utilisé pour synthétiser des arbres moléculaires de topologies variées dont certaines sont chirales. Didier Astruc a également étudié la structure électronique des radicaux mono- et bimétalliques impliquant de nouveaux degrés d'oxydation (concept de caméléon).

Il a développé les fonctions des complexes réservoirs d'électrons dans trois directions :

- Les transports stoechiométriques d'électron pour l'activation moléculaire et la science des matériaux,
- L'initiation de la catalyse par transfert d'électron en chaîne,
- La catalyse redox.

Après une année sabbatique à Berkeley où il a collaboré à l'université de Californie avec K.P.C. Vollhardt sur la reconnaissance redox dans les complexes homo- et hétérobimétalliques et la synthèse électrocatalytique de zwitterions organobimétalliques initiée par les complexes réservoirs d'électrons du fer (I), il a développé à l'Institut Universitaire de France de nouveaux axes de recherche dans le domaine des nanosciences.

Parallèlement, l'apport de la thermodynamique à la chimie organométallique dendritique a été recherché dans le souci d'établir des références électrochimiques universellement fiables.

Didier Astruc a publié 225 articles et donné 193 séminaires ou conférences de recherche.

Il est l'auteur de *Electron-Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry* (Wiley-VCH), d'un livre de chimie organométallique (à paraître), et rédacteur d'un volume de *Handbook on Electron Transfer*, à paraître chez Wiley-VCH.

Prix de la division Chimie de coordination de la Société Chimique de France en 1981 et Prix franco-allemand Alexander von Humboldt en 1989 (conjointement avec Marc Julia), il a été professeur invité, pour des périodes prolongées (Californie, Allemagne, Espagne).

• **Pierre Dixneuf**, 60 ans, est professeur de classe exceptionnelle depuis 1994. Après une thèse sous la direction de René Dabard, il a effectué un stage postdoctoral avec M.F. Lappert à l'université de Sussex. P. Dixneuf a effectué toute sa carrière à l'université de Rennes.

La contribution scientifique de P. Dixneuf est très importante, plus de 250 articles et 3 brevets ; il a obtenu des résultats remarquables et innovants dans plusieurs domaines :

1. Utilisation des métallacumulènes (vinylidènes, allénylidènes du ruthénium, Ru=C=C_nCRL₂) et l'activation des alcynes.
2. Synthèse de nouveaux systèmes catalytiques dérivés du ruthénium qui se sont avérés de bons catalyseurs de métathèse d'alcynes et d'énynes.
3. Formation sélective de liaisons C-C dans des conditions très douces.
4. Valorisation du CO₂ dans des réactions catalytiques avec économie d'atomes.

Une réaction particulièrement innovante concerne l'addition de carbamate à l'aide de catalyseurs du ruthénium (RuCl₂L arène) sur des acétyléniques monosubstitués. Cette réaction spécifique aux alcynes terminaux conduit à des vinylcarbonates et correspond à une addition non classique de type anti-Markovnikov par l'intermédiaire d'un ruthénium vinylidène Ru=C=CHR électrophile utilisé pour la première fois en catalyse. Cette réaction a permis de développer de nouveaux concepts des métaux vinylidène en catalyse. Ce type de catalyse est efficace pour la synthèse de carbonates cycliques et de vinyloxazolindiones. Ces oxazolindiones ont été valorisées par hydrogénation énantiosélective à l'aide de catalyseurs chiraux du ruthénium.

Cette nouvelle réaction d'activation d'alcynes a été l'étape initiale dans des études d'activations stoechiométriques d'alcynes.

Pierre Dixneuf a présenté de nombreuses conférences. Il a obtenu un prix de l'Académie des sciences et plusieurs distinctions internationales : Prix de Recherche (Fondation A. Von Humboldt), Dr honoris causa (université de Waterloo, Canada), lauréat JSPS du Japon.

Professeur invité dans plusieurs universités (Canada, États-Unis, Espagne, Russie, Japon), il a participé à trois réseaux de recherche européens et a été directeur scientifique adjoint au département Sciences chimiques du CNRS.

Depuis le 1^{er} janvier 2000, il est le directeur du nouvel Institut de Chimie à Rennes.

Prix Süe

Jacques Lucas, 62 ans, est professeur à l'université de Rennes I. Sa première grande découverte

concerne les verres fluorures qu'il a par la suite développés comme guide d'ondes fibrés pour l'infrarouge de 1 à 4 µm et les fibres lasers à base de terres rares. Il a, par la suite, exploité ce résultat remarquable en mettant au point une nouvelle optique IR planaire sur verres de fluorures résultant de l'échange anionique de surface F-/Cl-.

Sa deuxième grande avancée est relative à la découverte des verres à base de chalcogènes, dits « TeX Glass », qu'il a ensuite explorés pour la mise au point d'une optique infrarouge couvrant la bande 2-14 µm et qui a abouti à la conception d'un radiomètre infrarouge pour mesures de températures dans des endroits inaccessibles et d'un analyseur infrarouge déporté utilisant l'absorption par ondes évanescentes pour les suivis de fermentation et l'analyse précoce des cancers de la peau. Il faut par ailleurs souligner que ces travaux l'ont conduit, en collaboration, à la création de la société Vertex pour l'industrialisation (mouillage) de ces verres.

La découverte des verres d'oxyfluorure de bore BOF marque sa troisième grande avancée. Il en a par ailleurs montré le comportement rhéologique original résultant de la formation de mousse de verre, par chauffage. C'est également Jacques Lucas et son équipe qui ont mis en évidence les structures type « spaghetti » de ces verres, par RMN du bore et fluor et simulation structurale par dynamique ionique.

Il faut souligner l'apport incontestable de Jacques Lucas à la connaissance de l'équilibre verre-cristal. Ces études lui ont par ailleurs permis de mettre en évidence et de développer une nouvelle classe de matériaux composites : les vitrocéramiques infrarouges conservant les propriétés de transparence des verres et dans lesquelles les propriétés mécaniques sont renforcées par germination contrôlée de nanocristaux.

Grâce à ses travaux de recherche et à leurs débouchés technologiques, Jacques Lucas a des relations étroites et permanentes avec le monde industriel.

Conférencier invité dans des congrès internationaux, il est également auteur ou co-auteur de plus de 250 publications et de 10 brevets internationaux et éditeur de deux ouvrages.

Les distinctions qu'il a reçues à plusieurs reprises, aussi bien en France (Yvan Peches de l'Académie des sciences, Médaille d'or de l'encouragement pour l'industrie nationale, médaille Louis Bourdon de l'Industrie nationale), qu'aux États-Unis (Georges W. Morey Award de l'American Ceramic Society), ne font que confirmer la très grande notoriété de ce chercheur.

Chimiste du solide de formation, Jacques Lucas a apporté une immense contribution à la connaissance fondamentale des verres, mais aussi à la connaissance de l'optique de ces matériaux, se situant ainsi à l'intersection de la recherche fondamentale en laboratoire et du développement industriel.

PRIX BINATIONAUX

Prix franco-allemand Wittig-Grignard : Alois Fürstner

Alois Fürstner est autrichien. Il est directeur au Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, depuis 1998 et professeur à l'université de Dortmund. Sa renommée est déjà remarquable, compte tenu de son âge (38 ans). Après une thèse en 1987 à Graz (H. Weidmann), il a travaillé à Genève avec W. Oppolzer (1990-1991) avant de devenir chef de groupe au MPI für Kohlenforschung (1993-1998).

Il est parfaitement francophone et francophile. Souvent invité comme conférencier en France (par exemple, aux Journées de chimie organique, 1995, Palaiseau) ou comme professeur invité (université de Lyon 1994, ENS Paris 1999), il y a tissé un réseau de relations scientifiques (par exemple : travaux en coopération avec P. Dixneuf) et amicales.

Il a déjà obtenu des prix en Allemagne : Prix des industries chimiques en 1994, Prix de la Ruhr pour la Science et les Arts en 1998, Prix Leibniz de la DFG en 1999, Prix Thieme-IUPAC en 2000.

Son activité scientifique couvre des domaines variés : nouvelles méthodes de synthèse organique et applications à la synthèse de produits naturels biologiquement actifs ; catalyse ; chimie organométallique ; métathèse des oléfines et des alcynes ; activation des métaux ; réactifs supportés, hétérocycles ; chimie des carbohydrates.

Prix franco-italien : Alfredo Ricci

Alfredo Ricci, 61 ans, a été directeur de recherche au CNR (Ozzano-Emilia, Bologne), et professeur à l'université de Florence, titulaire de la chaire de chimie organique. Il est retourné à Bologne, en 1990, où il occupe la chaire de chimie organique avancée de la faculté de chimie industrielle.

Outre des tâches administratives locales et nationales, Alfredo Ricci a été président de l'OMCOS 5 (Florence 1989) et membre de comités internationaux de plusieurs autres manifestations internationales.

Il a été professeur visiteur dans plusieurs universités (Japon, Espagne) et plus spécialement en France comme professeur associé (Bordeaux 1990, Toulouse 1994, Marseille 1997).

Dès 1971, son activité s'est orientée vers la chimie organométallique du groupe 14. En 1981, il développe des travaux sur les acylsilanes, à l'origine de sa réputation internationale. Cette recherche s'inscrit dans le développement de nouvelles stratégies de synthèse régio-, chemo- et stéréosélectives, dans l'invention de nouveaux réactifs, dans l'approche de cibles synthétiques telles que les molécules d'intérêt biologique, incluant les bio-organosilanes, ou les synthons polyfonctionnalisés. La chimie du silicium, sous

catalyse palladiée, constitue un des thèmes de recherche actuels.

Prix franco-espagnol : Maria Vallet-Regi et José M. Gonzalez-Calbet

Maria Vallet-Regi (faculté de pharmacie) et **José M. Gonzalez-Calbet** (faculté des sciences) de l'université Complutense de Madrid, sont deux grands scientifiques de la chimie du solide de réputation internationale. On leur doit, en particulier, de très beaux résultats de microscopie électronique de très haute résolution (HREM).

Leurs relations avec la France furent continues et exemplaires, notamment avec des laboratoires de Grenoble (Laboratoire de génie physique, Laboratoire de cristallographie de l'INP comme de l'université Joseph Fourier, ou le Laboratoire de chimie du solide de Bordeaux).

Les deux lauréats ont travaillé ensemble pendant les deux tiers de leur carrière scientifique. Actuellement, J. Gonzalez-Calbet s'est orienté davantage vers la caractérisation microstructurale de matériaux mal organisés, en particulier en couplant des approches de type SAED (Selected area electron diffraction) et HREM, et Maria Vallet-Regi s'est spécialisée sur les biomatériaux (de type apatite, ou composites alumine-polymère).

Prix franco-polonais : Janusz Jurczak

Janusz Jurczak, 59 ans, est professeur de chimie organique à l'université de Varsovie.

J. Jurczak entretient des liens scientifiques suivis avec de nombreuses équipes de recherche françaises. C'est un des chimistes organiciens polonais les plus connus, en particulier pour le développement des réactions de cycloaddition sous très hautes pressions.

Par ailleurs, des nouvelles méthodes de synthèse de coronands et de cryptands ont été mises au point, certaines avec l'approche haute pression. Ainsi, des applications de composés macrocycliques à divers problèmes relevant de la chimie supramoléculaire ont été développées.

PRIX SCPS DE TECHNOLOGIE

Décerné pour la première fois, ce prix récompense cette année un travail concernant l'utilisation ou les applications de l'électrochimie. Le lauréat est **Farouk Tedjar**, 50 ans, directeur de la société Recupyl SA, pour un transfert de recherche universitaire vers l'industrie dans le domaine de l'électrochimie. Il s'agit plus particulièrement d'une application de l'électrochimie dans un procédé de recyclage et de valorisation électrochimique des piles et batteries usagées.

Après une thèse d'ingénieur docteur (Grenoble) sur le bioxyde de manganèse utilisé dans les batteries, c'est dans l'équipe dirigée par Mme Poinçon (INPG-CNRS/LEPMI, Saint Martin d'Hères) qu'il a pu faire germer l'idée du procé-

dé de récupération des matériaux des batteries usagées. Un brevet a été déposé par le CNRS et l'INPG au nom des inventeurs, Mme Poinçon et M. Tedjar.

F. Tedjar a tenté de valoriser le procédé en créant une entreprise avec l'aide de plusieurs organismes dont l'INPG et la région Rhône-Alpes. La société Recupyl a été créée et s'est concrétisée par une installation de traitement en Rhône-Alpes et par des cessions de licence dans 5 pays européens.

PRIX DES DIVISIONS

Chimie organique**• Prix pour un universitaire : Jean-Marie Beau**

Jean-Marie Beau, 52 ans, est professeur à l'université de Paris Sud (Paris XI) et directeur de l'UMR CNRS 8614 « Glycochimie moléculaire ».

Après un doctorat d'État à Orléans et 2 séjours à Kiel et à Harvard, il entre au CNRS et devient professeur à Orsay en 1993.

L'activité du lauréat s'est pratiquement toujours située dans le domaine de la glycochimie et de la glycobiologie, où il développe une chimie très innovante qui lui a valu une renommée internationale.

Sur une palette de résultats particulièrement riche, on signalera :

- l'accès aux C-glycosides aromatiques antitumoraux,
- l'utilisation de sulfones anomères pour la synthèse des C-glycosides,
- la synthèse totale du lipopolysaccharide sulfaté,
- la conception et la synthèse d'espèces moléculaires, mimes de ligands de récepteurs membranaires impliqués dans des étapes précoces d'adhésion cellulaire.

Jean-Marie Beau s'est également intéressé aux modèles structuraux des espéramicines et calichéamicines.

Ses réalisations scientifiques sont concrétisées par 82 publications, un brevet avec extension ; il a prononcé une soixantaine de conférences.

La carrière de Jean-Marie Beau a déjà été jalonnée de distinctions : en 1994, le Prix Charles Adam Girard de l'Académie des sciences ; en 1995, la Médaille d'argent du CNRS ; en 1998, le Prix chimie « Veuve Marquiste » de la chancellerie des universités de Paris ; en 1999, le Prix Warber Lambert-Parke Davis aux États-Unis.

• Prix pour un industriel : Alain Commerçon

Alain Commerçon, 51 ans, a une formation d'ingénieur chimiste (ENSC Toulouse) qui précède une thèse soutenue en 1976 dans le laboratoire du professeur J. Normant.

Sa carrière industrielle l'a tout d'abord conduit à l'IRChA, avant d'intégrer, en 1979, le Laboratoire

Rhône-Poulenc de Vitry. Actuellement, il est directeur medicinal chemistry (lead optimisation) et directeur de Med. Chem. I et de HTMC (High Throughput Medicinal Chemistry) chez Aventis Pharma.

Alain Commerçon s'est d'abord intéressé à la chimie de structures pour le traitement, en particulier, de pathologies du système nerveux central. Puis, il s'est particulièrement impliqué dans les travaux se rapportant à la synthèse totale ou l'hémi-synthèse de la giroline et des taxoïdes, deux sujets issus de collaborations avec l'ICSN-CNRS de Gif-sur-Yvette.

D'autres sujets innovants ont été étudiés, comme la recherche d'anticancéreux. Dès 1996, il a été chargé de mettre en place la chimie combinatoire au sein de Rhône-Poulenc.

Depuis, Alain Commerçon élargit ses activités dans le domaine de l'oncologie, du système nerveux central, des antibactériens et de l'asthme/inflammation, tout en développant l'automatisation et la synthèse supportée.

Alain Commerçon est l'auteur de plus de 50 publications et de 56 brevets. Il a été invité dans de nombreux congrès. Ses travaux ont été récompensés à deux reprises par le Prix de la recherche Rhône-Poulenc.

• Prix de thèse : Frédéric Coutrot

Frédéric Coutrot, 26 ans, a effectué ses études à l'université de Nancy. Sa thèse, préparée sous la direction du professeur Grison est intitulée : « Préparation de nouveaux synthons α -aminoacides C-glycosylés en position 5 d'un furanose ou en position 6 d'un pyranose et applications à la synthèse de nouveaux glycopeptides ». Il effectue actuellement un stage post-doctoral à l'ENSIC de Nancy (Dr Marraud).

Le lauréat a réalisé un important travail dans le domaine des glycopeptides. Après avoir mis au point une synthèse stéréosélective, efficace, d'aminoacides C-glycosylés mettant en jeu, notamment, un réarrangement d'esters glycidiques α -halogénés, il a utilisé quelques-uns de ces synthons pour préparer des analogues de la leucine-enképhaline susceptibles d'interagir de façon sélective avec les récepteurs opiacés.

Le travail synthétique, complété par une analyse structurale approfondie (RMN, RX, modélisation moléculaire), devrait permettre une conception beaucoup plus rationnelle de molécules présentant des propriétés analgésiques.

AUTRES PRIX

Prix Acros-SFC : Bruno Figadère

Bruno Figadère, 40 ans, est directeur de recherche au CNRS, à la faculté de pharmacie de Châtenay-Malabry (Paris Sud). Après une thèse réalisée au Laboratoire des organoéléments (J. Normant, Université P. et M. Curie) dans l'équipe de Gérard Cahiez, sur la réactivité des composés organomanganés, il effectue un stage post-

doctoral (1988-1990) chez le professeur W.H. Okamura à Riverside (University of California). En janvier 1990, il entre au CNRS dans le Laboratoire de pharmacognosie et y devient directeur de recherche en 1997.

L'activité de recherche de Bruno Figadère se situe en synthèse totale et plus précisément dans la conception, la synthèse et l'évaluation biologique de produits naturels possédant des propriétés pharmacologiques.

En 1995, dans un article dans *Account of Chemical Research*, il a rassemblé l'essentiel de son apport scientifique sur l'étude et la synthèse totale des acetogenines d'Annonaceae. Ces composés, qui manifestent des propriétés antitumorales, sont caractérisés par une longue chaîne carbonée (35 à 37 atomes de carbone) débutant par une lactone et ponctuée de plusieurs fonctions oxygénées telles que cycles tétrahydrofuranniques, époxydes, groupes hydroxyles et cétones.

Bruno Figadère est l'auteur de 53 publications, a participé à la rédaction de chapitres de livres ou encyclopédies et a donné de nombreuses conférences. Il participe à l'enseignement à la faculté de pharmacie et à l'ESCOM.

Prix Sigma-Aldrich-SFC : Olivier Legrand

Olivier Legrand, 29 ans, est ingénieur ENSSPI-CAM. De 1996 à 1999, muni d'une BDI-CNRS-PACA, il prépare sa thèse au Laboratoire de synthèse asymétrique à l'université Aix-Marseille III sous la direction de Gérard Buono. Son mémoire est intitulé « Nouveaux oxydes d'ortho-hydroxyarylyphosphines chiraux. Synthèse et applications en catalyse asymétrique ». Il est actuellement en stage post-doctoral dans le laboratoire du professeur Pfaltz à Bâle.

Le lauréat a obtenu d'importants résultats tant sur le plan fondamental qu'appliqué. Il a mis au point une voie d'accès à de nouveaux oxydes de phosphines chiraux ; la voie de synthèse retenue s'appuie sur les réarrangements anioniques [1,3] où un phosphoryle chiral d'un ester de phénol migre vers la position ortho avec rétention de configuration de l'atome de phosphore. Les nouveaux ligands ainsi obtenus ont été utilisés avec succès en catalyse asymétrique pour l'addition énantiosélective du diéthylzinc aux aldéhydes aromatiques et l'addition du cyanure de triméthylsilyle.

Prix Dina Surdin : Sophie Faure

Sophie Faure, 26 ans, a préparé une thèse de doctorat sous la direction d'Olivier Piva dans le Laboratoire de Jean-Pierre Pete à Reims. Le travail intitulé « Photocycloadditions et photoréarrangements asymétriques. Applications à la synthèse de produits naturels » est soutenu en novembre 1999. Sophie Faure est actuellement en stage post-doctoral dans le Laboratoire du professeur Dieter Enders à Aix-la-Chapelle. Il s'agit d'un important travail de synthèse orga-

nique mettant en jeu une étape clé photochimique. La stratégie consiste à effectuer une cycloaddition photochimique 2+2 diastéréosélective en utilisant un inducteur chiral récupérable. Sophie Faure a ainsi synthétisé des molécules complexes de la série des vinylspirolactones ou spirolactames ; elle accède de façon élégante au squelette spiranique de la sibirine. La stratégie a aussi été adaptée à la synthèse du squelette de l'italicène, sesquiterpène tricyclique dont aucune synthèse énantiosélective n'avait encore été décrite.

Sophie Faure a enfin réalisé une synthèse énantiosélective, rapide et élégante, d'alcools terpéniques par déconjugaison diastéréosélective d'esters insaturés par voie photochimique ; elle obtient ainsi le lavandunol, le sesquilandunol et des analogues, avec des excès énantiomériques supérieurs à 90 %.

DIVISIONS

Chimie organique

5 décembre 2000

Journée de la division

Paris

Cette journée qui se tiendra à l'ENSCP est couplée avec la Société de Chimie Thérapeutique et l'Académie de Pharmacie.

- 9 h, ouverture.

- 9 h 10, *Insights into the mechanism of action of glycosidases*, par Andréa Vasella (Zurich).

- 10 h 20, *L'approche biomimétique pour la synthèse d'alcaloïdes : pourquoi faire compliqué alors que l'on peut faire simple ?*, par Henri-Philippe Husson (Paris V).

- 10 h 50, pause.

- 11 h 10, *Réactions de cycloaddition [2+2] catalysées par un acide de Lewis. Études de mécanisme et applications en synthèse totale*, par Jean-Marc Pons (Marseille).

- 12 h, Prix Servier de la Société de Chimie Thérapeutique.

- 12 h 20, déjeuner.

- 14 h 30, *Nouvelles approches en chimie et biochimie des lignines*, par Liliane Gorrichon (Toulouse).

- 15 h 20, *Préparation de nouveaux synthons α -aminoacides- α -C-glycosylés et application à la synthèse de nouveaux glycopeptides*, par Frédéric Coutrot (Nancy), Prix de thèse de la division.

- 15 h 40, *Utilisation d' α - et β -hydroxyacides comme espaceurs chiraux en photocycloadditions [2+2] intramoléculaires asymétriques. Application à l'approche synthétique de l'Italicène*, par Sophie Faure (Reims), Prix Dina Surdin.

- 16 h 20, pause.

- 16 h 40, *Synthesis of signals transduction modulators in solution and on the solid support*, par Herbert Waldmann (Max-Planck-Institut, Dortmund).

- 17 h 10, *New organometallic cross-coupling reactions ; mechanistic insight and synthetic applications*, par Andrew Evans (Delaware), conférencier Rhodia SFC 2000.

- Renseignements : **Éric Fouquet**.
E-mail : e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr

Matériaux polymères et élastomères

24 janvier 2001

Journée Plastiques alvéolaires

Douai

Cette journée est organisée conjointement par la section Nord du Groupe Français des Polymères (GFP), le Groupement des Industries de la Plasturgie Nord/Pas-de-calais (GIP) et l'École des Mines de Douai.

- Renseignements : **Claude Loucheux** ou **Michelle Delporte**, Laboratoire de Chimie macromoléculaire, bât. C6, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.43.47.51/49.64. Fax : 03.20.43.43.45. E-mail : gfp-secnord@univ-lille1.fr

PARRAINAGES

Novembre 2000

Réunions des Clubs du Cercle des Sciences Analytiques

Paris

- 8 novembre 2000, Club Chimiométrie et Assurance Qualité & Club Environnement : *Comprendre et interpréter les résultats d'études environnementales*
- 23 novembre 2000, Club Analyse sensorielle : *Time intensity-Contrôle qualité en analyse sensorielle*, par M. Danzart.
- 29 novembre 2000, Club Spectrométrie atomique : *De l'intérêt et du bon usage des essais interlaboratoires/Introduction non conventionnelle d'échantillons dans un ICP*.
- Renseignements : **CSA**, BP 429, 16, rue Claude-Bernard, 75233 Paris Cedex 5. Tél. : 01.47.07.18.99. Fax : 01.47.07.33.17. E-mail : csa@formation-conseil.com

9 novembre 2000

4^e Journées Cathala-Letort : Traitement des odeurs

Courbevoie

- Renseignements : Société Française de Génie des Procédés, 24, avenue Jean Jaurès, 69153 Décines Charpieu Cedex. Tél. : 04.72.08.96.86.

10 novembre 2000

Journée d'hommage à Olivier Kahn

Paris

- 10 h 30 : accueil par D. Olivier et J. Etourneau.
- 10 h 40 : Axel Kahn.
- 11 h : *Magnétisme moléculaire, un hommage à Olivier Kahn*, par M. Verdagner (Université P. et M. Curie, Paris).

- 11 h 30 : *Magnets and molecules : people and principles*, par P. Day (Royal Institution, Londres).

- 14 h : *From molecular magnets to magnetic molecules*, par D. Gatteschi (Université de Florence, Italie).

- 14 h 30 : *Vers des machines et moteurs moléculaires*, par J.P. Sauvage (Université Louis Pasteur, Strasbourg).

- 15 h : *Multistabilité moléculaire : implications pour les commutateurs et machines moléculaires*, par J.P. Launay (Université Paul Sabatier, Toulouse).

- 15 h 30 : *Olivier Kahn, ciseleur de molécules magnétiques*, par C. Mathonière (Université Bordeaux I).

- Renseignements : **Michel Verdagner**, Laboratoire de chimie inorganique et matériaux moléculaires, case 42, bât. F74, Université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.55.62. Fax : 01.44.27.38.41. E-mail : miv@ccr.jussieu.fr

13-15 novembre 2000

Journées Matériaux polymères aromatiques et hétérocycliques, présent et futur

Paris

- Renseignements : Journées Matériaux polymères, CNRS-LMOPS, BP 24, 69390 Vernaison. Tél. : 04.78.02.22.72. Fax : 04.78.02.77.38. E-mail : mercier@lmops.cnrs.fr

3-5 avril 2001

3^e Colloque Science et technologie des poudres

Nancy

- Renseignements : **Hervé Muhr**, LSGC, BP 451, 54001 Nancy Cedex. Tél. : 03.83.17.51.90. Fax : 03.83.32.29.75. <http://www.ensic.u-nancy.fr/ENSIC/LSGC/>

15-17 mai 2001

VIM 2001 : visualisation, image, modélisation

Nancy

- Renseignements : **Claude Poulain**, CPIC-Groupe ENSIC, BP 451, 54001 Nancy Cedex. Fax : 03.83.17.52.15. E-mail : cpic@ensic.u-nancy.fr <http://www.ensic.u-nancy.fr/VIM2001/>

2-6 juillet 2001

10th ISHHC : International Symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis

Villeurbanne

- Renseignements : **Catherine Santini**, Laboratoire COMS-CNRS/CPE UMR 9986, bât. F308, CPE Lyon, 43, bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04.72.43.18.10. Fax : 04.72.43.17.95. E-mail : shhc10@cpe.fr <http://www.cpe.fr/lcoms/shhc10/>

ANALYSIS European Journal of Analytical Chemistry (EurJAC)

Sommaire du n° 4/2000

Dossier : Mass Spectrometry for the study of natural mechanisms

- Foreword, by E. Lichtfouse.
 - Electropray ionisation mass spectrometry (ESI-MS) : a powerful tool for the evaluation of chiral recognition in host-guest complexation, by H. Nierengarten, E. Leize, C. Garcia, G. Jeminet, A. Van Dorsselaer.
 - Poly(ethylene glycol) in electrospray ionization (ESI) mass spectrometry, by S. Varray, J.-L. Aubagnac, F. Lamaty, R. Lazaro, J. Martinez, C. Enjalbal.
 - Unusual behavior of gem-diamino peptides in fast atom bombardment and electrospray ionization mass spectrometry, by B. Vivet, F. Cavelier, C. Enjalbal, J. Martinez, P. Sanchez, J.-L. Aubagnac.
 - Investigation of the in vitro metabolism of 17 β -estradiol by LC-MS/MS using ESI and APCI, by E. Rathahao, A. Hillenweck, A. Paris, L. Debrauwer.
 - ESI-MS for the measurement of bovine and porcine somatotropins, by N. Rochut, B. Le Bizet, F. Monteau, F. André.
 - Gas and liquid chromatography-mass spectrometry of aldehydic products from lipid peroxidation, by M. Enoiu, M. Wellman, P. Leroy, J.-M. Ziegler, N. Mitrea, G. Siest.
 - Polycyclic aromatic hydrocarbons in highway plants and soils. Evidence for a local distillation effect, by C. Bryselbout, P. Henner, J. Carsignol, E. Lichtfouse.
- Original articles**
- Simultaneous determination of nitrite, nitrate, sulphate and phenolic compounds, by sequential injection analysis, in wastewaters, by R.A.S. Lapa, J.L.F.C. Lima, I.V.O.S. Pinto.
 - Determination of residual sodium content in silver and silver oxide composite materials, by R. Vivier, L. Muhr, H. Muhr, E. Plasari.
 - Evolution of camphor and others components in the essential oils of two labiate species during the biological cycle, by J. Kaloustian, A.-M. Pauli, J. Pastor.
 - Determination of selenium in rat brain by synchrotron radiation X-ray fluorescence, by N. Schulmann-Choron, P. Chevallier, J. de Ceaurriz, Ch. Souleau.
 - Synergistic extraction of some divalent metal cations with 3-phenyl-4-benzoylloxazol-5-one and P=O donor ligands in chloroform, by K. Torkestani, G.J. Goetz-Grandmont, J.-P. Brunette.
 - Suitability of different plastic materials for head or nose spaces short term storage, by J. Pet'ka, P. Etiévant, G. Callement.
 - Non-invasive confirmation of the identity of tablets by near-infrared spectroscopy, by M. Ulmschneider, E. Pénigault.

Offres

Cette rubrique est consultable sur notre site Internet (<http://www.sfc.fr>, rubrique bourse de l'emploi). Vous y trouverez des offres que nous n'avons pu publier dans L'Actualité Chimique compte tenu des délais d'impression.

Pour répondre à une offre, merci d'adresser votre lettre de motivation et votre CV à Roselyne Messal, SFC, qui transmettra. Tél. : 01.40.76.71.64. Confidentialité assurée.

Postes de professeurs

97381 - Academic position (Catholic University of Louvain, Bruxelles)

Applications are invited for the position of assistant professor in the field of industrial toxicology and hygiene. We are seeking a highly motivated person with a solid scientific background in industrial hygiene along with analytical chemistry to join our research programme and activities of service (<http://www.md.ucl.ac.be/toxi/>). The position will be available from **September 2001**.

The successful candidate will be responsible for the development of a high level expertise in the measurement of airborne industrial pollutants in close contact with local occupational physicians and hygienists ; he will also be required to conduct a scientific research programme in related areas. Teaching responsibilities (French) might also be included.

Specific required qualifications include :

- a PhD degree in applied sciences, sciences or equivalent,
 - relevant experience in the field of industrial hygiene (assessment of exposure to chemicals and or particles, ventilation, filtration, protective equipment...)
 - proven experience in the research hands on quality assurance programmes will be a significant asset.
- Applications will be sent to the Rector of the University not later than **December 2000** and will contain :

- a copy of the applicant's final degree certificate (notarised if not a degree granted by the UCL),
- a full curriculum vitae,
- a bibliography and abstracts of the applicant's five most important publications,
- the names and addresses of four academics of international reputation - not members of the UCL - from whom references may be asked,
- a text of about 3 500 characters describing the research project which the applicant wishes to carry out,

- a text of about 3 500 characters explaining the applicant's views on teaching and the type of education that should be promoted.

The applicants can request the Dean of the Faculty of Medicine (Moulin@smd.ucl.ac.be) to provide them with a detailed description of the post.

- For more information, contact : D. Lison, MD PhD, Industrial Toxicology and Occupational Medicine Unit, Catholic University of Louvain, Clos Chapelle-aux-Champs, 30.54, B-1200 Brussels, Belgique.
Phone : +32 (2) 764 32 20.
Fax : +32 (2) 764 32 28.
E-mail : Lison@toxi.ucl.ac.be
<http://www.md.ucl.ac.be/toxi/intro.htm>

97387 - Professeur (section CNU 31)

Profil : simulation, modélisation, milieux divisés.

Un poste de professeur des Universités (31^e section du CNU) est susceptible d'être publié à la deuxième campagne 2000 à l'université de Provence, UFR Sciences de la matière (**prise de fonction 1^{er} février 2001**).

- Du point de vue de la recherche, le candidat s'intégrera dans l'équipe « Adsorption à partir de gaz ou de solutions par les solides poreux ou pulvérulents » de l'UMR 6121 Madirel. Cette équipe développe des travaux sur les phénomènes d'adsorption dans les milieux divisés (zéolithes, solides mésoporeux, suspensions). Le candidat devra développer au sein de cette équipe un axe simulation-modélisation appliqué à l'étude des phénomènes d'adsorption ou de mouillage ainsi que des transitions de phase solide-liquide dans les systèmes divisés. Le candidat devra posséder, outre les différents outils de la modélisation (méthodes du type Monte Carlo ou dynamique moléculaire), une solide culture en thermodynamique.

- Du point de vue de l'enseignement, l'université de Provence possède une forte tradition en thermodynamique et en chimie physique. Le nouveau professeur enseignera ces matières dans les différents cycles.

- Contact : professeur Yvan Massiani.
Tél. : 04.91.10.62.66.
E-mail : ymass@up.univ-mrs.fr

Offres dans l'industrie

Dans le cadre de la démarche de Progrès continu initiée par le groupe et en vue d'atteindre ses objectifs, le site Aluminium Pechiney de Dunkerque recherche :

• 97378 - Conseiller technique électrolyse Junior

Ce conseiller, sous la responsabilité du chef de secteur électrolyse, participera à l'animation de 5 équipes de 18 opérateurs en 3 X 8, et prendra en charge des missions spécifiques confiées par le chef de secteur (techniques d'animation de groupes de travail...).

Profil :

- Homme de terrain, pragmatique et autonome, de formation **bac + 2 en chimie**, avec une **première expérience**.

- La **maîtrise de l'anglais** et la mobilité sont indispensables pour évoluer au sein du groupe.

Les postes se situent à Dunkerque, mais les entretiens auront lieu à Lille.

• 97382 - Conseiller technique laboratoire (secteur Labo/Environnement)

Mission :

- Garantir la bonne mise en œuvre du métier des opérateurs du laboratoire au quotidien et contrôler l'application des règles techniques et d'organisation d'un laboratoire de contrôle de fabrication ;
- Garantir la justesse et la fiabilité des analyses de fabrication et de contrôles environnementaux ;
- Participer à l'optimisation de la productivité du laboratoire ;
- En assurer le développement et participer à la formation du personnel.

Profil :

A 30 ans environ, de formation **bac + 2** dans la filière **laboratoire, physiques ou chimie**, avec une expérience dans un labo de contrôle, une **bonne connaissance des procédés physico-chimiques d'analyses** (spectrométrie d'émission, analyses par fluorescence X et diffraction X, chromatographie en phase liquide), d'analyses chimiques quantitatives, ainsi qu'en contrôle statistique de procédés (SPC), vous maîtrisez l'anglais, ainsi qu'Excel, Word, logiciel de statistiques, et êtes mobile pour des déplacements en France.

• 97383 - Conseiller technique Junior en procédé anodes

L'usine de Dunkerque produit 230 000 t/an de plaques de laminage en aluminium par électrolyse ainsi que les anodes nécessaires à cette opération (100 000 t/an). Les ateliers fonctionnent en feu continu, avec des équipes autonomes d'opérateurs qui sont pilotées par des superviseurs et soutenues par des conseillers techniques à la journée. L'effectif du secteur Anodes est de 90 personnes au sein d'une usine de 600 personnes.

Mission :

- Assister le superviseur procédé afin de garantir

pour le secteur la qualité des matières premières et des anodes produites.

- Conduire des essais afin d'améliorer le procédé et de réduire les coûts de fabrication.
- S'assurer de la qualité des anodes vendues aux clients extérieurs au groupe, de leur conditionnement et des informations qualité fournies.
- Mettre en œuvre les missions qualité qui sont confiées.
- Participer à l'animation des groupes de travail avec des opérateurs et des techniciens.
- Participer aux actions de formation du personnel et participer à leur évaluation.
- Etre l'interlocuteur des équipes de production en cas d'incident majeur (à toute heure de la journée, les ateliers travaillant en continu).

Profil :

- Jeune technicien, de formation bac + 2 scientifique, avec des connaissances en physique et chimie.
- Mobilité exigée.

Bien que ces postes soient basés à Dunkerque, les entretiens auront lieu à Lille.

Cette société, filiale d'un groupe industriel implanté internationalement, figurant parmi les grands acteurs mondiaux de la chimie de spécialités à forte valeur ajoutée, génère un chiffre d'affaires B. to B. d'environ 40 milliards FF pour un effectif supérieur à 23 000 personnes, et est cotée sur plusieurs places boursières.

- Elle est n° 1 mondial sur son marché, dont, avec un chiffre d'affaires de 1 milliard FF pour un effectif de 900 personnes, elle contrôle plus de 30 %. Avec 4 centres de R & D dans le monde, elle consacre environ 7 % de son chiffre d'affaires au budget R & D ce qui est, et de loin, le taux le plus élevé du groupe.

- Elle jouit d'une image et d'un historique de profit excellents et recherche :

• 97384 - Directeur d'un centre de R & D

*Industrie chimique de spécialités : terres rares
Marchés professionnels*

La fonction et son contexte :

- Il s'agit de pourvoir à la succession de l'actuel titulaire, qui, récemment promu, fait l'objet d'une mobilité interne.
- Directement et opérationnellement rattaché au directeur industriel de la société, et en relation fonctionnelle avec son directeur R & D, le futur titulaire se verra confier l'entière responsabilité de l'animation des hommes, de leurs travaux scientifiques et techniques, et des budgets correspondants.
- Avec la présence sur le même site - le seul au monde à pouvoir séparer et produire industriellement toutes les « terres rares » - des unités de fabrication et des lignes pilotes, le service de R & D concerné a deux vocations :
- l'amélioration des procédés de « terres rares » dans le monde, activité de génie chimique,

- les développements des applications, conduits par des chimistes d'applications à partir des produits existants (environ 300) pour, en liaison étroite avec la fonction marketing, répondre aux besoins et à l'évolution des métiers des clients.

- Les équipes, qui travaillent en étroite collaboration avec les meilleures compétences universitaires et scientifiques internationales, constituées d'environ 42 personnes - dont la formation se répartit en 1/3 d'ingénieurs et docteurs ingénieurs et 2/3 de techniciens de R & D -, sont, pour la plus grande part, organisées selon les trois applications dominantes, à savoir : l'industrie électronique, la dépollution automobile, les pigments de coloration.

Le futur titulaire aura ainsi pour mission de mettre en place et assurer le fonctionnement et la pérennité des moyens permettant :

- d'assurer la réalisation des programmes Recherches et Développement et l'appui technique à la fabrication,
- de réaliser les études techniques pour l'environnement,
- de réaliser l'assistance technico-commerciale aux directeurs des centres de profit (lignes de produits « applications »), qui sont ses « clients ».

- Pour un candidat à potentiel et suivant la qualité de son parcours, les possibilités d'évolution sont importantes, tant en France qu'à l'international.

Profil du candidat :

- La personne recherchée, âgée d'environ 35/45 ans, est d'abord un manager, animateur d'équipes, en mesure de piloter cette unité sur les plans humain, technique et budgétaire.
- De niveau **doctorat 3^e cycle, chimie ou génie chimique, parlant couramment l'anglais**, le futur titulaire devra, par son expérience et ses compétences, apporter à ces équipes de haut niveau sa crédibilité technique.
- Il a une **expérience de 10 à 15 ans en R & D**, portant, pour tout ou partie, sur : le développement et l'amélioration des procédés, le développement de produit.
- Son savoir-faire comportera une solide maîtrise des procédés de chimie fine - idéalement, bien que cela ne soit pas un prérequis, en chimie minérale.
- Il offrira le meilleur équilibre possible entre les deux aspects Procédés et Applications.
- Il possède une expérience des projets internationaux.
- Issu de l'univers industriel, il est rompu aux relations avec les « clients », ayant déjà travaillé dans un environnement réactif à leurs besoins, apte à orienter des recherches de solutions sur des cycles relativement courts et dans des conditions optimales de production industrielle. Les projets industriels actuellement en cours sont nombreux et le centre concerné est activement sollicité.
- Aptitudes : Leadership, animation d'équipes, dynamisme et ouverture d'esprit, goût pour les contacts, réalisme industriel/sens du concret, sens du « client ».

Les conditions matérielles

- Localisation : La Rochelle.
- Déplacements de courte durée en France et à l'étranger.
- Rémunération en fonction de l'expérience et de la compétence, comportant une partie variable.

• 97385 - Group Manager

*Catalysis « Homogeneous and Heterogeneous »
Corp. Research and Development
Chemical Specialities Manufacturing Industry
Business to Business*

The position and its context :

- The background is about taking over from the present incumbent, who, just promoted, moves from R & D towards enlarged responsibilities.
- Directly reporting to the head of the R & D Center concerned, in charge directly : of a team of high level scientists, around 35 persons - one third are Ph.D.s ; and indirectly : of a network of universities laboratories (on-going thesis or external post-doctorates), the future incumbent will be given the full responsibility of managing the teams involved, their technical and scientific works, and the relevant budgets (Research : around 6 millions. Investments : around 800 K), in the **field of organic synthesis with the use of catalysis** (either homogeneous or heterogeneous) : study of new processes or/and improving of existing industrial processes.
- His « customers » being essentially captive - that is profit centers dedicated to various Product(s) Lines - he will accomplish his task in liaison with :
- internally : the concerned Processes Manager - the scientific reference -, an other Research Center - different site - working in interactivity, the Research Managers of the main « customers » profit centers, the Corporate Scientific Management,
- externally : the Research Laboratories (Universities : French and foreign), with which he will maintain and develop a « network » of competencies and collaborations.
- As far as its industrial and products environment, the position offered is involved with the following main chemical processes :
- starting materials for Polyamides 6,6 and 6 : « Acide adipique (AdOH) », « Hexaméthylène Diamine (HMD) », « Caprolactame (CL) », and, indirectly,
- intermediates for polyurethanes : (for paints) « Dinitrotoluène (DNT) », « Toluène diisocyanate (TDI)... ».
- For a new incumbent with potential and according to his performance standards in the position, career opportunities are real, in France as well as internationally.

The profile :

- Age : around 35
- Citizenship : open ; if non-French, a good fit with the French culture is necessary.
- Mandatory graduations :

- **Graduates from a school for « engineers in Chemistry » (chemical engineer) + mandatory thesis (Ph.D) in the field of catalysis or of organic synthesis (with use of the catalysis).**

A candidate with a university background (Master) can be accepted only if he has a real knowledge of the industrial environment (through previous collaborations).

- High scientific level in the following fields :

and : organic chemistry

and : organic synthesis (main reactions : oxidation, hydrogenation, nitration...)

- Post graduation education : knowledge in « development of chemical processes » will be a « plus ».

- Experience : 7 to 10 years practising in R & D (research methodology) among which an experience (desired) in development of chemical processes (optimisation of the synthetic route and preparation of new products at the pilot plan scale) ; an experience within manufacturing operations (start up of a new industrial unit/job position in technical assistance unit in a plant) would be appreciated.

- Language : **Fluent English is necessary.**

- Skills : Scientific and technical leadership/dynamism and open minded, team leader, aptitude and appeal for scientific exchanges and contacts, manufacturing culture realism. Sense for real/concrete, « customer » oriented.

Terms offered :

- Location : close outskirts of Lyon.

- Short active travelling within France and abroad.

- Compensation based upon experience and competencies, including a variable part.

* 97391 - Directeur développement produits

Marketing amont et R & D

Industrie chimique de spécialités : terres rares

Marchés professionnels dépollution automobile et catalyse

La fonction et son contexte :

Il s'agit de pourvoir à la succession de l'actuel titulaire, qui, récemment promu, fait l'objet d'une mobilité interne.

La fonction s'inscrit dans l'un des axes stratégiques de la société : le développement de produits de spécialité et de solutions innovantes dans le domaine de la catalyse, en partenariat direct avec les clients leaders en catalyseurs 3 voies et DeNOx pour l'automobile, catalyse chimique, catalyseurs pour piles à combustible, etc.

Le budget mondial de R & D affecté à ces sujets est à la hauteur des ambitions de la société dans

ce domaine (plus de 5 millions par an). Les investissements spécifiques représentent plus de 4 millions en 2000.

Mission :

Directement rattaché au directeur du centre de profit Dépollution automobile, le futur titulaire se verra confier la **responsabilité mondiale** de toutes les **actions de ciblage et définition des nouveaux produits en catalyse 3 voies et DeNOx pour la dépollution automobile**, et en catalyse chimique, et de recherche et développement correspondantes.

- **Vis-à-vis des clients/partenaires de la société :** il définit les cibles produits traduisant les besoins clients, traduit celles-ci en objectifs R & D. Il est l'interlocuteur privilégié de leurs managers R & D et de leurs équipes mondiales, ce qui implique de fréquents déplacements internationaux pour des réunions de définition et suivi des programmes spécifiques de chaque client/partenaire, et est responsable de la mise au point et de l'évaluation des nouveaux produits qui leur sont proposés.

- En interne, dans le **domaine de la R & D :** il propose les objectifs de R & D assignés aux équipes mondiales de recherche dédiées à ces sujets et coordonne, dans le cadre des budgets alloués, les actions de 4 équipes localisées en France (2), États-Unis et Japon. Il coordonne et suit la mise au point, l'évaluation et l'échantillonnage des nouveaux produits, et participe à la recherche et à la sélection des partenariats R & D, et en assure le suivi.

- Dans le **domaine industriel :** il apporte son expertise dans la définition des investissements liés aux marchés de la catalyse, assure la cohérence entre les procédés issus de la recherche pour l'obtention des produits et la faisabilité de leur extrapolation industrielle, et participe à la fiabilisation et amélioration des procédés, à l'optimisation industrielle des outils de production, au suivi des matières premières spécifiques.

- Sur un **plan commercial**, il conseille la force de vente et contribue au support technique des clients/partenaires.

- Il est responsable de la veille technologique sur son domaine et coordonne les actions des équipes de chercheurs et consultants qui y participent.

- Il contribue à la protection de la propriété industrielle : dépôt de brevets, établissement d'argumentaires techniques visant à défendre les intérêts de la société en cas de contrefaçon.

- Ce poste est en liaison permanente avec les chefs de projet recherche et bénéficie du soutien du directeur des recherches et du directeur industriel de la société.

Pour un candidat à potentiel et suivant la qualité de son parcours les possibilités d'évolution sont

importantes, tant en France qu'à l'international.

Profil du candidat :

- Age : 35-40 ans.

- Formation : **ingénieur chimiste + doctorat de préférence.**

- **Expérience de recherche dans le domaine de la synthèse chimique en solution et/ou de la catalyse hétérogène.**

- **Anglais courant.**

- **Expérience internationale** (séjour(s) à l'étranger ou nombreux déplacements internationaux).

- Expérience réussie de développement avec un ou plusieurs clients.

- Expérience de management d'équipe R & D, de projet R & D.

- Aptitudes : leader, manager, décideur, dynamisme et ouverture d'esprit ; excellent relationnel, réalisme industriel/sens du concret, sens du « client ».

Conditions matérielles :

- Localisation : Ouest de la France préférable mais non obligatoire.

- Nombreux déplacements en France et dans le monde.

- Rémunération en fonction de l'expérience et de la compétence, comportant une partie variable.

97386 - Ingénieur technico-commercial

Une société de **négoce de produits chimiques** (films plastiques pour décoration, emballage, vernis spécifiques) travaillant à l'international (fournisseurs, clients), recherche un ingénieur technico-commercial **expérimenté si possible** dans des domaines similaires pour assurer une responsabilité commerciale et de gestion.

- Anglais nécessaire, allemand apprécié.

- Disponible pour l'action sur le terrain, esprit technique et négociateur.

97390 - Directeur commercial

Une société spécialisée dans la maintenance, l'inspection et l'ingénierie nucléaire (CA 200 MF, 180 p.), filiale d'un groupe multiservices (3,7 milliards de CA) recherche un directeur commercial.

- Rattaché au directeur général, le candidat développera et suivra les grands comptes clients, et définira la stratégie commerciale.

- Profil du candidat : 32-37 ans, **diplômé d'une grande école d'ingénieurs, anglais courant, expérience acquise obligatoirement dans le milieu nucléaire.**

- Le poste se situe en province (Sud-Est).

- Rémunération : 450 kF/an et +.

RÉPERTOIRE FRANÇAIS DES INGÉNIEURS

Le **Répertoire français des ingénieurs** est un fichier professionnel qui rassemble les personnes titulaires d'un diplôme d'ingénieur reconnu par l'État et celles reconnues par le monde professionnel comme exerçant réellement ou ayant exercé un métier d'ingénieur.

Ce répertoire électronique a été créé en février 1998 par le CNISF (Conseil National des Ingénieurs et Scientifiques de France), en accord avec les Unions régionales d'ingénieurs et de scientifiques, les principales associations d'anciens élèves d'écoles d'ingénieurs et les associations scientifiques, techniques ou professionnelles françaises.

Le Répertoire recense :

- Les **Ingénieurs Diplômés (ID)** d'un établissement habilité par le Ministère, chargé de l'Enseignement Supérieur,
- Les **Ingénieurs Reconnus d'origine Scientifiques (IRS)** d'un haut niveau de formation universitaire scientifique justifiant d'une expérience professionnelle d'au moins 5 ans dans une fonction d'ingénieur,
- Les **Ingénieurs Reconnus (IR)** d'un moindre niveau de formation scientifique justifiant d'une expérience professionnelle d'au moins 5 ans dans une fonction d'ingénieur.

Ce Répertoire, qui protège l'appellation "Ingénieur" d'usages abusifs, propose aux professionnels exerçant un réel métier d'ingénieur, sans avoir acquis le diplôme correspondant, une dénomination définie et reconnue par la profession. Il facilite, de plus, une reconnaissance professionnelle mutuelle des ingénieurs dans l'Union Européenne.

Cette reconnaissance est extrêmement utile en termes de **mobilité** car elle ajoute une référence extérieure à l'entreprise (en cas de changement de société, de fusion, d'absorption ou de reconversion...). Ceci est particulièrement vrai pour les universitaires (DEA, DESS, docteurs ès-sciences) travaillant dans l'industrie, pour les ITA (Ingénieurs Techniciens Administratifs) du CNRS et pour les ingénieurs-maison.

Inscriptions sur le Répertoire

• L'inscription est de droit pour les ingénieurs diplômés d'écoles françaises habilitées par la Commission des titres d'ingénieurs. L'association des anciens élèves de ces écoles (si elle existe, est membre du CNISF et s'est déclarée de "référence") les inscrit automatiquement et collectivement sans démarche de leur part.

• Tout autre personne, faisant fonction d'ingénieur et souhaitant être reconnue comme tel par inscription sur le Répertoire, doit adhérer à une association de référence (la Société Française de Chimie dans le cas des chimistes) et doit lui présenter un dossier individuel sous la responsabilité de deux parrains, eux-mêmes inscrits au Répertoire.

• La Société Française de Chimie (SFC) a constitué un Comité d'examen des candidatures d'IRS et IR et transmet éventuellement le dossier au Comité National d'Admission au Répertoire. Le Comité de la SFC est présidé par J-B. Leonetti.

Le Comité National d'Admission est composé de 18 personnalités représentatives des associations d'ingénieurs et de scientifiques, des organismes de formation et des employeurs. Il décide ou refuse l'inscription sur le Répertoire ; en cas de refus, il est possible d'avoir éventuellement recours à une procédure d'appel.

Les frais de dossier versés au CNISF se montent à 550 F. La SFC ne demande à ses membres aucune charge supplémentaire pour ce service.

Le répertoire comprend actuellement plus de 380 000 inscrits. Il est accessible sur Internet : <http://www.cnisf.org>

Le Répertoire est relié à l'annuaire électronique de la SFC qui, seule, est habilitée à fournir les adresses personnelles et professionnelles de ses membres.

• **Pour les demandes de dossier de candidature ou toute autre information, contacter :**

Mme Nadine COLLIOT. Tél : 01 40 46 71 66. Fax : 01 40 46 71 61. E.mail : adhesion@sfc.fr

Société Française de Chimie, 250, rue Saint Jacques, 75005 Paris.

INNOVER POUR REpondre AUX ATTENTES DU MARCHÉ

Avec 800 personnes qui travaillent quotidiennement au service de l'innovation sur plus de 50 000 m² de bâtiments, le Centre de Recherche de Gaz de France s'impose comme un des tout premiers centres de recherche gazière dans le monde. De la production aux études cryogéniques en passant par les réseaux et les nouveaux usages, toutes les filières de la chaîne du gaz naturel y sont représentées afin d'anticiper les besoins du troisième millénaire dans un double souci de sécurité et de sauvegarde de l'environnement.

L'ensemble des compétences réunies au sein du Centre de Recherche de Gaz de France sont portées par deux directions : la Direction de la Recherche et la nouvelle Direction Exploration-Production.

La première est en charge de sept programmes de recherche correspondant aux métiers et priorités du groupe : " GNL " (Gaz Naturel Liquéfié), " Transport ", " Distribution ", " Utilisations industrielles ", " Utilisations résidentielles et tertiaires ", " Services à la Clientèle et aux Collectivités locales ", " Études économiques et générales ".

La seconde fonde son essor sur les compétences en matière de sous-sol qui font depuis longtemps de Gaz de France un leader dans le domaine des géosciences. Elle conduit naturellement les programmes " Exploration-Production " et " Stockage souterrain ". Cette nouvelle organisation traduit une évolution engagée depuis longtemps et dictée par les changements dans l'univers du gaz.

" La recherche fonctionne dans une organisation de type matriciel dont les points d'entrée pour nos clients sont les programmes de recherche plutôt que les compétences. Les chefs de programme sont chargés d'être à l'écoute des besoins de nos clients dans les autres directions de l'entreprise et d'assurer la promotion de nos prestations et savoir-faire ", affirme Georges BOUCHARD, Directeur de la Recherche.

Le Centre fait appel à un large éventail de compétences pour mener à bien ses activités : physiciens, chimistes, mécaniciens, géologues, informaticiens, économistes, sociologues... Les équipes travaillent en synergie constante avec de nombreux partenaires européens et internationaux, partenariats qui permettent d'acquérir et d'échanger des compétences au plus haut niveau. Écoute, proximité du client et réactivité constituent trois notions-clés de la démarche de Centre de Recherche en vue de proposer des solutions adaptées aux différents types de clients : particuliers, entreprises, industriels, collectivités.

Parallèlement à cette stratégie clients, la Recherche de Gaz de France fait preuve d'un grand dynamisme à l'échelle internationale. Elle exporte ses savoir-faire dans plus de 20 pays et participe activement à des actions de recherche à long terme nécessitant d'importants investissements scientifiques, humains et financiers. Les grands objectifs des programmes de recherche :

- Fournir 15 % des besoins en gaz naturel d'ici à 2005 par la

multiplication de prises de participation du Groupe et par une implication croissante dans les activités de forage et d'exploitation des gisements de gaz naturel.

- Développer le procédé de liquéfaction du gaz permettant de le transporter par navires méthaniers. Gaz de France s'efforce de trouver des moyens pour diminuer les coûts sur toute la chaîne du gaz naturel liquéfié et pour renforcer la sécurité de son acheminement.

- Rendre toujours plus performant le stockage du gaz naturel en sous-sol afin de faire face aux pics de consommation des hivers les plus rigoureux tout en maintenant les importations constantes au cours de l'année. Gaz de France axe ses recherches sur la performance des sites de stockage en exploitation et sur le

développement de nouvelles technologies de stockage.

- Améliorer le transport de 36 milliards de mètres cubes chaque année dans un réseau en constant développement (actuellement 29 400 km de gazoducs) par une maîtrise de la sécurité et de l'entretien de ce réseau aux meilleures conditions économiques.

- Optimiser le réseau de distribution de gaz qui utilise 143 000 km de canalisations majoritairement situées dans les sous-sols déjà très encombrés des villes. Gaz de France a été l'un des précurseurs

dans la technique de distribution du gaz naturel dans les tubes en polyéthylène.

- Assurer la diversification des utilisations du gaz naturel pour répondre aux attentes des clients en matière de confort, de sécurité et de coût : petite cogénération, climatisation gaz, gaz naturel pour véhicules, chaudières intelligentes, domotique, connectique, piles à combustibles...

- Développer de nouveaux produits et de nouveaux services en partenariat avec les clients industriels. Métallurgie, sidérurgie, chimie, verrerie, agro-alimentaire, électronique... tous les secteurs de l'industrie sont concernés par des collaborations qui font souvent la différence avec la concurrence.

- Satisfaire et fidéliser 12 millions de clients, dont 2 millions hors de France. Grâce à l'utilisation des nouvelles technologies, le Centre de Recherche offre des services toujours plus personnalisés et plus adaptés aux attentes des clients.

- La qualité du service client passe aussi par la prospective. La recherche mobilise ses compétences en mathématiques, statistique, économie et informatique pour développer les outils et méthodes que l'ouverture des marchés rend indispensables.



CENTRE DE RECHERCHE DE GAZ DE FRANCE

361, avenue du Président Wilson - BP 33 - 93211 Saint-Denis La Plaine cedex

Tél. : 01 49 22 50 00 Fax : 01 49 22 49 99

Site Internet : <http://www.gazdefrance.com>

