

l'actualité chimique

Mensuel

Mars

2001

n° 3

recherche - industrie - enseignement



Graffiti : quel combat ?

■
**Topologie
et liaison
chimique**

■
**Le symbolisme
en chimie
depuis
2000 ans**

■
**Pharmacie :
la stratégie
de Schering**

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

sfc
société
française
de chimie

DÉCOUVERTE DE MIMES DE CYTOKINES

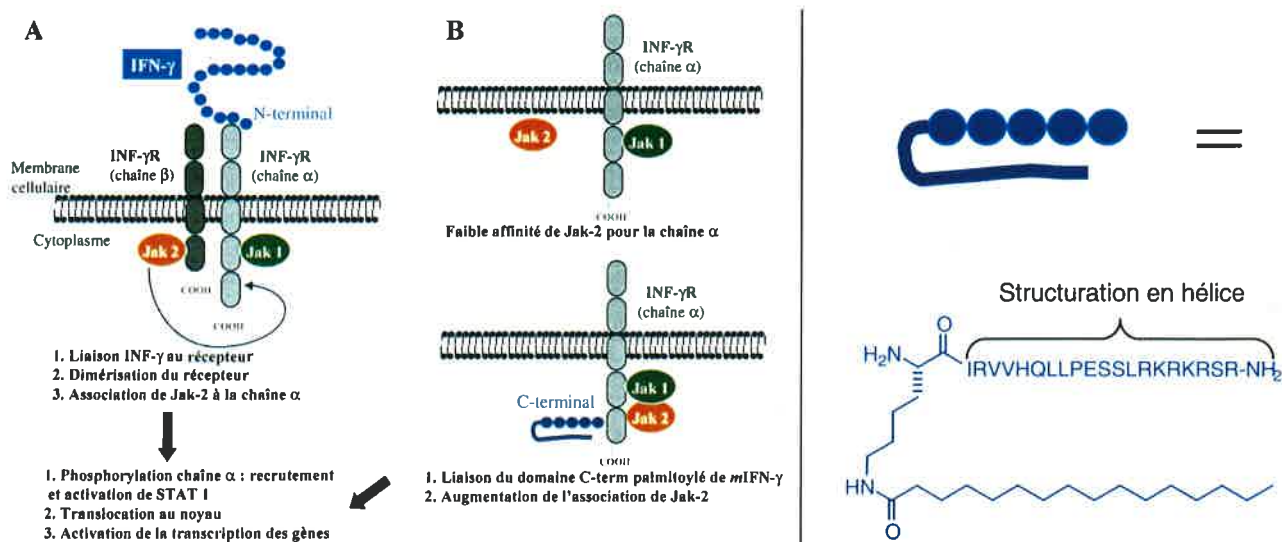
Cyrille GRANDJEAN, Estelle LOING *SEDAC-Therapeutics**

Les cytokines forment une famille de protéines solubles qui participent au dialogue intercellulaire. Par exemple, l'interféron- γ (IFN- γ), sécrété par les lymphocytes T, est capable d'induire un état anti-viral en stimulant en orientant les défenses innées et adaptatives.

L'interféron- γ se lie par l'intermédiaire de sa partie N-terminale sur des cellules cibles exprimant un récepteur transmembranaire (IFN- γ R). Ce dernier est constitué de deux chaînes : une chaîne α , impliquée dans la liaison avec l'IFN- γ récepteur, et une chaîne β , nécessaire à l'activation de la voie JAK-STAT de transduction du signal (Figure A).

L'interféron- γ , administré en tant qu'immunoadjuvant et, plus généralement, les cytokines apparaissent comme de véritables agents thérapeutiques. Cependant, l'utilisation limitée de ces protéines du fait de leur faible biodisponibilité, leur toxicité à dose élevée et leur coût de production, encourage des recherches visant à développer des mimes de cytokines.

Des peptides palmitoylés, dérivés de la partie C-terminale de l'interféron- γ murin (*mIFN- γ*), constituent des agonistes synthétiques de l'interféron- γ : en effet, ces composés sont capables d'activer le récepteur de l'interféron- γ en se liant à son domaine intracytoplasmique (Figure B) [1].



La chaîne palmitique permet :

- le passage transmembranaire rapide du peptide dans le cytoplasme des cellules, favorisant le ciblage du récepteur et limitant la dégradation par des exopeptidases,
- la stabilisation du peptide en une structure hélicoïdale, conférant une activité à des peptides de seulement 20 résidus (38 résidus sont nécessaires en l'absence de chaîne grasse),
- une utilisation à des doses acceptables au sein d'un cocktail vaccinal.

* SEDAC-Therapeutics - Institut de Biologie de Lille
1, rue du Professeur Calmette - 59021 Lille Cedex
www.sedac-therapeutics.com
Cyrille.Grandjean@sedac-therapeutics.com ; Estelle.Loing@sedac-therapeutics.com

[1] K. Thiam, E. Loing, C. Verwaerde, C. Auriault, H. Gras-Masse, *J. Med. Chem.*, 1999, 39, p. 3732.

SOMMAIRE



Tag genevois (voir article p. 3). DR.

sfc
société
française
de chimie

L'Actualité Chimique
Revue de la Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01.40.46.71.60 - Fax : 01.40.46.71.61.
E.mail : sfc@sfc.fr
http://www.sfc.fr

| | |
|---|----|
| ÉDITORIAL | |
| • A propos d'un « numéro normal », par B. Sillion | 2 |
| RECHERCHE | |
| • Polymères contre graffiti, par S. Saïdi, F. Guittard, S. Gëribaldi | 3 |
| • La liaison chimique : mythe ou réalité ? Les méthodes topologiques de description de la liaison, par H. Chevreau, F. Fuster, B. Silvi | 15 |
| ENSEIGNEMENT | |
| • Projet de sujet tutoré. Explication et application de la méthode des plans d'expériences à la réalisation d'un mode opératoire de travaux pratiques, par M. El Meftah, A. Ferreira, M. Bigan, D. Blondeau | 23 |
| INDUSTRIE | |
| • Schering : radiographie d'une société qui affine sa stratégie et se renforce en France..., par G. Schorsch | 31 |
| • Première présentation du nouvel ensemble TotalFinaElf : les bénéfices 2000 coulent à flots..., par G. Schorsch | 34 |
| HISTOIRE DE LA CHIMIE | |
| • D'Aristote à Mendeleev. Plus de 2000 ans de symbolisme pour représenter la matière et ses transformations, par A. Laugier, A. Dumon | 38 |
| CHIMIE FRANCOPHONE | |
| • Collaboration avec la Société Ouest-Africaine de Chimie, par R.-E. Eastes | 51 |
| BRÈVES SCIENTIFIQUES | 53 |
| INFORMATIONS GÉNÉRALES | 56 |
| LIVRES ET MÉDIAS | 61 |
| MANIFESTATIONS | |
| • La 14 ^e Conférence annuelle de l'ECIS ou les Jeux olympiques des physico-chimistes européens, Patras, 17-24 septembre 2000, par G. Schorsch | 64 |
| • Calendrier | 68 |
| ACTIVITÉS DE LA SFC | 70 |

Rédaction

Rédacteur en chef : Bernard Sillion

Rédacteurs en chef adjoint : Thérèse Chaudron, Séverine Bléneau

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

Secrétariat : Roselyne Messal

Comité de rédaction : P. Arpino (div. Chim. anal.), B. Badet (ICSNI), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), J.-L. Butré, M. Carréga (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. inter-div. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-Cl. Daniel (GFP), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-S. Girardon (club de jeunes) ; 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), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), 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 : François Mathey, président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy.

ISSN 0151 9093

Commission paritaire n° 0402 G 75884

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

| | | | |
|--------------------|---------------------------|--------------|-----------------------|
| Avocado | III ^e de couv. | Sanofi | p. 37 |
| EDP Sciences | IV ^e de couv. | SEDAC | II ^e couv. |

Tarifs 2001

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, 2001 - Tous droits réservés - Dépôt légal : mars 2001

A propos d'un « numéro normal »

Après une série de numéros spéciaux et dossiers, voici à nouveau un numéro plus diversifié en ce qui concerne les sujets traités.

Les méthodes de spectrométries ultrarapides présentées en février nous permettent de « voir » les réactions. Il était intéressant de donner la parole à la chimie théorique qui montre comment l'analyse topologique peut décrire la liaison chimique. Mais quel a été le lent cheminement pour arriver à ces concepts modernes ? C'est ce qu'explique l'article d'« Aristote à Mendeleev » : la patience, la réflexion et... le goût de la controverse de tous les Hommes, qui ont construit la chimie avec des moyens expérimentaux plutôt rudimentaires, sont admirables.

Un point qui a fait l'objet de nombreuses discussions aux derniers comités de rédaction est celui qui a trait à l'enseignement des travaux pratiques. Un déficit dans ce domaine est constaté et critiqué, à la fois par les responsables d'équipes de recherches dans l'industrie et le secteur public, et par les enseignants du supérieur. Le projet de sujet tutoré sur les plans d'expériences publié dans ce numéro est une contribution pour combler ce déficit. Le sujet choisi et la méthodologie développée devraient rencontrer l'intérêt des enseignants et des praticiens du laboratoire.

Voyons maintenant un aspect de ce que nous offre la chimie dans le domaine qu'il est convenu de nommer « les faits de société ». Y aura-t-il une solution technique pour lutter efficacement contre les graffiti qui « ornent » nos murs ? Compte tenu de la complexité physico-chimique des problèmes (liée à la diversité des surfaces), on peut en douter... Mais « point n'est besoin d'espérer pour entreprendre, ni de réussir pour persévérer ! ».

A côté du grand jeu de Monopoly auquel se livrent les financiers qui dirigent la chimie mondiale, il est rafraîchissant de suivre la démarche de Schering telle qu'elle nous est rapportée dans la rubrique « Industrie ». Je cite l'auteur de l'article : « *Schering prépare son avenir avec des produits en développement basés sur des concepts innovants* »... Faut-il y voir une conséquence du fait que le dirigeant est de formation scientifique ?

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Polymères contre graffiti

Salima Saïdi* chercheur 3^e cycle, Frédéric Guittard* maître de conférences,
Serge Gëribaldi* professeur, directeur de laboratoire

Summary : *Polymers against graffiti*

Graffiti are a growing problem affecting all the great industrial cities. Two types of method are developed to struggle this scourge : the mechanical or chemical cleaning methods and the protective coatings on which graffiti seems not to be able to catch on. Within this last solution, we can distinguish silicon and polyurethane coatings, and various fluorinated polymers such as acrylates, polyethers, perfluoroalkylalkoxisilanes and others. In addition to their specific disadvantages, all these coatings described in the literature present mainly common drawbacks such as high cost prices, difficulties for spreading, toxicity or relatively short life, which tend to limit the application field of the coating.

Mots clés : Graffiti, anti-graffiti, polymères fluorés, silicones, polyuréthanes.

Key-words : Graffiti, anti-graffiti, fluorinated polymers, silicones, polyurethanes.

Les façades des immeubles, les installations publiques, les vitrines, les affiches et les panneaux publicitaires sont de plus en plus soumis à plusieurs formes d'agressions extérieures dont le graffiti.

Pour faire face à ce problème qui ne fait que s'aggraver, les gouvernements ou les municipalités ont mis en place divers programmes de protection et de rénovation des surfaces détériorées. Aux États-Unis, le coût annuel a été estimé en 1996 à 600 millions de dollars (Los Angeles : 10 millions de \$). En France, il est estimé à 150 millions de francs. A Paris (1996), plus de 170 000 m² ont été recouverts de graffiti contre 33 000 m² en 1985.

Ainsi, les graffiti constituent un problème d'ampleur croissante touchant toutes les grandes métropoles du monde industriel. Diverses méthodes sont élaborées pour lutter contre ce fléau. Mais voyons d'abord ce que l'on entend par « graffiti ».

Qu'est-ce qu'un graffiti ?

Le terme « graffiti » décrit toutes peintures, inscriptions, dessins ou

autres formes de marques indésirables sur une surface donnée. Le graffiti est généralement appliqué sous forme de peinture en bombes aérosols ou de marqueurs à encre (schéma 1).

Les bombes aérosols couramment utilisées pour réaliser les graffiti contiennent des pigments¹ mis en suspension dans un ou plusieurs liants, des additifs divers tels que des plastifiants de type phtalate de benzyle et de butyle

pour augmenter l'adhérence, la résistance et la flexibilité du revêtement, des solvants volatils (cétones, esters, hydrocarbures) et un gaz propulseur (Freon ou mélange de propane et de butane et/ou éther diméthylique). La partie essentielle de ces systèmes est le liant qui peut être de différents types tels que cellulosique, glycérophthalique, acrylique thermoplastique ou autre polymère de type thermoplastique². Certains

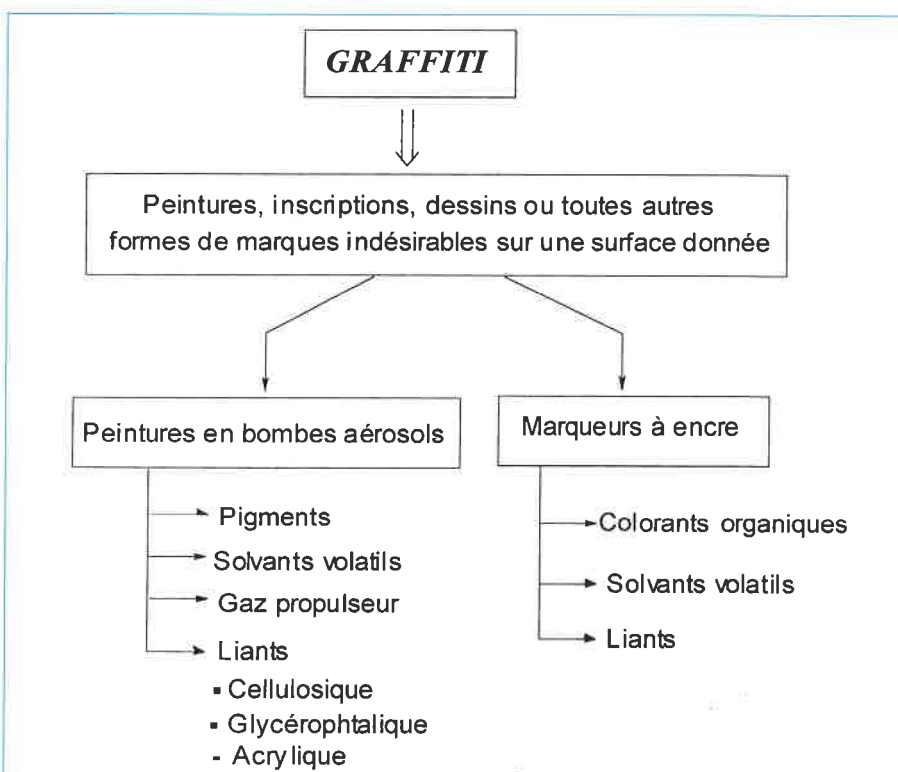


Schéma 1.

* Chimie des matériaux organiques et métalliques (CMOM), Faculté des Sciences, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 04.97.07.61.12. Fax : 04.92.07.61.56. E-mail : geribald@unice.fr

de ces systèmes réticulent au séchage, ce qui complique leur élimination.

Par ailleurs, les marqueurs à encre contiennent essentiellement des colorants organiques³ en solution dans des solvants relativement volatils afin d'accélérer le séchage. Ils peuvent contenir un ou plusieurs liants pour donner un peu de corps au marquage. Les solvants utilisés sont souvent hydrophiles et favorisent donc la migration des colorants dans le revêtement sous-jacent, ce qui explique que les graffiti faits avec les marqueurs sont plus difficiles à éliminer.

Notons que l'élimination du graffiti devient plus difficile quand la surface est poreuse (béton, bois, pierre...).

Les différentes approches anti-graffiti

Plusieurs techniques sont décrites pour faire face au problème des graffiti. La méthode la plus courante est le nettoyage par sablage de la surface contaminée. Elle présente cependant l'inconvénient d'être coûteuse et dangereuse puisqu'il y a émission de particules nocives. De plus, cette technique endommage la surface traitée⁴. La surface ainsi traitée doit donc être restaurée par l'application d'une nouvelle couche de peinture.

L'autre technique, la plus évidente et la plus simple, consiste à repeindre la surface contaminée et à espérer que les « taggers » ne prennent pas cela pour une nouvelle invitation. Bien sûr, ces méthodes sont désavantageuses tant au point de vue du coût que de celui du temps.

Pour faire face aux problèmes liés à ces deux techniques, deux approches ont été développées (schéma 2) :

- Le nettoyage chimique : cette méthode consiste à nettoyer, voire quelquefois à décaper, les peintures, laques, encres... déposées sur divers types de supports traités ou non, et ce, en appliquant un solvant ou un mélange de solvants.

- Les revêtements protecteurs : ce procédé s'inscrit dans le cadre de la prévention et consiste à appliquer sur la surface à protéger, propre et sèche, une à plusieurs couches de produits protecteurs (vernis, cires, polymères...), de manière à former une barrière contre la pénétration des graffiti dans les pores du support et/ou à modifier les propriétés de surfaces du support à protéger pour défavoriser l'accrochage du graffiti.

On distingue deux classes de revêtements protecteurs :

- les revêtements temporaires ou sacrificiels,
- les revêtements permanents.

Le point commun entre ces deux types de revêtements est qu'ils font appel à des matériaux, des cires, ou généralement des polymères, qui constituent une barrière contre la pénétration de l'encre du graffiti vers le support à protéger.

Dans le premier cas, une fois recouvert du graffiti, le revêtement sera retiré du support à protéger qui devra ainsi être retraité. On comprend aisément que ce revêtement sacrificiel devra « coller » suffisamment sur la surface à protéger pour résister aux effets dégradants de l'environnement (lumière, pluie...) sans pour autant empêcher son élimination aisée du support une fois qu'il aura été recouvert de graffiti. Ceci va bien évidemment dépendre de la nature très variée de la surface initiale à protéger.

Les revêtements permanents, quant à eux, doivent bien entendu « coller » beaucoup plus au support que les revêtements sacrificiels. Ils doivent pouvoir être nettoyés des graffiti par la méthode la moins agressive possible sans pour autant se détacher du support et sans que leur aspect visuel en soit affecté. Ils sont donc plus résistants face aux effets extérieurs et notamment aux éventuels solvants utilisés pour nettoyer les graffiti qui y ont été apposés.

Physico-chimie de base

Qu'ils soient temporaires ou permanents, sur quels paramètres chimiques et physico-chimiques doit-on se baser pour créer de tels revêtements aptes à protéger des surfaces de natures très différentes ?

De façon tout à fait intuitive, on comprend que, dans les deux cas, la surface formée par le revêtement doit être d'une part la moins poreuse possible pour constituer une barrière efficace entre le graffiti et la surface à protéger, et d'autre part retenir le moins possible le graffiti sur sa propre surface. On comprend également que, suivant qu'elle est lisse ou granuleuse, poreuse ou non, dure ou non, la surface à protéger va être plus ou moins apte à retenir ou à accepter un revêtement sacrificiel ou permanent. Ainsi, qu'il s'agisse de la tenue du revêtement sur la surface à protéger ou de celle du graffiti sur le revêtement protecteur, nous voyons que tout se résume à un double problème d'« adhésion » :

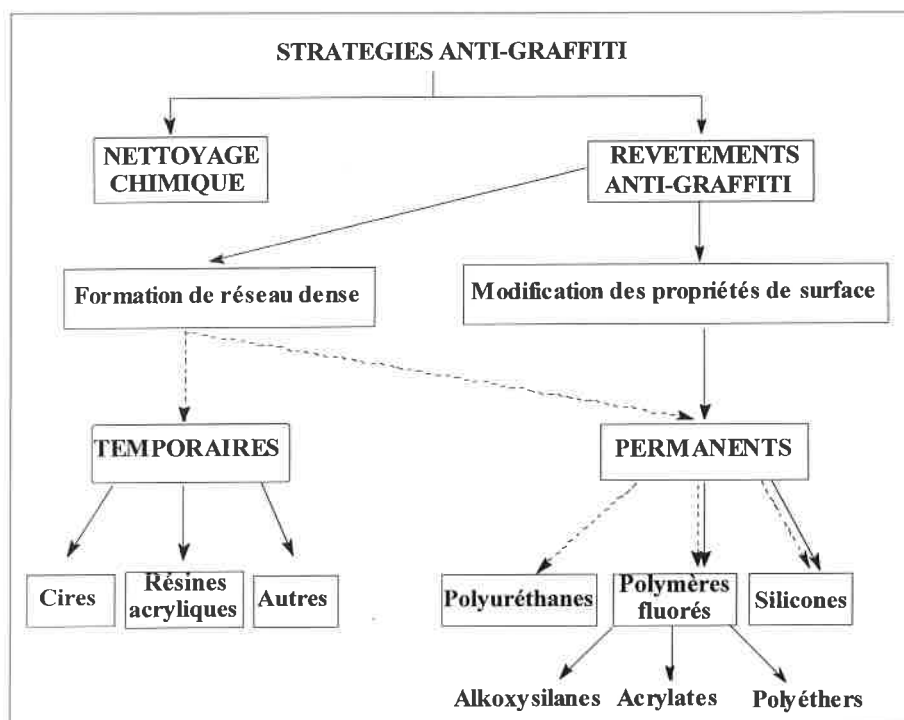


Schéma 2.

l'adhésion du revêtement sur la surface à protéger, et celle du graffiti sur le revêtement. Cependant, ce terme « adhésion » qui paraît *a priori* bien simple recouvre un vaste domaine. La science de l'adhésion est pluridisciplinaire et de nombreuses considérations et approches théoriques ont été développées dans la littérature (ancrage mécanique, interdiffusion, approche acide-base...) [1-4]. Les concepts utilisés sont différents selon que l'on considère les interactions entre deux objets (ici, la surface à protéger et le revêtement, ou le revêtement et l'encre du graffiti) à l'échelle microscopique ou à l'échelle macroscopique. Dans ce dernier cas, on fera appel aux interactions de Lifschitz-van der Waals (LW), tandis que dans le cas d'une analyse microscopique les interactions dites « acide-base » renfermeront toutes les interactions à faible distance (interatomiques et liaisons hydrogène).

Il ne peut être question ici de développer ces concepts. Nous pouvons simplement dire que les interactions précédemment citées définissent le comportement de l'extrême surface des partenaires du couple adhésif, c'est-à-dire la première ou les toutes premières couches atomiques ou moléculaires des matériaux concernés (surface à protéger, revêtement, graffiti) ; or, parmi les méthodes susceptibles de poser les bases d'une prédiction des mécanismes d'adhésion mis en jeu, la méthode de mesure des angles de mouillage (ou de contact) concerne effectivement l'extrême surface.

Prenons le cas d'une goutte d'encre de graffiti déposée sur le revêtement solide (schéma 3). Si la goutte s'étale sur le support, le mouillage sera important et on conçoit que l'adhésion ait des chances d'être grande (schéma 3a). Par

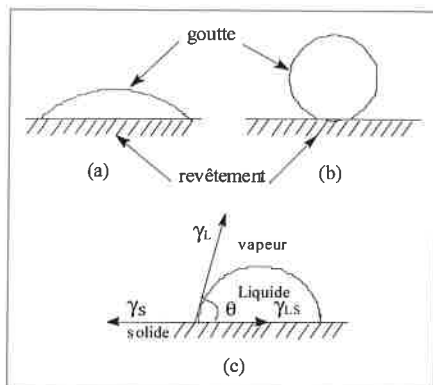


Schéma 3.

contre, si la goutte reste sphérique, elle ne mouille pas ou peu le support (schéma 3 b) ; on aura affaire à un bon revêtement protecteur.

Mais pour estimer quantitativement ce mouillage et surtout pour le prévoir, il faut faire appel à des paramètres physico-chimiques caractéristiques des deux matériaux (ici l'encre et le revêtement) décrivant les interactions dont on a parlé plus haut. Cette estimation est apportée par la valeur de l'angle de contact. En effet, lorsqu'une goutte est mise en contact avec un support solide, elle prend une certaine forme que l'on considère déterminée par l'amplitude des forces de cohésion du liquide et des forces d'adhésion de l'interface liquide-solide. La résultante des forces forme un angle avec la surface du solide, appelé « angle de contact » θ (schéma 3c). L'équilibre des forces en ce point (entre les phases solide, liquide et vapeur) est décrit par l'équation de Young [5] :

$$\gamma_S - \gamma_{LS} = \gamma_L \cos \theta$$

dans laquelle γ_S et γ_L sont respectivement les tensions superficielles du solide et du liquide, γ_{LS} , la tension interfaciale solide-liquide, et θ l'angle de contact, c'est-à-dire l'angle entre la goutte de liquide et la surface du solide (mesuré à l'intérieur de la goutte).

La combinaison de l'équation de Young et de la définition de l'énergie d'adhésion de Dupré ($\gamma_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - W_{LS}$) conduit à la relation de Young-Dupré [1] :

$$W_{LS} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

où W_{LS} est l'énergie d'adhésion entre le solide et le liquide.

La décomposition démontrée par Fowkes [6] conduit à l'expression du travail d'adhésion en fonction des interactions de Lifschitz-van der Waals (LW) de l'énergie superficielle du liquide et du solide (respectivement γ_S^W et γ_L^W) et les autres interactions qualifiées d'acide-base :

$$W_{LS} = W_{LS}^{AB} + W_{LS}^{LW} = 2(\gamma_L^W - \gamma_S^W)^{1/2} + W_{LS}^{LW}$$

Cependant, il est difficile de décrire dans l'absolu une composante intrinsèque acide-base de l'énergie superficielle et ainsi de prédire de manière quantitative et précise la force d'adhésion qui existe entre les deux partenaires de l'assemblage. Aucune théorie parmi celles décrites à ce jour (mécanique, diffusion, acide-base, liaison chimique,

couche interfaciale de faible cohésion) ne permet à elle seule d'expliquer les phénomènes d'adhésion [7].

Ainsi, de manière tout à fait simplifiée, nous dirons que pour éviter que le liquide du graffiti adhère au revêtement, il sera nécessaire que la surface de ce dernier soit, d'une part hydrophobe (faible γ_S) et oléophobe, afin que les graffiti hydrophiles et/ou lipophiles ne puissent s'accrocher et, d'autre part, imperméable afin d'éviter l'absorption du liquide dans les pores du revêtement. Inversement, pour augmenter l'adhésion du revêtement protecteur sur le support à protéger, il sera nécessaire d'avoir un bon mouillage qui est le résultat d'une plus grande tension superficielle du support par rapport à celle du revêtement liquéfié (peintures antitags). Ceci pourra être atteint en utilisant des matériaux à faible tension de surface et/ou en augmentant l'énergie de surface du support à protéger par des traitements physiques ou chimiques. Ces traitements auront pour but de nettoyer la surface solide de tous les éléments (poussières, humidité...) susceptibles de constituer une barrière à l'établissement de liaisons entre le revêtement (très souvent polymère) et le support.

Nettoyage et protection des surfaces

Dans ce qui suit, nous tenterons de décrire les principales formulations utilisées jusqu'à ce jour, d'une part pour le nettoyage chimique et, d'autre part, pour l'élaboration de revêtements protecteurs anti-graffiti. Dans ce dernier cas, les formulations sont basées sur les considérations ci-dessus énoncées, relatives aux phénomènes d'adhésion.

L'analyse qui suit repose essentiellement sur une littérature à base de brevets et l'ensemble des produits brevetés revendique une efficacité sur une large gamme de supports (voire quelquefois sur la totalité) : briques, bétons, bois, ciments, verres, métaux, plastiques... Par ailleurs, compte tenu de la nature diverse des graffiti souvent appliqués sous forme de mélanges d'encres, et de la large gamme de supports à protéger, il est donc difficile d'avoir un point de

vue objectif sur l'efficacité réelle des produits proposés et d'établir des relations structure (support ou polymère anti-graffiti)/activité, d'autant que de nombreuses formulations décrites dans la littérature sont difficilement disponibles sur le marché.

Le nettoyage chimique

Les solvants les plus utilisés sont de type dichlorométhane, benzène ou toluène, méthanol, méthyléthylcétone, mélanges de ces solvants [8], ou un détachant plus spécifique. Après un temps de repos, le graffiti partiellement solubilisé est éliminé par un lavage puissant (sous pression).

Le nettoyage doit généralement être répété 3 à 4 fois et les résidus restants sont nettoyés par sablage, ce qui requiert une restauration de la surface. Il présente en plus l'inconvénient de dégager des vapeurs nocives sur l'environnement et l'Homme. De plus, il élimine, en même temps que les graffiti, les peintures et autres décorations d'origine.

Il est important de noter que l'efficacité du détachant est réduite lorsque le graffiti a pénétré à l'intérieur du matériau, ce qui est souvent le cas des surfaces poreuses ou présentant une certaine capacité d'absorption (pierre de taille, brique, ciment, béton, bois et certains plastiques).

On remarque que la 1-méthylpyrrolidin-2-one est souvent proposée pour nettoyer les graffiti déposés sur les revêtements protecteurs à base de cire ou de silicone. Elle peut être utilisée seule [9] ou formulée avec d'autres composants tels que la butyrolactone [10-11], l'oxazolidinone [12], le 3-éthoxypropionate d'éthyle [13].

C'est aussi le cas d'une formulation, le PGR⁵, qui permettrait d'enlever le graffiti sans endommager la plupart des surfaces et recouvrements protecteurs (sauf ceux à base de silicate de sodium). Il contient essentiellement de la 1-méthylpyrrolidin-2-one, du carbonate de propylène, de l'hydroxypropylcellulose thixotrope⁶, ainsi que d'autres agents dispersants et épaississants [14].

De même, Valasek [11] revendique un détachant formulé avec de la 1-méthyl-2-pyrrolidone, un solvant oxygéné (la cyclohexanone par exemple) et un tensioactif. Ce détachant présente

cependant le même inconvénient que la composition précédente : il détruit les revêtements à base de silicate de sodium.

Dans quelques cas, l'utilisation de détachant spécifique est indispensable pour éliminer le graffiti sans endommager le revêtement et la surface. On citera, par exemple, une composition de détachant brevetée par Vo-Thanh [15], à utiliser sur un revêtement à base de cires. Elle contient un alcool parmi le butanol, l'isopropanol, l'éthanol ou leurs mélanges, un cosolvant (lactone, cétone, amide) et un oxydant de type eau oxygénée, hydroperoxydes, eau de javel à 48° et leurs mélanges. Ce produit liquide peut aussi être formulé sous forme de gel en ajoutant de la bentonite, des dérivés de cellulose, de la silice...

Les revêtements protecteurs

Les revêtements temporaires ou sacrificiels

Les revêtements temporaires ont tendance à s'éliminer lors du nettoyage du graffiti déposé sur les surfaces traitées. Ils sont à base de cires, gommes, silicates de sodium ou de polymères acryliques.

A base de cires

La formulation anti-graffiti contient généralement une ou plusieurs catégories de cire, chacune contribuant, par ses propriétés particulières, à la qualité du produit et l'amélioration des propriétés anti-adhésives des parois revêtues (le pourcentage des matériaux utilisés varie selon la porosité et la nature de la surface à traiter). Trois types de cires ont été revendiqués pour cette application [9, 16-18] :

- les **cires naturelles**, d'origine animale, telles que les cires d'abeille qui apportent une texture uniforme à la pâte, ou d'origine végétale, telles que les cires de carnauba qui sont très dures (haut point de fusion) et empêchent l'incrustation des salissures ;

- les **cires dites minérales (paraffines)**, issues de résidus pétroliers, généralement constituées d'un mélange d'hydrocarbures saturés de masse moléculaire élevée (entre 300 et 400), et dont le point de fusion varie de 48 à

62 °C. On les rencontre à l'état naturel sous le nom d'ozocénite.

Les paraffines présentent l'avantage d'autoriser les échanges gazeux de type osmotique, d'être inertes, inoffensives et économiques (sous-produits pétroliers). Elles sont efficaces pour les peintures en aérosols ou les stylos à pointe feutre et sur les supports en pierres. Elles peuvent être utilisées de deux manières, soit sous forme d'émulsion aqueuse, pulvérisée sur le support au pistolet, déposées au rouleau ou à la brosse, soit fondues à 90 °C avant utilisation, puis pulvérisée à chaud sur le support [19] ;

- les **cires synthétiques** microcristallines, obtenues à partir de certaines cires naturelles et d'oligomères (cires de polytétrafluoroéthylène, PTFE ; cires de propyléthylène, PE ; cires de polytétrafluoroéthylène modifiées par le propyléthylène, cires de polypropylène et cires d'amides amorphes).

L'amélioration des propriétés anti-adhésives de ces cires a été brevetée par l'ajout de silicones de type polyméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane [20], ou des résines acryliques [21].

De même, des revêtements à base de cire et de silicates de sodium ont été envisagés [22-24]. Les silicates de sodium ne sont efficaces qu'en usage interne, ce qui peut s'expliquer par le fait que le recouvrement est perméable à l'eau et à tendance à s'éliminer au contact de la pluie. Ces revêtements sont efficaces sur les surfaces poreuses peintes ou non de type béton, brique, bois, pierre, ardoise et contre les graffiti en aérosols (acryliques, gomme) ou marqueurs.

L'usage de bentonites et de gommes végétales est aussi envisageable pour les traitements des surfaces internes [25].

La température de fusion des cires est à prendre en considération. Elle varie généralement de 40 à 180 °C. Les formulations proposées sont aqueuses ou à base de solvants organiques de type dérivés halogénés, hydrocarbures saturés, ou toluène. Elles peuvent être utilisées comme telles, en tant que revêtement anti-graffiti, ou comme adjuvant dans des peintures au moment de leur emploi ou au cours de leur fabrication pour obtenir des propriétés anti-adhé-

sion. Les formulations sont appliquées au moyen des dispositifs d'enduction usuels, tels que brosse, pinceau, pistolet ou en aérosol.

Nettoyage de la surface protégée par les cires

L'élimination du graffiti déposé sur les revêtements à base de cire se fait généralement à l'aide d'un jet d'eau chaude à une température supérieure à la température de fusion de la cire qui possède la température de fusion la plus élevée dans la formulation, et à une pression de l'ordre de 1,7 MPa.

L'usage de solvants non aqueux est aussi à retenir. Les solvants utilisés sont souvent des solvants chlorés (dichlorométhane), NMP (1-méthyl-2-pyrrolidone), la pyrrolidinone, ou encore des formulations plus spécifiques comme celles proposées par Vo-Thanh [15].

Cette méthode « agressive » de nettoyage est efficace sur les surfaces poreuses de type brique, béton, bois, pierre et sur les graffiti sous forme d'aérosol ou de marqueurs.

A base de polymères acryliques

Ces résines forment, lors du durcissement, un réseau de surface très dense empêchant la pénétration du graffiti.

Les polymères acryliques les plus employés sont les polyacrylates de méthyle et d'éthyle, les polyméthacrylates de méthyle, les polyméthylacrylamides. Ces unités acryliques peuvent être utilisées seules : c'est le cas d'une formulation [26] à base de polymères acryliques réticulés⁷. Elle est commercialisée sous forme de suspension aqueuse de polymères à base de méthacrylate de méthyle, de méthylacrylamide, d'acrylate d'éthyle, et d'un mélange de méthylacrylamide et de formaldéhyde qui assure la réticulation. Ces polymères constituent la base du film protecteur qui présente l'avantage d'être à la fois élastique (il ne pénètre pas), mou (il adhère à des surfaces flexibles) et flexible (il résiste même à haute température sans perdre l'adhérence). Ce film est efficace sur les surfaces vinyliques fragiles ou sur des surfaces plus dures, et contre les graffiti en aérosols ou les marqueurs. L'élimination du graffiti se fait à l'aide d'un détachant spécifique qui peut aussi être utilisé comme apprêt sur les surfaces

vinyliques. Ce détachant se compose d'un solvant chloré de type dichlorométhane pour les surfaces vinyliques, ou méthyl éthyl cétone pour les surfaces flexibles (ce dernier solvant est peu utilisé à cause de son inflammabilité), d'un agent de coalescence, de tensioactifs non ioniques (polysilanes fluorés) et de triéthanol amine.

Des polymères acryliques formulés avec d'autres unités ont été revendus :

- Avec des alcools polyvinyliques (PVA) [27-28]

L'alcool polyvinylique doit avoir un nombre de groupements hydroxyles compris entre 5 et 50 % du nombre des groupements carboxyliques de la résine acrylique. La réaction de réticulation entre les deux résines étant lente, un complexe de tétra-amino zinc dans une solution ammoniacale est additionné à l'émulsion résine acrylique/PVA et à la solution du PVA. Un aldéhyde est aussi ajouté (formaldéhyde ou glyoxal) afin de réduire la solubilité du PVA durant le séchage en transformant une partie des groupements hydroxyles en dérivés formol. Dès l'application de la formulation sur la surface et son exposition à l'air, le complexe sèche et l'ammoniac est rapidement évaporé. Le système devient ainsi acide.

Ce revêtement est formulé pour être efficace sur les marqueurs et les peintures en aérosol.

- Avec un terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle-acide maléique [29]

Une résine A⁸ est obtenue à partir d'un terpolymère chlorure de vinyle-acétate de vinyle, acide maléique. Une résine B⁹ est un polyméthacrylate de méthyle. Par la suite, les deux résines sont mélangées entre elles à diverses proportions pour donner le vernis anti-graffiti.

- Avec un polymère vinyldène fonctionnalisé [30]

Ludwig a breveté une composition à base de latex qui contient un polymère acrylate d'alkyle et/ou méthacrylate d'alkyle et un polymère vinyldène contenant des groupes polaires (CN, CONH₂, halogène...).

L'efficacité des revêtements est aussi liée à la manière dont ils sont déposés sur le substrat. En effet, les recouvrements classiques (peintures liquides) ont

souvent tendance à devenir instables suite à l'occlusion de l'air dans la région où la peinture est en contact direct avec le substrat. Parmi les techniques utilisées, on citera *l'assistance électrostatique* [31]. Ce « chargement inducteur » de la composition crée une pression électrostatique sur la surface, ce qui aura pour effet de diminuer les espaces entre le support et le revêtement.

Nettoyage des revêtements temporaires à base de polymères acryliques

Avec ces revêtements temporaires à base de polymères acryliques, l'élimination des graffiti se fait à l'aide d'alcools tels que le méthanol, les alcools isobutyliques/alcools benzyliques épaissis par un éther cellulosique. Des formulations spécifiques ont été développées [26]. Dans les cas extrêmes, le film protecteur doit être sacrifié (utilisation de décapants¹⁰ comme la soude caustique, des solutions ammoniacales, ou d'autres décapants plus spécifiques).

On procède par la suite à l'application d'une ou plusieurs couches de vernis.

Autres revêtements temporaires

A côté des deux types de revêtements à base de cires ou de résines acryliques précédemment décrits, d'autres formulations de revêtements temporaires sont brevetées. On citera comme exemple celles de Rawlins [32] et Svensson [33].

- Le procédé de Rawlins consiste à appliquer trois couches de formulations différentes. La première couche permet de donner à la surface des propriétés adhésives de manière à ce qu'une autre couche puisse être appliquée ; elle est composée essentiellement d'agrégats de types argiles de Chine¹¹, mica¹² et différents agents liants sélectionnés parmi les polyacétates de vinyle et les mélanges polybutadiène-styrène. La deuxième couche permet de rendre la surface plus résistante et dure. Elle est constituée de plâtre sous forme de sulfate de calcium, d'agent liant (gomme arabique, polyacétate de vinyle, butadiène-styrène), de mica pour durcir la composition, d'un saturant (alumine, argile de chine) et d'un colorant soluble dans l'eau. Cette surface est par la suite texturée. La troisième couche est à base

de cellulose. Selon l'auteur, la surface est alors telle que l'écriture avec des marqueurs devient impossible. Dans le cas des aérosols, l'auteur indique qu'il suffit de vaporiser une peinture à base de nitrocellulose de la même couleur que celle du graffiti (la majorité des graffiti contient de la nitrocellulose). Cela permettra de dissoudre la tache grâce aux solvants contenus dans la peinture. L'efficacité d'une telle procédure revendiquée dans le brevet nous paraît tout à fait aléatoire.

- Le procédé de Swensson consiste à préparer une solution contenant deux polysaccharides. Le premier forme directement un film lors de sa précipitation, alors que le second forme un gel. Le premier polysaccharide est sélectionné parmi les celluloses, l'amidon, les gommes, le dextran. Le second est choisi parmi les polysaccharides existant dans les algues (agar) ou les polysaccharides microbiens. Ce revêtement est temporaire puisqu'il est détruit lors du nettoyage du graffiti à l'aide d'un jet d'eau chaude. Il est efficace sur les supports de type béton, verre et aluminium.

Conclusion relative aux revêtements temporaires

Il apparaît clairement que les revêtements décrits ci-dessus (cires, polymères acryliques ou autres) présentent des avantages non négligeables tels que la non toxicité et le coût de fabrication intéressant pour certains. Ils ont cependant l'inconvénient d'avoir une faible résistance aux effets atmosphériques et aux solvants employés pour enlever le graffiti, ce qui requiert le plus souvent l'application d'une nouvelle couche de revêtement après chaque cycle de nettoyage.

Les revêtements permanents

Ils sont à base de polyuréthanes, de silicones ou de polymères fluorés. Ce type de polymères présente l'avantage de former des réseaux de surface très denses et/ou d'avoir des tensions superficielles tellement faibles que le graffiti ne peut pas s'accrocher de manière stable sur la peinture traitée.

A base de polyuréthane [34-37]

Les polymères présentent des liaisons uréthanes $-NHC(O)O-$ formées par réac-

tion de composés contenant un groupelement hydroxyle sur un groupement isocyanate. Les formulations revendiquées résultent de la réaction entre un polyisocyanate (souvent diisocyanate aliphatique) et un polyol. Les polyols utilisés peuvent contenir diverses fonctions de type ester, ou des insaturations... On obtient un réseau tridimensionnel très réticulé. Les revêtements obtenus présentent une bonne adhésion à divers substrats (brique, bois, métal, plastique) et sont efficaces contre les graffiti en aérosols ou les marqueurs. Ils présentent cependant l'inconvénient de nécessiter des surfaces très sèches puisque leur tenue à l'humidité est moyenne, et de contenir un haut pourcentage de VOC (composés hautement volatils), ce qui restreint considérablement leurs champs d'application.

La qualité du revêtement obtenu reste médiocre puisqu'il est difficile d'accéder à une surface parfaitement lisse et ne présentant pas de défauts (cratères...). Ceci est dû à la haute tension de surface du polyuréthane. L'utilisation de polyuréthanes modifiés et plus particulièrement d'allophanates fluorés a été ainsi envisagée pour améliorer l'aspect externe du revêtement en diminuant considérablement l'énergie de surface.

A base de silicones [38-44]

Les silicones utilisés dans les revêtements anti-graffiti sont des polysi-

loxanes fonctionnalisés. Ils peuvent être utilisés seuls, mais sont plus souvent associés à d'autres polymères et notamment à des résines polyuréthanes aliphatiques, des polymères acryliques ou méthacryliques. Ainsi Schubert *et al.* [38-39] décrivent une formulation à base de polymère méthacrylique et d'un α , ω -hydroxy, -carboxy, et/ou époxy polysiloxanes (figure 1).

Le revêtement obtenu est efficace sur le bois, les textiles, le verre, la céramique, le plastique, le ciment et d'autres matériaux particuliers.

Une autre formulation est brevetée par Meynier et Tarrade [40]. Elle contient un mélange de résine polyuréthane aliphatique contenant des groupements NCO, un polymère acrylique et un silicone modifié du type représenté dans la figure 1.

La polymérisation a généralement lieu après 24 h suivant le dépôt du vernis. La durée de polymérisation dépend de la température et de l'humidité du milieu. Les surfaces traitées sont de type béton, pierre, bois, brique, crépis, métaux, matières plastiques.

Il est aussi possible que les silicones soient employés comme adjuvants de protection en association avec des peintures classiques aqueuses (ou contenant d'autres solvants) ou huileuses, colorées ou non¹³, et permettent ainsi de diminuer le dépôt de salissures et de graffiti.

C'est le cas de la composition proposée par Coppa [41] à base de silicone

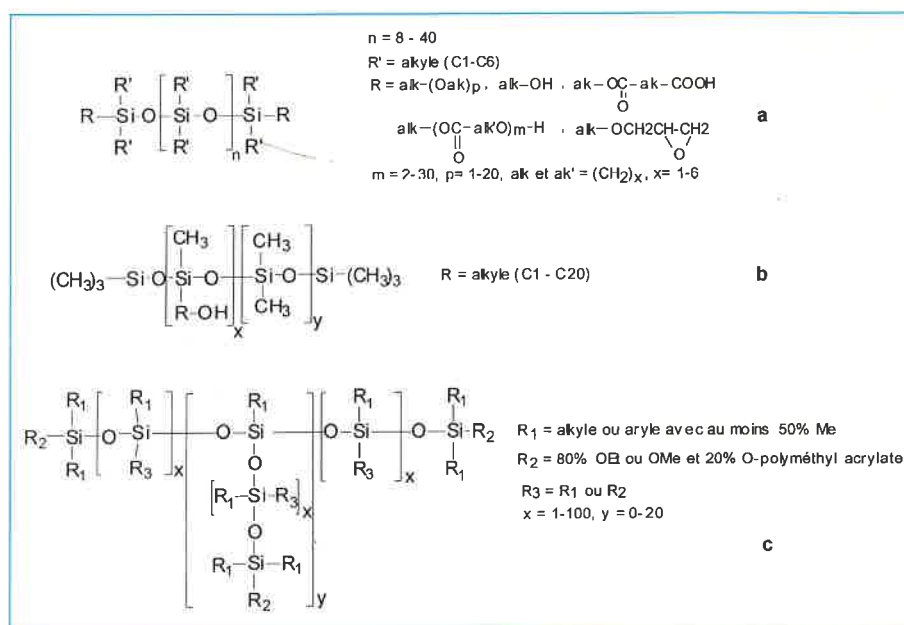


Figure 1 - Exemples de polymères à base de silicones utilisés dans les revêtements permanents : a selon [38-39] ; b selon [40] ; c selon [43-44].

fonctionnel, et notamment d'émulsion cationique d'un silicone renfermant des groupements amino et des émulsions de résines polyméthylsiloxanes, et de la formulation revendiquée par Martin [42] où le silicone est présent sous forme d'huiles de silicone ou de gomme de silicone¹⁴. Dans ce dernier cas, le revêtement présente l'inconvénient de nécessiter un traitement préalable consistant à laver la surface avec de l'eau savonneuse pour éliminer toutes traces de salissures et à appliquer par la suite une à deux couches d'apprêt¹⁵. Le dépôt d'une couche de peinture claire sur la composition est aussi conseillé.

La composition décrite par Reusmann *et al.* [43-44] est également utilisée comme additif dans diverses peintures, laques (à base d'eau ou de solvants)... Elle est efficace sur divers types de surfaces : bois, verres, plastiques, céramiques, textiles, ciments et quelques métaux. Elle est à base de silicones du type représenté dans la *figure 1c*. Ce polymère est obtenu par une réaction de substitution nucléophile catalysée des groupements OEt et OMe d'un organoalkoxysiloxane par les fonctions OH d'un copolymère acrylique. Les monomères acryliques utilisés pour aboutir à ce dernier copolymère sont l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle et les méthacrylates d'hydroxyéthyle et d'hydroxypropyle. On obtient ainsi un mélange contenant au moins 20 % de siloxane à chaîne polyacrylique et 80 % de l'alkoxysiloxane qui n'a pas réagi.

Conclusion relative aux revêtements permanents à base de silicones

Il est intéressant de noter que les silicones sont imperméables à l'eau, mais sont très peu, voire pas du tout, imperméables aux huiles. De plus, il est parfois indispensable de traiter la surface avant l'application du revêtement. Le mélange entre les silicones et d'autres résines acryliques, uréthanes ou autres permet d'exacerber les propriétés anti-adhésives et notamment l'imperméabilité des revêtements à l'eau et aux graisses, même si pour ces dernières l'imperméabilité reste toujours assez faible et ne se manifeste qu'après une longue période de séchage. De plus, l'efficacité des silicones est réduite dans les cas des graffiti contenant des solvants aromatiques.

A base de composés fluorés [45-60]

L'utilisation des polymères fluorés dans des revêtements anti-graffiti a été envisagée dans les années 80. La plupart des brevets déposés avait comme objectif (sous-entendu) de remplacer dans des formulations déjà déposées, le silicone par un polymère fluoré et ce pour améliorer le caractère oléophobe et hydrophobe du revêtement. Par ailleurs, ce type de polymères présente aussi des propriétés imperméabilisantes, une bonne inertie face aux solvants, graisses et huiles, une bonne tenue au vieillissement et préserve l'intégrité et l'aspect extérieur de supports de différents types (pierre, céramique, béton, ciment, plastique, métal et verre) [45].

Les polymères fluorés brevetés dans la plupart des revêtements anti-graffiti sont, à des détails près, de même composition. On distingue ainsi trois grandes classes de revêtements fluorés :

- les esters fluorés et plus particulièrement des acrylates fluorés ;

- les polyéthers ;

- les perfluoroalkylalkoxysilanes.

Acrylates fluorés

Les monomères acryliques fluorés les plus utilisés peuvent être schématisés selon la formule générale I de la *figure 2*, et sont obtenus par des réactions d'estérification ou de trans-estérification classiques d'acides ou dérivés acryliques, méthacryliques avec les alcools fluorés correspondants. Il a été constaté que les structures les plus actives sont de type Ia, mais d'autres monomères de type ester Ib peuvent aussi être utilisés (*figure 2*).

Ces monomères sont souvent copolymérisés [46] avec d'autres oligomères ou monomères insaturés de type acrylate hydroxylé de type II (*figure 2*). Ce copolymère est formulé avec un polyuréthane qui contient un groupement terminal NCO pour permettre une réticulation.

La composition est appliquée comme telle en une ou plusieurs couches grâce aux techniques clas-

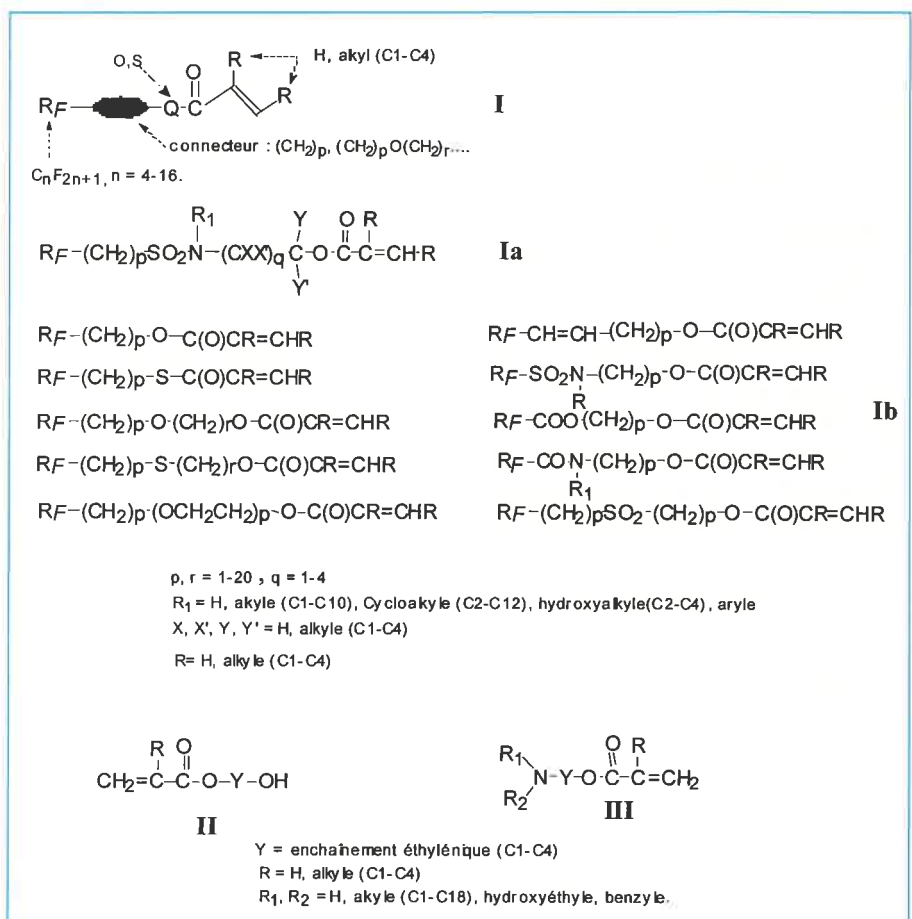


Figure 2 - Monomères de type ester entrant dans la formulation des revêtements de type acrylates fluorés développés par Atochem [46-47].

siques d'enduction ou en déposant dans un premier temps le copolymère fluoré et dans un deuxième temps un prépolymère isocyanate en présence de catalyseur¹⁶. Une seconde formulation contenant des monomères acryliques avec un groupement ammonium quaternaire permet une application plus aisée [47].

L'application de cette seconde formulation sur les surfaces à traiter se fait de la même manière que précédemment. L'évaporation de l'eau et des autres solvants permet ainsi l'agglomération du polyisocyanate en gouttelettes et la diffusion simultanée des molécules du polymère fluoré. Les groupements NCO et OH réagissent et le film obtenu est réticulé.

D'autres formulations du même type sont brevetées (vernis pour matériaux plastiques thermoplastiques et thermoélastiques) [48-49].

Polyfluoropolyéthers (PFPE)

Les protections à base de fluoropolyéthers présentent l'avantage de permettre à la pierre et aux matériaux peints de respirer (évaporation capillaire de l'eau). Cependant, ils ont tendance à changer l'aspect du matériau de départ. Le revêtement doit souvent être éliminé par traitement abrasif.

Les polyfluoropolyéthers (figure 3) sont généralement formés d'une partie perfluorocarbonée contenant elle-même un fluoropolyéther et de deux parties hydrocarbonées mono- ou polyfonctionnalisées (groupements OH dans l'exemple 1, CN, allyle...). Ces trois blocs sont liés entre eux par divers types de connecteurs : chaînes alkyles, aromatiques..., ou des connecteurs fonctionnalisés susceptibles de former des liaisons hydrogène avec les accepteurs basiques, comme représenté dans l'exemple 2 de la figure 3 [50].

L'efficacité du revêtement est liée à la nature du groupement terminal fonctionnalisé et de la surface à traiter, plus particulièrement de sa porosité. Il a été ainsi remarqué que les PFPE possédant des groupements terminaux perfluoroalkylés sont efficaces sur les matériaux dont la porosité est inférieure à 10 % [51], alors que ceux possédant des groupements fonctionnels en bout de chaîne, seuls ou avec des copolymères ou homopolymères tétrafluoroéthyl-

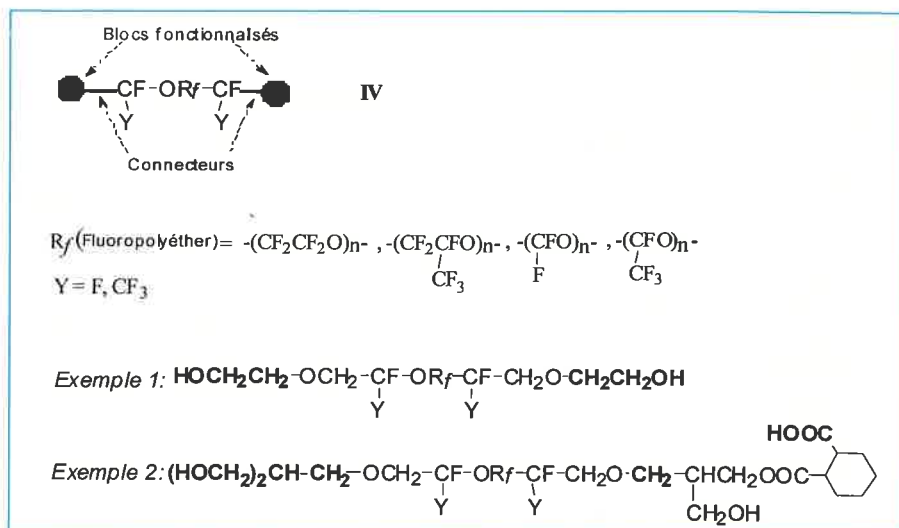


Figure 3 - Structures générales des monomères entrant dans la formation des revêtements de type polyéthers fluorés développés par Ausimont [50].

lènes, sont efficaces sur des matériaux de porosité plus importante, mais ont tendance à déformer la surface traitée (formation d'auréoles, taches...) [52]. On a cependant remarqué que les PFPE possédant des groupes OH (figure 3, exemple 1) en bout de chaîne ont l'avantage d'être résistants, qu'ils ne modifient pas l'aspect de la surface traitée et ne requièrent pas de prétraitement. Cependant, des quantités importantes de solvant sont indispensables dans leur formulation et lors du détachage du graffiti [50, 52].

Sur les revêtements obtenus à partir de ces formulations, l'élimination du graffiti se fait grâce à divers solvants (éthanol, N-méthylpyrrolidone,

solvants nitrés, mélange de toluène/xylène/butanone/éthylène glycol/isopropanol...).

Perfluoroalkylalkoxysilanes

Ce type de composés a fait l'objet de diverses études [53-56]. Ils sont revendiqués en tant qu'agents de protection et d'imprégnation de divers matériaux tels que pierre, verre, béton, textiles et papiers. Ils peuvent être appliqués sur le support à traiter sous forme de monomère perfluorosulfonamide siloxane de type V schématisé dans la figure 4 [57]. Ceci facilite leur imprégnation et augmente leur efficacité même à faible concentration. Ils réticulent par la suite entre eux par les groupes siloxanes et

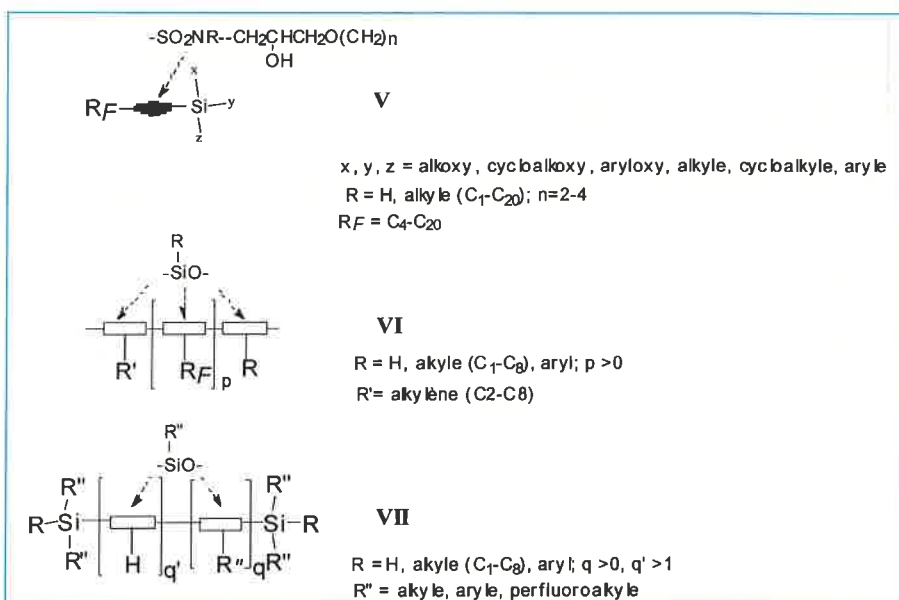


Figure 4 - Structures générales de perfluoroalkylalkoxysilanes entrant dans la formulation des revêtements permanents [57-58].

avec le substrat (pierre, textile, papier). Cependant, les formulations aqueuses sont très peu stables et les alcoxysilanes ont tendance à s'hydrolyser en silanols en présence d'eau, puis à polymériser en polysiloxanes. Des sulfonamides perfluoroalkylées, des polyéthers hydrophiles ou des résines époxydes doivent être additionnés pour permettre de disperser et d'émulsionner les alcoxysilanes fluorés en milieu aqueux et rendre ainsi ces formulations plus stables.

La deuxième possibilité brevetée consiste à appliquer directement sur le support, non pas le monomère, mais le polymère organopolysiloxane schématisé par la structure VI de la figure 4 [58]. Ces composés sont souvent mélangés à des organohydrogénopolysiloxanes de type VII.

Les films protecteurs obtenus sont imperméables à l'eau et aux huiles et possèdent une basse énergie de surface et une forte adhérence au substrat. Ils sont efficaces sur les supports en plastique, en verre ou en métal.

Autres composés fluorés

Une formulation assez particulière est brevetée par Thünemann et Lochhaas [59]. Elle contient un complexe de polyélectrolytes et d'amphiphiles fluorés de charges opposées. Les polyélectrolytes revendiqués peuvent être cationiques non hygroscopiques tels que le chlorure de poly(acrylamidopropyl)triméthylammonium, ou anioniques tels que le sel de sodium de l'acide polyacrylique ou méthacrylique.

En ce qui concerne les tensioactifs fluorés pouvant entrer dans la formulation : les cationiques sont choisis parmi les amines fluorées et les sels d'ammoniums, alors que les anioniques appartiennent aux acides carboxyliques, sulfoniques ou phosphoriques.

Le complexe polyélectrolyte/tensioactif est formé en mélangeant une solution aqueuse du polyélectrolyte à une solution aqueuse du tensioactif. Le tout est émulsionné dans un solvant polaire de type méthanol, éthanol ou acétone.

Les compositions ainsi obtenues présentent des propriétés oléophobes et hydrophobes vis-à-vis de différentes surfaces et peuvent être utilisées sur une large gamme de matériaux : verre, bois, papier, métal... La tension superficielle du film obtenu est de 20 mN.m⁻¹.

Il est également possible que des composés fluorés soient utilisés comme additifs pour augmenter les propriétés anti-salissures et, entre autres, anti-graffiti des formules de peintures. C'est par exemple le cas de la formulation brevetée par Maier et Van De Mark [60] dont nous donnons quelques exemples dans la figure 5, qui est constituée par une molécule cœur liée à plusieurs chaînes fluorocarbonées.

Il a été démontré que la partie fluorée de l'additif s'oriente le long de la surface du revêtement de manière à former une barrière protectrice vis-à-vis des taches, alors que la partie non fluorée fixe l'oligomère à la composition résinique organique de la peinture par liaisons hydrogène.

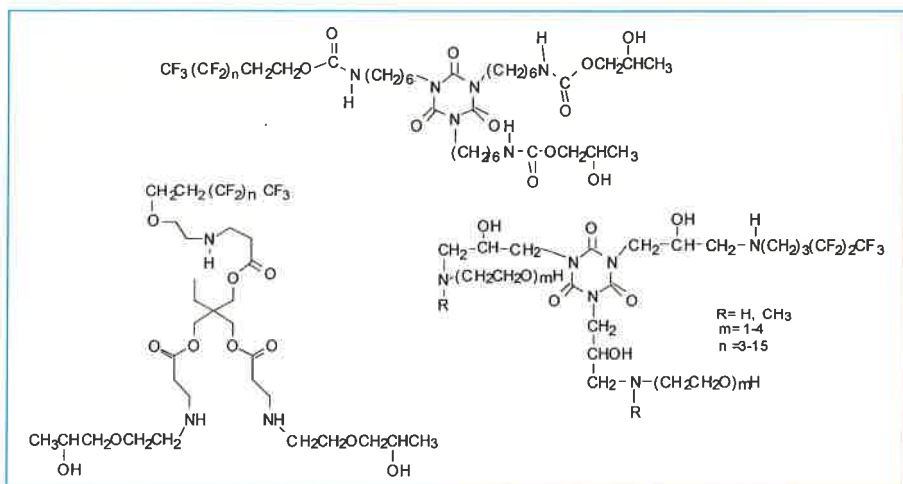


Figure 5 - Structures générales d'additifs fluorés entrant dans la formulation de revêtements permanents de type résine [60].

La formulation : les additifs aux revêtements protecteurs

Les additifs à additionner aux revêtements temporaires ou permanents sont des composés utilisés en faible concentration (quelques %), dont la fonction est soit de favoriser, soit d'empêcher certaines évolutions du produit [61]. Il s'agit des stabilisateurs UV, des agents anti-moussants, des anti-oxydants des agents thixotropes, des inhibiteurs de corrosion et des siccatifs.

Les stabilisateurs UV

Il s'agit d'augmenter la résistance des résines et des pigments aux UV (280-310 nm). La majorité des films incolores subissent des dégradations lors de leur exposition au soleil (craquelures, fendillements, jaunissements et autres phénomènes de surface). La vitesse avec laquelle ces phénomènes se produisent peut être réduite en ajoutant à la composition des stabilisateurs UV de type hydroxybenzophénone, benzothiazoles, amines encombrées dérivées de la 2,2,6,6-tétraméthyl N-méthylpipéridine ou des composés colorés de type complexes de nickel, dioxyde de titane...

Les agents anti-moussants

Ces agents diminuent la tension de surface des compositions liquides des revêtements. Il est important de noter qu'un agent anti-mousse peut être efficace à faible concentration et favoriser la formation de mousse à plus fortes concentrations. Les principaux anti-moussants sont des hydrocarbures, des polyéthers (monobutyl éther de l'éthylène glycol), silicones (polydiméthylsiloxane) et les fluorocarbures.

Les anti-oxydants

Les polymères organiques ont tendance à s'auto-oxyder en présence de l'oxygène atmosphérique. Cette réaction étant radicalaire, sa vitesse peut être réduite en additionnant des phénols encombrés ou des amines secondaires aromatiques.

Les agents de thixotropie

Les agents de thixotropie ou agents anti-coulures permettent d'augmenter la

rigidité de la composition lorsqu'elle n'est pas agitée (passage de l'état liquide à l'état gel). Les solutions colloïdales aqueuses d'hydroxydes de fer, d'aluminium, de kaolin et de gélatine... jouissent de cette propriété. Pour que la thixotropie soit maximale, il est nécessaire que les sels employés soient additionnés d'électrolytes en proportions convenables.

Les inhibiteurs de corrosion

La vitesse de corrosion des surfaces métalliques peintes peut être réduite en additionnant des agents de type silicate de zinc, chromate de zinc, plomb. De même, le benzoate de sodium permet de diminuer la formation de rouille dans des peintures à eau.

Les siccatifs

Ils catalysent la réaction de réticulation des peintures séchant par oxydation à l'air. Ce sont généralement des sels organiques de métaux lourds comme le plomb, le manganèse, le cobalt ou le zirconium, ou des acides organiques tels que les acides naphthéniques.

D'autres additifs plus spécifiques peuvent être additionnés à la formulation anti-graffiti, tels que des agents pour ajuster le pH (hydroxyde d'ammonium), des agents permettant d'utiliser la formulation en aérosol, plastifiants, des agents antiseptiques, des agents permettant la coalescence des résines entre-elles...

Autres composés entrant dans les formulations anti-graffiti

Les pigments

Les pigments sont des solides pulvérulents de granulométrie variée et contrôlée. Ils sont utilisés pour donner de l'opacité et/ou de la couleur. Aujourd'hui, les pigments sont presque tous d'origine synthétique. Il existe trois classes de pigments :

- les pigments minéraux. Ce sont des oxydes métalliques ou des sels métalliques d'acides minéraux. On peut citer le dioxyde de titane qui est un pigment blanc et le sulfochromate de plomb appelé jaune de chrome clair ;

- les pigments organiques, par exemple le bleu de phtalocyanine ;
- les pigments métalliques qui sont des poudres de métaux ou d'alliages (aluminium, zinc, bronze...).

Les matières de charge

Elles sont en grande partie d'origine naturelle. Les plus utilisées sont à base de carbonate de calcium (craies : 90-98 % CaCO_3 , calcites, carbonates de magnésium et de calcium, poudres de marbre), s'y ajoutant des dolomies¹⁷, les kaolins¹⁸, les talcs¹⁹. Au contraire des pigments, les matières de charge ont une faible et parfois une très faible opacité et sont incolores. Produits très bon marché, elles permettent d'atteindre le taux nécessaire de matière pulvérulente dans des conditions économiques satisfaisantes.

Les agents de polymérisation

Étant donné que les résines employées dans les formulations anti-graffiti doivent souvent être polymérisées de manière radicalaire, l'ajout d'amorceurs et d'agents de transfert de chaîne est indispensable. Les amorceurs utilisés varient selon les conditions opératoires de la polymérisation. Dans le cas où la polymérisation se fait thermiquement, les agents employés sont de type peroxydes ou composés azotés (ex. : 2,2'-azo(bis)isobutyronitrile), alors que dans le cas où elle se fait photochimiquement, des photoamorceurs sont utilisés (benzoïne).

Conclusion

A l'heure actuelle, la présence de graffiti, en particulier sur les revêtements intérieurs et extérieurs des moyens de transport et sur les bâtiments publics et privés, pose d'importants problèmes de nettoyage. Dans ce travail, nous avons essayé de résumer les principales méthodes brevetées dans la littérature pour faire face à ces problèmes.

Il ressort ainsi que :

- les méthodes mécaniques ou chimiques (utilisation de décapants) ne sont pas capables d'éliminer totalement les graffiti et ont, de plus, des effets néfastes sur la surface à nettoyer et sur l'environnement ;

- les revêtements protecteurs, sur lesquels les graffiti ne peuvent pas s'accrocher, sont beaucoup plus efficaces. On en distingue quatre grandes classes :

- les peintures à base de cires

Elles sont souvent plus fragiles que les autres revêtements. Elles sont sensibles aux intempéries et ont peu de résistance face aux détachants utilisés pour enlever le graffiti.

- les peintures à base de résines acryliques réticulables

Lors de la polymérisation, il se forme un réseau très dense de surface empêchant ainsi une forte absorption du graffiti. L'inconvénient de ces peintures réside dans le fait que ce type de recouvrement est fragile aux chocs.

- les polysiloxanes

Ils possèdent des tensions superficielles faibles qui diminuent l'adhérence du graffiti. Toutefois, ils sont peu oléophobes et provoquent des défauts de surface tels que cratères ou yeux de poisson, ou refus de mouillage, et leur efficacité dépend de la nature du graffiti.

- les peintures à base de polymères fluorés

Elles présentent l'avantage d'avoir des tensions superficielles encore plus faibles que les polysiloxanes et donc de défavoriser l'accrochage des graffiti sur le support traité. Elles combinent à la fois les propriétés hydrophobes et oléophobes qu'on ne retrouve pas dans les peintures siliconées. Elles ont une bonne tenue à l'humidité, à l'inverse des polyuréthanes, et sont beaucoup plus résistantes que les revêtements à base de résines acryliques ou de cires.

Notons, cependant, que la majorité des revêtements proposés présentent, en plus de leurs inconvénients spécifiques, d'autres inconvénients communs qui ont tendance à rendre leur champs d'application assez restreint. On citera par exemple :

- leur coût de fabrication assez élevé ;

- la difficulté d'application sur la surface à traiter ;

- l'inefficacité des revêtements sur certaines couleurs de graffiti ;

- la nécessité d'avoir des surfaces parfaitement propres, sèches et sans aucun résidu huileux ;

- l'impossibilité d'application sur certaines surfaces peintes ;

- leur fréquente nocivité puisqu'ils contiennent des solvants volatils ;

- leur élimination souvent facile avec le temps ou en présence du solvant utilisé pour nettoyer le graffiti.

Ainsi, l'arme absolu anti-graffiti reste encore à trouver. Réside-t-elle dans la chimie ou dans la psychothérapie des taggers ?

Notes

- ¹ Les pigments sont des substances finement divisées, insolubles dans le milieu de suspension.
- ² Leur poids moléculaire moyen est égal à 80 000 (polyacrylate de méthyle, polyacrylate de butyle, polyméthacrylate de méthyle...).
- ³ Les colorants sont solubles dans le milieu de suspension.
- ⁴ Destruction du calcaï qui est le produit d'autoprotection des pierres.
- ⁵ PGR™ commercialisé par AGP Systems, Inc., Windham, NY (États-Unis).
- ⁶ L'agent de thixotropie (anti-coulure) facilite l'étalement de la peinture et plus particulièrement permet d'éviter la formation de coulures lorsque la peinture est appliquée sur une surface verticale.
- ⁷ Rhoplex™ HA-16 commercialisé par Rohm & Haas, Philadelphie, PA (États-Unis).
- ⁸ Connue sous le nom de VILIT™ AC43 commercialisé par Huls. Somerset, NJ (États-Unis).
- ⁹ Connue sous le nom de Plexigum™ M825 commercialisé par Röhm, Brüttsellen, (Allemagne).
- ¹⁰ Préparation susceptible de faciliter ou de provoquer, par des actions physiques et/ou chimiques, l'enlèvement total ou partiel ou le nettoyage superficiel de l'ancien revêtement.
- ¹¹ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- ¹² $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$.
- ¹³ Insl-Thane II™ Industrial Warehorne Acrylic Enarnel commercialisé par Insl-X Products Corp., Stoney Point, NY (États-Unis).
- ¹⁴ Calfeutrage de silicone (Silicone II) commercialisé par GE™ Silicones, Waterfond, NY (États-Unis).
- ¹⁵ Aquacrylic Gripper™ commercialisé par ICI Paints (Canada) Inc., Concord, Ontario, Canada.
- ¹⁶ Le revêtement est réticulé *in situ* sur le substrat traité, ce qui fait appel à des groupements chimiques capables de réagir à température ambiante et sans activation thermique ; seuls les catalyseurs sont tolérés.
- ¹⁷ Calcaires magnésiens caractérisés par la présence de petits rhomboédres de dolomite dans une pâte calcaïromagnésienne (la dolomite est constituée de CaCO_3 et de MgCO_3).
- ¹⁸ Argile blanche formée de kaolinite $\text{H}_2\text{Al}_2\text{SiO}_9$.
- ¹⁹ Métasilicate acide de magnésium, $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$.

Références

- [1] Kinloch A.J., *Adhesion and adhesives*, Chapman and Hall, Eds., New York, 1988.
- [2] Wu S., *Polymer interface and adhesion*, M. Dekker, Ed., New York, 1982.
- [3] Lee L.H., *Fundamentals of Adhesion*, L.H. Lee., Ed., Plenum Press, New York, 1991.
- [4] De Gennes P.G., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, p. 572.
- [5] Adamson A.W., *Physical chemistry of surfaces*, Wiley, New York, 5th ed., 1990, chapter 10.
- [6] Fowkes F.M., *Treatise on adhesion and adhesives*, M. Dekker, Ed., New York, 1968.
- [7] Darque-Ceretti E., *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, 1997, mai, p. 618.
- [8] Lerner O., brevet FR n° 2 390 484 du 11 mai 1977.
- [9] Perlman D., Black R.H., brevet US n° 5 773 091 du 11 juillet 1996.
- [10] Madsen C.H., Hansen C.M., brevet US n° 4 836 950 du 18 septembre 1986.
- [11] Valasek G.M., brevet US n° 4 664 721 du 11 décembre 1985.
- [12] Caster K.C., Readshaw R.L., brevet US n° 4 865 758 du 8 novembre 1988.
- [13] Narayanan K.S., Fusiak F., brevet US n° 5 154 848 du 13 octobre 1992.
- [14] Leys C.W., brevet US n° 5 024 780 du 30 août 1989.
- [15] Vo-Thanh M., brevet FR n° 2 683 541 du 8 novembre 1991.
- [16] Vo-Thanh M., brevet FR n° 2 683 540 du 8 novembre 1991.
- [17] Brett C., brevet DE n° 197 43 566 A1 du 2 octobre 1997.
- [18] Romesohl H., *Bautenschutz Bausanierung*, 1996, 19, p. 18.
- [19] Pomero V., brevet FR n° 2 686 615 du 27 janvier 1992.
- [20] Sejourant F., brevet EU n° 0 020 695 B1 du 27 décembre 1979.
- [21] Park V.K., brevet US n° 5 750 269 du 28 décembre 1995.
- [22] Woods G., brevet US n° 5 528 220 du 20 mars 1995.
- [23] Clapp, brevet US n° 1 787 338 du 30 décembre 1930.
- [24] Helmstetter J.G., brevet US n° 5 246 495 du 5 mars 1992.
- [25] Berg, brevet US n° 2 260 882 du 28 octobre 1941.
- [26] Ebbeler R.E., brevet US n° 4 353 747 du 26 août 1981.
- [27] Hansen R.P., brevet US n° 4 169 088 du 30 mai 1978.
- [28] Anon, *Res. Discl.*, 1991, 326, p. 385.
- [29] Pierre A., brevet FR n° 2 686 614 du 28 janvier 1992.
- [30] Ludwig R., brevet US n° 3 790 520 du 2 mai 1972.
- [31] Everaerts A.I., Lamanna W.M., Seaver A.E., Tiers G.V., brevet US n° 5 817 376 du 26 mars 1996.
- [32] Rawlins P.R., brevet US n° 4 428 994 du 15 juillet 1981.
- [33] Svensson S., brevet US n° 5 750 189 du 10 septembre 1996.
- [34] Douelle J., brevet FR n° 2 752 848 du août 1996.
- [35] Reich M.H., Nelson K., brevet WO n° 98 11854 du 19 septembre 1997.
- [36] Yeske P.E., Slack W.E., Squiller E.P., brevet US n° 5 747 629 du 16 décembre 1996.
- [37] Macris M.N., Dobney D., brevet US n° 5 910 369 du 7 juin 1995.
- [38] Brandt L., Flosbach C., Kalus R., Schubert W., brevet US n° 5 426 151 du 17 novembre 1993.
- [39] Schubert W., *Eur. Coat. J.*, 1996, 4, p. 208.
- [40] Meynier C., Tarrade J.-L., brevet FR n° 2 681 072 du 10 septembre 1991.
- [41] Coppa J.-C., brevet FR n° 2 684 682 du 5 décembre 1991.
- [42] Martin L.-M., brevet CA n° 2 240 666 du 30 octobre 1997.
- [43] Josten W., Reusmann G., Silber S., brevet EP n° 835 897 du 11 octobre 1996.
- [44] Reusmann G., *Farbe Lack*, 1999, 105, p. 40.
- [45] Scheirs J., Burks S., Locaspi A., *Trends Polym. Sci.*, 1995, 3, p. 74.
- [46] Dessaint A.L., Lina M.-J., brevet US n° 4 478 975 du 19 janvier 1984.
- [47] Corpart J.-M., Lina M.-J., Bonardi C., Dessaint A., brevet US n° 5 798 415 du 29 novembre 1995.
- [48] Brehm M., Mueller M., Neeb R., brevet EP n° 628 610 du 14 décembre 1994.
- [49] Mueller M., Neeb R., brevet EP n° 628 614 du 14 décembre 1994.
- [50] Marchetti R., Voghera P., Tunì S., brevet EP 739 923 du 18 avril 1996.
- [51] Mello E., Pasetti A., Soverini A., brevet IT n° 1161595 du 4 mars 1983.
- [52] Moggi G., Pasetti A., Piacenti F., Scala A., brevet IT n° 1233420 du 11 décembre 1987.
- [53] Smith D.D., brevet US n° 2 884 433 du 28 avril 1959.
- [54] Ojima I., Fuchikami T., brevet EP n° 115943 du 26 janvier 1984.
- [55] Yoshizumi M., Yamashita Y., Nishihara A., Nakamura A., Hayashi T., Kaneko M., Muraoka K., brevet DE n° 3913485 du 16 novembre 1989.
- [56] Higley D.P., brevet WO n° 932 0084 du 6 avril 1993.
- [57] Kirchmeyer S., Pohmer K., Hassel T., brevet US n° 5 547 711 du 19 mai 1995.
- [58] Kishita H., Yamaguchi K., Takago T., brevet US n° 4 985 526 du 3 mai 1990.
- [59] Thünnemann A., Lochhaas H., brevet WO n° 99 24513 du 6 novembre 1997.
- [60] Maier B.R., Van de Mark M., brevet WO n° 96 11981 du 6 octobre 1995.
- [61] Seymour R.B., Mark H.F., *Handbook of organic coatings*, Elsevier Science, New York, 1990.

Pour en savoir plus sur les peintures

- *Introduction to paint technology*, préf. S.R. Finn, 4^e ed., Oil and Colour Chemists' Association, Wemblay, 1976.

- *Paint and coating testing manual*, 14^e éd., J.V. Loleske Ed., American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, **1995**.
- *Les peintures industrielles : produits et installations*, Nathan-Communication, Paris, **1989**.
- Stoye D., Freitag W., *Paints, coatings and solvents*, 2^e éd., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- *Surface coatings : raw material and their usage*, vol. 1, 3^e éd., Chapman and Hall, Londres, **1993**.
- *The Coatings Agenda Europe 1999*, **1999**.
- Dören K., Freitag W., Stoye D., *Waterborne coatings : the environmentally-friendly alternative*, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, **1994**.
- Flick E.W., *Contemporary industrial coatings : environmentally safe formulations*, Noyes Publications, Park Ridge, **1985**.
- *Surface coatings*, vol. 1 : *Raw materials and their usage*, the Oil and Colour Chemists' Association (Australie), Chapman and Hall, Londres, **1983**.
- *Surface coatings*, vol. 2 : *Paints and their application*, the Oil and Colour Chemists' Association (Australie), Chapman and Hall, Londres, **1983**.

(Ouvrages extraits d'une liste communiquée par l'Institut Textile et Chimique de Lyon (ITECH), E-mail : info@itech.fr).

La liaison chimique : mythe ou réalité ?

Les méthodes topologiques de description de la liaison

Hilaire Chevreau* post-doctorant, **Franck Fuster**** maître de conférences, **Bernard Silvi***** professeur

Summary : *Chemical bond : myth or reality ? Topological methods of bond description*

The vocabulary and majority of the concepts used to describe bonds in molecules and solids were introduced at the beginning of the XXth century by Lewis. The topological analysis of the ELF function, presented in the first part, is a mathematical vision of the Lewis theory. This method gives access to a partition of molecular space into regions which have a clear chemical sense. In the second time, various examples extracted from the organic chemistry, chemical-physics and solid state chemistry, illustrate the contribution of this theory to the chemical bond knowledge.

Mots clés : *Topologie, fonction ELF, Lewis, réactivité.*

Key-words : *Topology, ELF function, Lewis, reactivity.*

La liaison chimique, responsable de la cohésion des atomes dans tous les édifices moléculaires, occupe une place centrale dans la description microscopique de la matière. Les chimistes en distinguent plusieurs types : les liaisons covalentes qui sont à l'origine de la dureté du diamant, les liaisons métalliques responsables de la conductivité électrique, les liaisons ioniques responsables de la solubilité des sels et, enfin, les liaisons hydrogène intermoléculaires (créées entre molécules) auxquelles nous devons l'état liquide de l'eau à température ambiante. Cette classification simple et efficace repose en fait sur une conception atomistique de la matière où chaque atome établit avec ses voisins immédiats un lien privilégié, la liaison.

La définition formelle de la liaison chimique, indispensable en chimie, demeure cependant loin d'être totalement établie. Nous devons donc examiner quels sont les problèmes que pose sa définition, et comment tenter d'y répondre. Ainsi, dans un premier temps, quelques rappels historiques - forcément brefs - permettront de situer le cadre de la discussion, pour pouvoir ensuite présenter des méthodes récentes d'analyse de la liaison chimique.

La liaison chimique, concept induit par l'écriture

Avec la rationalisation au XIX^e siècle des notions de quantités de matière, les premières règles sur les relations

quantitatives entre atomes concernant leur réactivité ont été établies. Ces règles basées sur des mesures expérimentales, en introduisant la stœchiométrie, se fondent tout d'abord sur l'atome, grain de matière pressenti dès l'Antiquité, ainsi que sur la molécule, en tant que groupement individuel et suffisamment stable pour se prêter à la mesure. Contrairement à sa structure, encore inconnue, sa masse ainsi que d'autres propriétés macroscopiques peuvent être connues. Il apparaît tout de suite que de telles lois quantitatives, aussi précises soient-elles, ne suffisent pas à expliquer la structure des molécules, ou bien encore, les raisons pour lesquelles dans certaines conditions de température, de pression et de rayonnement, des réactions se font préférentiellement à d'autres, ou au contraire n'ont pas lieu.

La liaison chimique joue donc un rôle fondamental dans l'étude de la matière. La constatation que les réactions ne se font pas de manière incohérente provoque un besoin de représentation liée à l'écriture. Après l'adoption de symboles « stables » pour les équivalents (Berzelius, 1815), puis l'adoption de formules pour les molécules (Dumas, Laurent et Gerhart) accompagnée d'une tentative de rationalisation de la géométrie des composés, les formules développées sont appliquées à partir de 1850 (Frankland, Kekulé von Stradonitz, Cooper). Ces formules ont ainsi permis le développement des travaux portant sur la stéréochimie (Pasteur, Van't Hoff, Le Bel). Dans ce modèle, une liaison entre atomes est *symbolisée par un trait*. Une telle écriture implique entre les atomes des relations, en nombre limité, et selon un mode d'interaction binaire.

La découverte de l'électron en tant que particule individuelle (Thomson, 1897) a renouvelé l'intérêt des physiciens et des chimistes pour la liaison chimique. Les noyaux atomiques, chargés positivement, sont-ils liés par des interactions binaires ou, de manière tout à fait opposée, sont-ils

* Department of Chemistry and Henry Eyring Center for Theoretical Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, États-Unis.
E-mail : hilaire.chevreau@lct.jussieu.fr

** Laboratoire de chimie théorique, Université Pierre et Marie Curie et CNRS, UMR 7616, tour 22-23 1^{er} étage, case 137, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.26.82. Fax : 01.44.27.41.17.
E-mail : fuster@lct.jussieu.fr

*** Laboratoire de chimie théorique (voir**). Tél. : 01.44.27.40.53. Fax : 01.44.27.41.17.
E-mail : silvi@lct.jussieu.fr

immergés dans l'océan électrique des charges négatives des électrons ? L'émergence d'un tel débat constitue, aujourd'hui encore, une réelle problématique selon que l'on aborde la théorie de la liaison chimique avec le point de vue d'un chimiste ou d'un physicien. En 1916, Lewis propose de définir la liaison comme le résultat de la mise en commun d'une paire d'électrons entre deux atomes. En tenant compte de la règle de l'octet proposée par Abegg en 1904, les atomes peuvent participer à un nombre précis de liaisons et il est tout à fait possible d'imaginer des liaisons doubles ou triples mettant en jeu deux ou trois doublets électroniques.

Dans les années 60, Gillespie établit les règles VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) permettant de rationaliser la structure moléculaire d'un certain nombre de fragments types [1]. En effet, la géométrie tridimensionnelle, énergétiquement la plus stable, doit minimiser les répulsions électrostatiques entre les paires électroniques représentées sur les schémas de Lewis correspondants. Les modèles de Lewis et de Gillespie ont permis l'introduction d'un vocabulaire spécifique concernant la liaison chimique, comme les liaisons covalentes, ioniques, datives, ainsi que la notion de paires libres. Ils sont toujours fréquemment utilisés, fonctionnent bien et expliquent certains aspects structuraux des molécules, mais sont basés sur des approches purement qualitatives. D'un point de vue conceptuel, ils sont erronés car l'électron y est traité uniquement en tant que corpuscule. En effet, plusieurs questions sont soulevées par le développement parallèle de la mécanique quantique. En raison de la dualité onde-corpuscule, il n'est plus possible de vouloir localiser l'électron dans une région précise de l'espace comme en mécanique classique. De ce fait, la description de la liaison dans une molécule est rendue beaucoup plus complexe. Les électrons, désormais assimilés à un nuage électronique, vont être décrits de manière délocalisée, sans relation directe avec le concept de la liaison chimique qui, elle, est par définition localisée. Enfin, dans un formalisme purement issu de la mécanique quantique, où seules les quantités associées à des opérateurs peuvent être des observables, la liaison chimique n'existe pas. La molécule n'est pas un ensemble d'atomes, mais de particules en interactions.

Néanmoins, une telle remarque a de quoi faire sursauter n'importe quel chimiste qui *sait par expérience*, si dans tel ou tel composé, deux atomes sont *liés* entre eux ou non. Il faut donc adapter le langage du quanticien à celui du chimiste, en mettant en évidence ce qui correspond à une liaison dans le formalisme de la mécanique quantique.

Le langage des orbitales moléculaires (ou bien le langage Valence-Bond), apporte des informations considérables et fondamentales sur une molécule et permet de préciser un certain nombre d'interactions (étude des interactions HO-BV, diagrammes de corrélations). Toutefois, ces analyses sont fractionnées, et rendent difficile toute définition de la liaison chimique. Afin de faire apparaître les liaisons et les paires libres, il est nécessaire de reformuler le problème.

Sans remettre en cause les certitudes des chimistes, nées de la pratique expérimentale, il est possible d'introduire une méthode d'analyse des fonctions d'onde qui, à terme, permettra d'améliorer le vocabulaire chimique en augmentant

son contenu théorique. Une telle méthode doit reposer sur une théorie mathématique praticable, c'est-à-dire applicable aux cas concrets de complexité raisonnable. La théorie mathématique permettant une telle approche est la topologie.

Analyse topologique d'une fonction locale

Si l'on adopte la vision d'un cartographe qui doit dresser la carte d'une région, il devra caractériser le paysage qu'il observe en situant les sommets des montagnes, les cols, les vallées qui s'y trouvent. Maintenant, admettons que notre cartographe soit aveugle ! Comment peut-il mener à bien son travail ? Il devra suivre les chemins de traverse de plus grande pente qui le mèneront aux points caractéristiques de la région à étudier. Ainsi, le principe de l'analyse topologique, encore appelée analyse du système dynamique gradient, consiste à étudier le gradient d'une fonction mathématique $V(r)$, nommée fonction potentielle, continue et dérivable en tout point de l'espace. Cette fonction potentielle présente des points *critiques* qui lui sont caractéristiques : des *attracteurs* (maximums), des minimums, ou des points selles (les cols). Tel notre cartographe aveugle à la recherche de la plus grande pente, c'est-à-dire du plus fort gradient, la théorie des systèmes dynamiques gradients assimile à chaque point de l'espace la dérivée de la fonction étudiée à un vecteur vitesse (*figure 1* à gauche). De ce fait, il est possible de construire des trajectoires (chemins de traverse) qui mèneront aux points caractéristiques du système topologique. Une fois les points critiques déterminés, il est possible de regrouper les trajectoires selon l'attracteur auxquelles elles aboutissent (*figure 1* à droite). L'ensemble des points de l'espace alors connectés à un même attracteur constitue son *bassin*, un volume ouvert, borné, et infini. Borné, car les points entre deux bassins qui n'appartiennent ni à l'un ni à l'autre forment une borne que l'on appelle *séparatrice* (frontière entre deux pays).

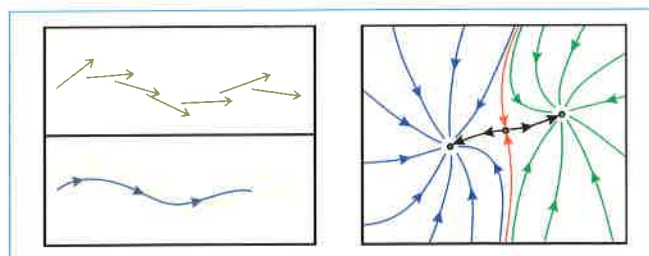


Figure 1 - A gauche : illustration des dérivées de $V(r)$ et de la construction de la trajectoire ainsi définie ; à droite : illustration en deux dimensions de deux ensembles de trajectoires formant deux bassins (bleu et vert) et de leur séparatrice (rouge).

Les points critiques, ainsi déterminés, sont classés en fonction des *exposants caractéristiques* du champ de gradient qui représentent les valeurs propres de la matrice hessienne que l'on notera H (matrice des dérivées secondes) bâtie sur $V(r)$. Par définition, chaque point singulier de la fonction potentielle $V(r_c)$ est caractérisé par un couple (r, s) . Le *rang* (r) de la matrice H est le nombre de valeurs propres non nulles. Par exemple, la matrice H d'un espace \mathbb{R}^2 est de rang 2. La *signature* (s) est la somme algébrique des signes

des valeurs propres négatives et positives de la matrice H . Par exemple, pour une fonction à deux dimensions, en plus des maximums (2, -2) et des minimums (2, +2), il existe des points selles caractérisés par une signature nulle, (2, 0). Pour un espace à trois dimensions, celui qui nous intéresse, les attracteurs sont caractérisés par le couple (3, -3), les minimums par (3, +3) et les points selles par (3, -1) (maximum dans deux directions, minimum dans la troisième) et par (3, +1) (maximum dans une direction et minimum dans les deux autres).

Possédant l'outil mathématique apte à fournir une partition de l'espace (en bassins), il reste à choisir la fonction potentielle à analyser. Dorénavant, tout le problème réside dans ce choix : quelle est la fonction locale la mieux adaptée pour la caractérisation de la liaison chimique ? Le but à atteindre est de donner des définitions qualitatives et quantitatives (*mathématisables*) aux différents types de liaisons chimiques tout en conservant leur caractère local. Un autre défi consiste à pouvoir caractériser, d'une façon très précise, les sites réactifs d'une molécule et, de ce fait, prédire sa réactivité chimique.

Les atomes dans la molécule, analyse topologique de la densité électronique

Dans les années 60, Bader suggère d'effectuer l'analyse topologique de la densité électronique [2]. Cette approche est extrêmement intéressante dans la mesure où elle s'applique à la densité électronique qui, du point de vue de la mécanique quantique, est une observable. Le but est de définir les atomes dans la molécule où l'on ne connaît que la position des noyaux atomiques et la densité électronique rendant compte du comportement global du nuage électronique. L'analyse revient donc à étudier le gradient de la densité, à savoir $\nabla\rho(r)$. Les maximums de la densité électronique sont localisés sur les noyaux atomiques. Les bassins associés à chaque attracteur sont alors associés aux atomes. Cette méthode fournit une définition formelle de la liaison chimique par la notion de *chemin de liaison* (bonding pathway) : deux atomes sont liés s'il existe entre eux un point critique, un point (3, -1) dont les deux trajectoires issues de ce point caractérisent une liaison (figure 2). Finalement,

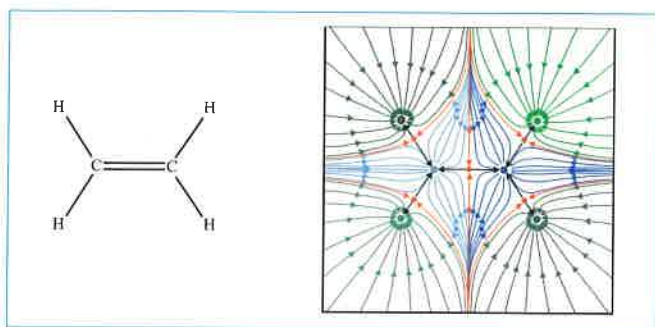


Figure 2 - Illustration du schéma de Lewis à gauche et, à droite, de la topologie de la densité (plan moléculaire) de l'éthylène. Les bassins atomiques des hydrogènes sont définis par l'ensemble des trajectoires en vert et les bassins des carbones par les trajectoires en bleu. Les trajectoires en rouge n'appartenant à aucun bassin définissent des séparatrices. Les chemins de liaisons (carbone-carbone et carbone-hydrogène) sont représentés en noir.

connaissant le nombre d'électrons que contient un atome isolé, il est possible, par comparaison, de calculer la charge effective qu'il porte dans la molécule, compte tenu de la partition de l'espace effectuée, et en intégrant la densité électronique sur chaque bassin.

Cependant, malgré l'introduction du concept de chemin de liaison et des autres informations susceptibles d'être apportées par une semblable démarche, l'analyse topologique de la densité électronique ne permet pas encore de répondre tout à fait à la question de la liaison chimique. Certes, il en existe désormais une définition rigoureuse, néanmoins aucune région ne permet de distinguer vraiment une liaison ou bien une paire libre. En outre, il est difficile d'appliquer cette méthode pour différencier véritablement les types de liaisons, telles les liaisons covalentes des liaisons ioniques, ou bien encore les liaisons multicentriques, ou la liaison métallique. Ces remarques suggèrent de reprendre l'étude à partir d'une autre fonction potentielle de départ.

La fonction de localisation électronique (ELF)

Pour ce faire, on postule l'existence d'une fonction de localisation locale, sans contradiction avec la mécanique quantique, évaluable à partir de données expérimentales ou de la fonction d'onde exacte. L'idée est de revenir à l'intuition première de Lewis, à savoir que la liaison chimique dépend de l'appariement des électrons entre eux. Cette information est contenue dans la densité de paire selon le formalisme de la mécanique quantique. La probabilité de trouver deux électrons de spins différents en un même point de l'espace n'est pas nulle par le calcul, tandis que celle de trouver deux électrons de spins parallèles σ , notée $P^{\sigma\sigma}$ en une même position est nulle. Dans les années 90, Becke et Edgecombe [3] ont proposé d'étudier en tout point de l'espace la courbure (laplacien) de la probabilité conditionnelle, $P_{cond}^{\sigma\sigma}$, de trouver deux électrons de spins parallèles σ , sachant qu'un électron de spin σ est présent en r avec une probabilité égale à la densité électronique du système. La courbure représente une interaction d'autant plus forte qu'elle est élevée. Autrement dit, si l'on trace la probabilité de présence d'un électron vis-à-vis d'un autre, en fonction de la distance par rapport au premier électron pris comme référence, la courbe sera nulle à l'origine et très rapidement élevée dans le cas d'une probabilité forte, donc d'une interaction importante. Finalement, la fonction ELF, notée $\eta(r)$, a pour expression, pour une fonction d'onde monodéterminante construite sur les spinorbitales ϕ_i :

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(r)}{D_o}\right)^2}$$

avec

$$\nabla^2 P_{cond}^{\sigma\sigma} = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\phi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} = D(r)$$

et

$$D_o = C_F \rho^{5/3}$$

où C_F est la constante de Fermi : $C_F = 2,871$ u.a. Le terme $D(r)$ a été analysé par A. Savin et collaborateurs comme étant l'excès d'énergie cinétique due à la répulsion de Pauli. D_0 représente l'énergie cinétique dans le modèle du gaz homogène d'électrons. Le rapport des deux termes $D(r)$ et D_0 permet de faire apparaître des régions de l'espace plus ou moins localisées. Pratiquement, la fonction est construite de telle façon que ses valeurs soient limitées entre zéro et un. Une valeur proche de zéro indique une faible localisation, et proche de un, une forte localisation. Au point de l'espace où la fonction est égale à 0,5, le système est similaire au gaz homogène d'électrons.

Les implications de cette fonction sont multiples. Dans un premier temps, la visualisation de la fonction permet de mettre en évidence, d'une part les couches électroniques de cœurs des atomes, et d'autre part, un bassin dans le cas d'une liaison covalente, exemple de la liaison carbone-carbone dans l'éthane, ce bassin n'étant pas observé dans le cas d'une liaison ionique, cas extrême de NaCl (figure 3). Peu de temps après la publication de la fonction ELF, Silvi et Savin proposèrent [4] d'effectuer son analyse topologique. La visualisation graphique d'une molécule [5] permet, par la sélection d'une isosurface de la fonction ELF, de voir l'espace global de localisation de l'espèce étudiée (figure 4). L'augmentation de la valeur ELF définissant l'isosurface permet de faire apparaître les différents domaines de localisation dits *réductibles* lorsqu'ils contiennent plus d'un

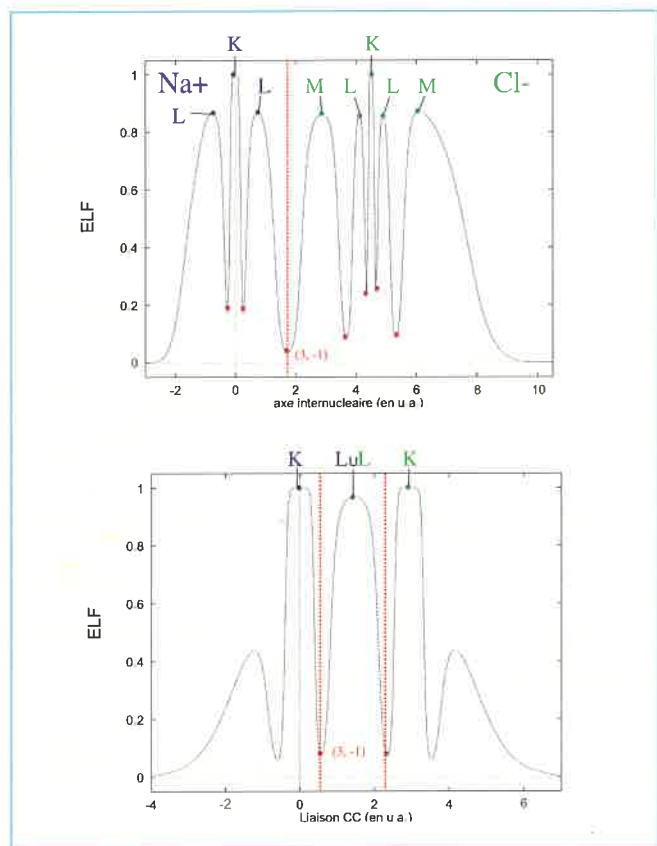


Figure 3 - Courbes de la fonction ELF le long du chemin de liaison. La topologie de NaCl présente deux bassins (Na⁺ et Cl⁻) délimités par une séparatrice (pointillés rouges) : c'est le cas d'une Interaction Sans Bassins Partagés (ISBP). Les couches électroniques du chlore (K, L et M) et du sodium (K et L) sont facilement identifiables. Dans le cas de C₂H₆, la création d'un attracteur (L\L) caractérise une Interaction à Bassins Partagés (IBP).

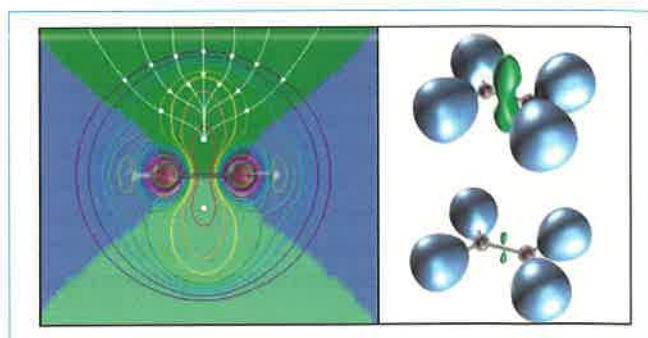


Figure 4 - La figure de gauche illustre quelques trajectoires (en blanc) qui aboutissent à l'attracteur de la liaison CC situé dans le plan médiateur de la molécule d'éthylène. En surimpression sont représentés les isocontours (carte géographique) de la fonction ELF. Par extension de cette notion, partie gauche de la figure, la représentation d'isosurfaces (surfaces ayant la même valeur de la fonction) permet de visualiser les domaines de localisations.

attracteur, ou qualifiés d'*irréductibles* lorsqu'ils n'en contiennent plus qu'un. L'évolution de la mise en évidence des divers bassins réductibles de la molécule en fonction de la valeur croissante de la fonction ELF constitue ce que l'on appelle le diagramme de bifurcation de la molécule. La figure 5 représente l'évolution de l'isosurface et du diagramme de bifurcation correspondant pour la molécule

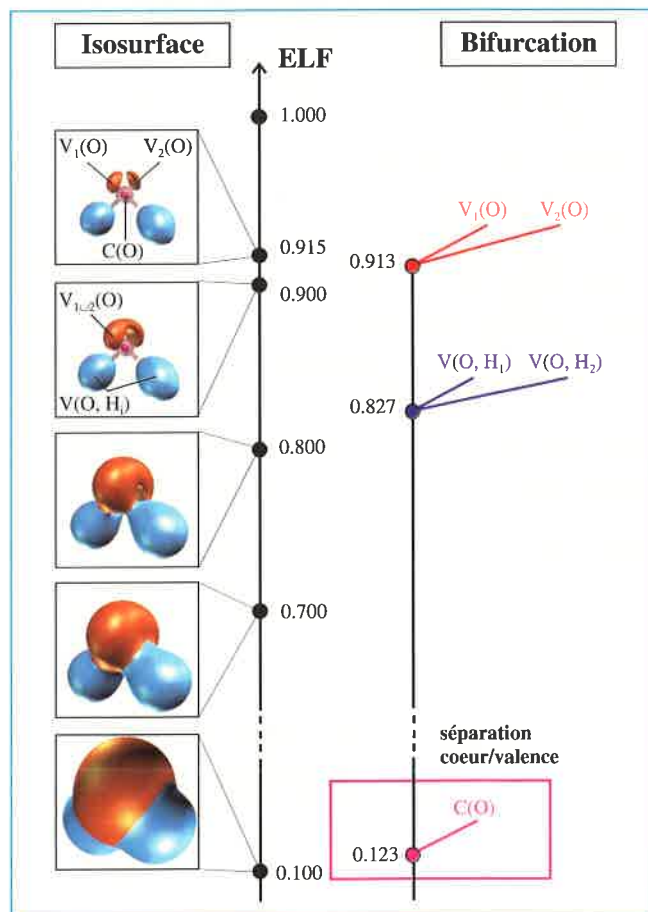


Figure 5 - Diagramme de bifurcation de la molécule d'eau. Pour une faible valeur de la fonction ELF, le domaine de localisation englobe toute la molécule. En augmentant petit à petit la valeur ELF, cette isosurface va se diviser pour donner soit des domaines irréductibles (ne comportant qu'un seul attracteur), soit des domaines réductibles qui se diviseront pour une plus forte valeur. Il est donc possible de hiérarchiser les bifurcations suivant la valeur de la fonction ELF. L'arbre qui en découle s'appelle un diagramme de bifurcation.

d'eau. Comme nous le verrons au cours du paragraphe consacré à l'étude topologique de la liaison chimique, l'analyse de ces arbres apporte un grand nombre d'informations.

La représentation graphique d'une molécule dans l'espace permet de voir que la partition obtenue avec ELF respecte une géométrie VSEPR (Gillespie) (figure 6). Par ailleurs, le schéma de représentation binaire de la liaison entre seulement deux atomes est dépassé, et il devient possible de caractériser les types de liaisons par leur ordre synaptique, à savoir le nombre de séparatrices existant avec les bassins de cœur des atomes. Un bassin monosynaptique, par exemple, possède une séparatrice avec un seul cœur, et représente chimiquement une paire libre ; un bassin disynaptique possède une séparatrice avec deux cœurs différents et représente une liaison covalente ; un bassin trisynaptique est connecté à trois cœurs, il s'agit d'une liaison tricentrique. La visualisation ELF de B_4H_4 permet ainsi de voir que les atomes de bore sont liés par des liaisons tricentriques disposées aux centres des faces du tétraèdre B_4 (figure 7).

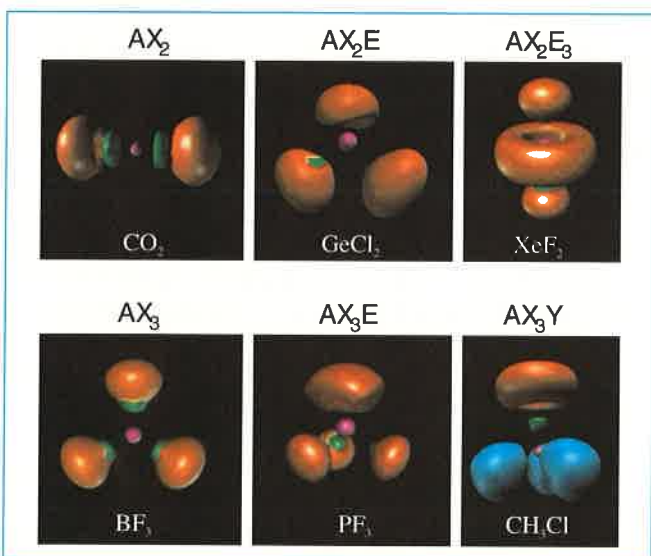


Figure 6 - La théorie VSEPR est destinée à prévoir la stéréochimie des molécules AX_n , où A est un atome central entouré par n atomes X. A chaque liaison de AX_n est associé un doublet de valence noté également X. Il s'y ajoute éventuellement p doublets libres E, d'où la formule complète AX_nE_p . Selon cette théorie, c'est la condition de minimum de l'énergie de répulsion entre les doublets électroniques qui impose la stéréochimie.



Figure 7 - Liaisons dans B_4H_4 : à gauche, squelette supposé ; au centre, visualisation ELF ; à droite, squelette moléculaire résultant de l'analyse ELF.

L'étude structurale des molécules permet donc dans un premier temps d'essayer de répondre à un certain nombre de questions au sujet de composés de nature particulière. Tel fut le cas, par exemple, des composés hypervalents, classés comme tels en raison du nombre important de ligands autour d'un atome central, nombre plus important que la règle de

l'octet ne semble le prévoir *a priori*. L'analyse topologique de la fonction ELF permet d'accéder à des valeurs quantitatives telles que les populations des différents bassins définis [6]. La population N_A d'un bassin de volume Ω est défini par intégration de la densité électronique sur tous les points appartenant au bassin :

$$N_A = \int_{\Omega} \rho(r) dr$$

Ces populations sont des quantités réelles. L'abandon des nombres entiers tels que ceux utilisés dans le modèle de Lewis est en accord avec le cadre probabiliste et délocalisé de la mécanique quantique. Le décompte de la population de valence totale d'un atome se fait donc par la sommation des populations de tous les bassins connectés au cœur de cet atome. Par exemple, dans le cas de PF_5 et SF_6 , les populations de valence globales pour P et S sont environ respectivement de 5,3 et 6,2 électrons. Il apparaît alors que P et S, non seulement ne sont pas hypervalents, mais en plus sont hypovalents (par rapport à la règle de l'octet). L'étude ELF portant sur les populations des bassins existant entre l'atome central et les ligands a ainsi permis de mettre en évidence que dans un grand nombre de cas la règle de l'octet n'était pas dépassée. Il vaut mieux alors parler de composés hypercoordonnés plutôt que de composés hypervalents [7].

Par delà l'analyse structurale, il est possible de chercher à analyser avec l'aide de l'ELF l'évolution d'une liaison au cours d'un processus chimique donné. La rupture ou non d'un bassin disynaptique de liaison au cours de l'étirement d'une liaison peut ainsi indiquer si cette liaison covalente provient d'une interaction à électrons partagés, ou bien correspond à une liaison dative, un atome apportant à lui seul les électrons de la liaison (figure 8). L'évolution d'une molécule peut donc se rapporter à l'étude des catastrophes pouvant avoir lieu au cours d'un processus donné [8]. Sans

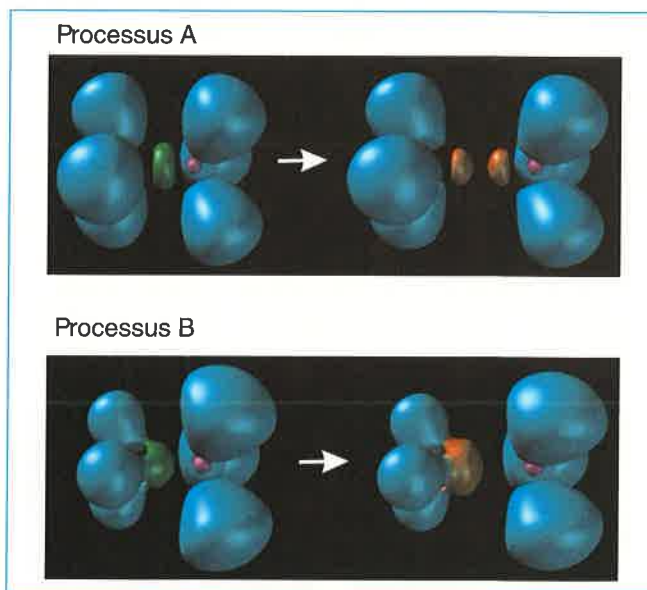


Figure 8 - La variation du nombre d'attracteurs lors d'un processus élémentaire est caractéristique de ce processus. Par exemple, la rupture d'une liaison covalente implique l'accroissement du nombre de bassins de valence (processus A) alors que ce nombre reste inchangé pour la rupture d'une liaison dative (processus B). Dans ce dernier cas, le bassin de liaison disynaptique devient un bassin monosynaptique.

chercher à classer les processus entre eux, la comparaison de la réactivité pour un même type de réaction permet d'introduire des index caractéristiques et prédictifs.

Pour illustrer les concepts introduits au sujet de l'ELF et de son analyse topologique, nous allons maintenant présenter de manière plus détaillée un certain nombre de résultats obtenus soit dans l'étude des solides (implications pour l'étude des matériaux, l'électronique, la catalyse...), soit dans l'étude d'une famille de composés afin de définir et de classer la nature d'une liaison chimique particulière, telle la liaison hydrogène, ou bien encore pour caractériser la réactivité comme dans le cas de la substitution électrophile sur les benzènes substitués.

Applications de l'analyse topologique de la fonction ELF

Les solides

A l'exception des métaux, les solides ne posent pas de problèmes particuliers quant aux types des liaisons qui assurent leur cohésion. La description des liaisons covalentes, datives ou hydrogène, fournie par la théorie topologique dans le cas des molécules et des complexes, demeure valable pour les cristaux ou les verres covalents, ioniques et moléculaires. La théorie de Lewis ne proposant aucun modèle de la liaison métallique, il faut se tourner vers la physique du solide pour disposer de modèles théoriques des métaux. Le modèle le plus simple est celui d'un gaz homogène d'électrons de densité constante dans lequel sont immergés les cœurs des atomes. Une description plus élaborée implique la résolution de l'équation de Schrödinger dans l'espace réciproque afin d'exploiter la périodicité des systèmes cristallins. Dans cette description, la signature de la liaison métallique est la fermeture du gap énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction. La théorie topologique propose une description beaucoup plus chimique et surtout permet de représenter la liaison métallique dans l'espace direct comme il est possible de le voir sur la *figure 9* qui représente les domaines de localisation d'un cristal covalent, ici le diamant, et d'un cristal métallique, l'aluminium. Dans le cas du diamant, les domaines de liaisons entre chaque atome de carbone sont bien différenciés alors que pour l'aluminium ils forment un réseau tridimensionnel étendu sur l'ensemble du cristal parce que les valeurs de l'ELF à l'attracteur et aux points selles entre bassins sont pratique-

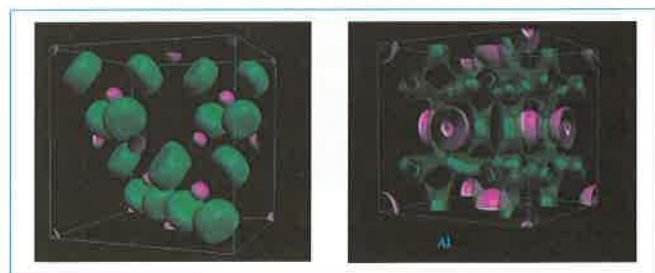


Figure 9 - La liaison chimique dans les solides : visualisation des domaines de localisation du diamant (système covalent) à gauche et du cristal d'aluminium (métal) à droite.

ment identiques. Ce réseau peut être alors interprété comme un ensemble de canaux de conduction. Il est remarquable de constater que ces canaux se développent préférentiellement dans un plan dans le cas de conducteurs anisotropes. Une autre différence notable concerne le nombre d'électrons par bassin : dans le cas du cristal covalent, la population de chaque bassin de liaison est voisine de 2 (la paire de Lewis). Par contre, dans les métaux, cette population est plus petite et souvent fractionnaire. Ainsi, pour l'aluminium, chaque bassin contient un sixième d'électron. Pour une même structure cristalline, le nombre d'attracteurs de valence dépend de la taille des cœurs : plus ceux-ci sont gros, plus les attracteurs de valence se situeront à une grande distance de ceux-ci. Il résulte que la liaison métallique est souvent multicentrique [9].

La liaison hydrogène

L'omniprésence des liaisons hydrogène dans la nature fait qu'elles ont été, et sont encore, très étudiées. On les trouve dans des systèmes allant de la glace aux molécules de la vie elle-même. Dans la plupart des macromolécules biologiques, elles assurent une part importante de la stabilité des structures spatiales observées, et leur rôle est en particulier fondamental quand, en agissant sur l'appariement et l'enroulement des nucléotides entre eux, elles interviennent finalement dans la structure de l'ADN, la molécule porteuse de nos gènes. L'eau, enfin, sans laquelle la vie ne serait pas concevable, doit ses propriétés peu communes aux liaisons hydrogène. Pour les chimistes, une liaison hydrogène (ou complexe de van der Waals) est définie classiquement comme une faible association entre des molécules et/ou des ions. L'interaction entre le donneur AH et l'accepteur B riche en électrons est assez faible, même si pour certains cas l'énergie de liaison est supérieure à 50 kJ.mol⁻¹. Du point de vue topologique, un complexe de van der Waals ne présente pas de bassin caractéristique d'une liaison chimique entre les molécules en interaction. Il s'agit là d'une interaction sans bassins partagés (ISBP). Néanmoins, la présence d'un point critique (3,-1) situé entre les deux partenaires AH et B, indique tout de même l'existence d'une liaison topologique. Outre la présence de ce point (3,-1), il est intéressant de comparer les diagrammes de bifurcation des différents systèmes (*figure 10*). Il apparaît que dans le cas de FH...NH₃, la bifurcation des cœurs a lieu avant la bifurcation de la valence, contrairement à FH...N₂. Compte tenu de ces remarques, il est possible de calculer un indice de bifurcation cœur/valence lié à la valeur de l'ELF au point (3, -1). Après avoir traité une série de composés, il a été démontré que cet indice est corrélé avec l'énergie de la liaison AH...B et de la fréquence de vibration AH [10].

Finalement, tout en permettant de classer les liaisons faibles entre elles, cet indice conduit à proposer, par un critère topologique, une définition de la frontière conceptuelle entre la liaison chimique proprement dite, et les interactions électrostatiques faibles : *une interaction entre deux fragments impliquant des changements dans leur topologie (nature des points critiques et diagramme de bifurcation) est caractéristique d'une liaison chimique.*

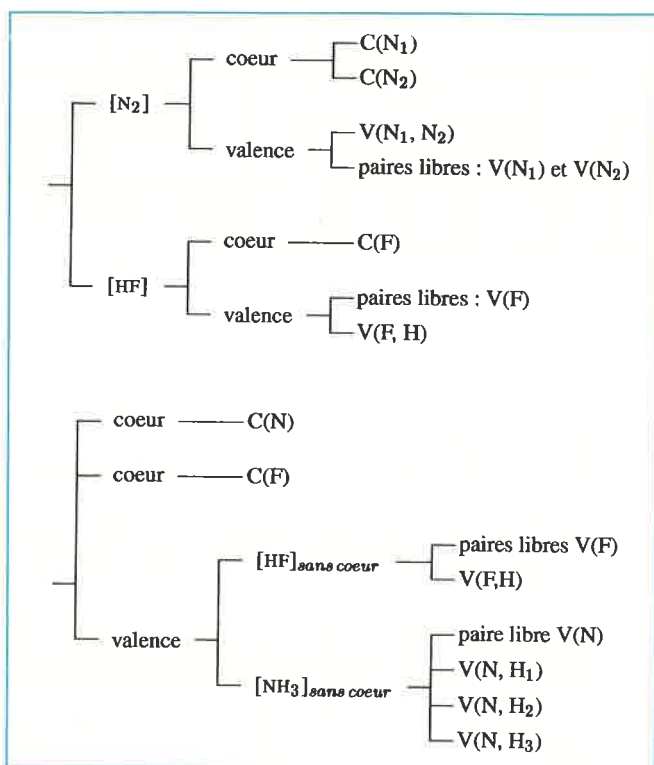


Figure 10 - Le diagramme de bifurcation de $FH...N_2$ est la somme des diagrammes de N_2 et HF . La formation de l'interaction entre ces deux partenaires n'engendre pas des modifications profondes dans la topologie du complexe. $FH...N_2$ fait partie de la famille des complexes de van der Waals. Pour le cas du complexe $FH...NH_3$, le diagramme de bifurcation montre que la bifurcation des coeurs a lieu avant la bifurcation de la valence. Ce complexe fait partie de la famille des liaisons hydrogène intermédiaires.

La substitution électrophile sur les benzènes substitués

Les règles d'orientation, établies empiriquement par Hollemann (1906), montrent que les substituants X fixés à un benzène peuvent être classés en deux groupes selon l'influence qu'ils exercent au niveau des sites réactionnels de la molécule.

Les substituants *op*-directeurs sont des groupements qui activent le cycle (par rapport au benzène) par effet donneur mésomère (électrodonneurs mésomères), ou par effet inductif (électrodonneurs inductifs). Les premiers sont principalement ceux qui portent, sur l'atome lié au cycle, une paire d'électrons non partagés qui peut être délocalisée sur le cycle par des liaisons π ($-O^-$, $-OR$, $-NR_2$ ($R = H$, alkyle), R (alkyle)). Les seconds sont ceux qui désactivent le cycle par effet inductif ou par hyperconjugaison (absence de résonance par les liaisons). C'est le cas des halogènes et des groupes halométhyles ($-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CH_2Cl...$). Ils orientent la réaction essentiellement en *ortho* et en *para* de X. Tandis que les substituants *m*-directeurs désactivent le cycle et orientent la réaction essentiellement en *méta* de X comme les groupements fortement électroattracteurs ($-CO_2R$, $-COR$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-NR_3^+$).

D'un point de vue topologique, la partition de l'espace moléculaire en régions d'appariement permet de localiser les centres électronégatifs de la molécule. Un atome très électronégatif, comme le fluor, a tendance à attirer un électron pour pouvoir compléter sa couche de valence à 8 suivant la

règle de l'octet. En termes topologiques, cet atome conservera plus longtemps sa couche de valence, c'est-à-dire que l'isosurface autour de cet atome se divisera plus tard que les autres. Cet effet est visible sur le *domaine aromatique* du benzène (figure 11). La valeur de l'ELF en ce dernier point de bifurcation, retranchée à la valeur de référence (système non substitué), définit un indice de réactivité (IR). Cet indice permet d'une part de prédire les sites du cycle les plus réactifs et, d'autre part, de comparer entre systèmes la force d'orientation des substituants [11]. Par ailleurs, les images des isosurfaces illustrent, d'une façon claire et simple, les règles de Holleman, ce qui leur confèrent un fort caractère pédagogique.

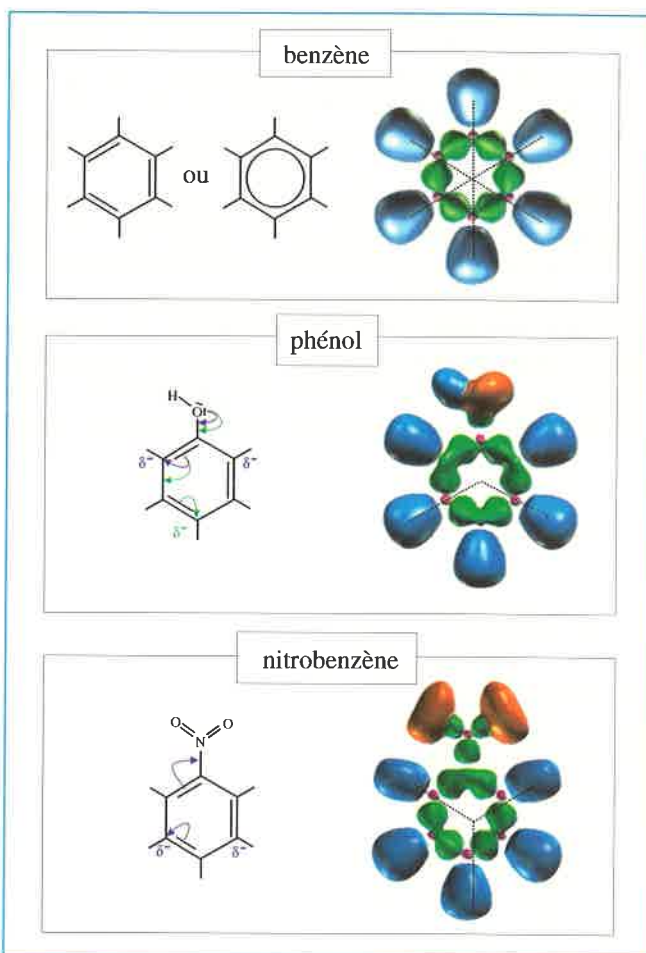


Figure 11 - La délocalisation des électrons sur le cycle du benzène (aromaticité) est assurée par l'existence d'un domaine aromatique (vert). Ce domaine bifurque sur les six centres pour une même valeur de ELF. Lorsqu'un substituant X est greffé sur le benzène, la bifurcation du domaine aromatique s'en voit changée : les sites activés possèdent un fort caractère nucléophile par rapport aux autres positions, ce qui induit une plus forte valeur de ELF. Dans le cas du phénol, le domaine aromatique bifurque en position méta puis en position ortho et para. Le substituant OH est donc *op*-directeur. Pour le nitrobenzène, la situation est inverse : la position méta bifurque en dernier. Le substituant NO_2 est *m*-directeur.

Conclusion

Nous avons pu voir comment, au cours des années, partant du besoin de rationalisation et de représentation, la notion de liaison chimique a pu évoluer. Du trait symbolique imaginé à l'aide d'une approche corpusculaire de l'électron et binaire

des interactions, nous sommes passés à une représentation issue de la description délocalisée d'un nuage électronique selon le langage de la mécanique quantique. Les méthodes présentées ici utilisent la topologie comme outil mathématique permettant de partager l'espace de manière non arbitraire, et se basent sur l'analyse d'une fonction de départ soit directement identique à la densité électronique, soit issue de la probabilité de paire, pour l'ELF. Cette dernière fonction extrait, de la densité électronique délocalisée, une information localisée permettant de mettre en évidence les structures de cœur des atomes, ainsi que les diverses composantes de leur valence (les paires libres, les liaisons - plus ou moins - covalentes, les liaisons multicentriques, la liaison métallique). L'analyse des attracteurs et des divers types de bassins permet de démontrer que leurs dispositions dans l'espace respectent les propriétés de symétrie de la molécule ainsi que la géométrie VSEPR prédite. De plus, il est possible d'affiner l'étude d'une liaison covalente en regardant le caractère datif, ce qui, d'une certaine manière, revient à regarder l'évolution d'une liaison. Cette évolution qui traduit un processus chimique donné, peut être étudiée dans le cadre d'une réaction particulière pour une série de molécules, afin d'essayer d'obtenir des outils d'analyse explicatifs et prédictifs. Enfin pour finir, toute étude structurale peut s'appuyer sur des quantités non arbitraires, positions des attracteurs, populations des bassins, délocalisations entre bassins... Il est à noter aussi que cette méthode fournit un support visuel

pour l'enseignement de la chimie. De nombreuses pistes restent à explorer, que ce soit dans l'amélioration de la description obtenue par la fonction ELF, ou dans des études structurales ou de réactivité. Si du point de vue du quanticien la liaison est un mythe, du point de vue du chimiste elle correspond à une profonde réalité. Cet antagonisme favorise l'émergence de nouvelles méthodes théoriques dans le souci d'unification et de rationalisation des idées.

Références

- [1] Gillespie R.J., Nyholm R.S., *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **1957**, *11*, p. 339.
- [2] Bader R.F.W., *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*, Oxford Univ. Press, **1990**.
- [3] Becke A.D., Edgecombe K.E., *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, p. 5397.
- [4] Silvi B., Savin A., *Nature*, **1994**, *371*, p. 683.
- [5] Pepke E., Murray J., Lyons J., Hwu T.-Z., *Sci. An.*, Supercomputer Computations Research Institute, Florida State University.
- [6] Noury S., Colonna F., Savin A., Silvi B., *J. Mol. Struct.*, **1998**, *450*, p. 59.
- [7] Noury S., *Contribution à la théorie topologique de la liaison chimique : analyse des populations et applications aux composés hypervalents*, thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, **1999**.
- [8] Krokidis, Noury S., Silvi B., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, p. 7277.
- [9] Silvi B., Gatti C., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104* (5), p. 947.
- [10] Fuster F., Silvi B., *Theor. Chem. Acc.*, **2000**, *104* (1), p. 13-21.
- [11] Fuster F., Sevin A., Silvi B., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104* (4), p. 852.

Projet de sujet tutoré

Explication et application de la méthode des plans d'expériences à la réalisation d'un mode opératoire de travaux pratiques

Mohamed El Meftah* étudiant en maîtrise de chimie, **Amadéo Ferreira*** chercheur allocataire MENRT, **Muriel Bigan*** maître de conférences, **Dominique Blondeau**** professeur

Summary : *Project of tutorial work : explanation and use of the factorial experimental design method to practical works in organic chemistry*

Factorial experimental design is a powerful tool for extracting the significant experimental variables or factors in a process. Applications in chemistry are still rare but have demonstrated its usefulness for optimizing a variety of laboratory (often analytical) processes. Properly applied, it helps to identify the significant or main factors in advanced applications and may reveal interactions between factors. The purpose of this publication is to explain the method to undergraduate students and demonstrate that the application of experimental design to an experimental procedure allows to explain the various yields obtained by students during a practical work. Application to a project of tutorial work is also possible.

Mots clefs : *Enseignement, plans d'expériences, chimie organique.*

Key-words : *Education, factorial experimental design, organic chemistry.*

La méthode des plans d'expériences est devenue une méthode de choix dans le cadre du traitement analytique de procédés, ceci dans le but de pouvoir en discerner les facteurs expérimentaux les plus influents. Les applications en chimie, quoique discrètes, ont tout à fait démontré leur utilité pour optimiser une grande variété de procédés de laboratoires, la plupart du temps analytiques [1-6]. Appliquée de manière adéquate, cette méthode permet d'identifier les facteurs les plus significatifs dans des procédés les plus avancés et complexes et de mettre en relief de possibles interactions entre certains de ces facteurs. L'avantage évident de cette méthode réside dans le fait qu'un grand nombre de facteurs peut être étudié en un petit nombre d'expériences. Le désavantage de la méthode est qu'une méthodologie inadéquate ainsi qu'une attribution

erronée de l'importance d'un ou plusieurs facteurs, ou de leurs interactions, peut conduire à des conclusions fausses. Le but de cet article est de montrer que l'application de la méthode des plans d'expériences permet d'expliquer, ceci dans le cadre d'un TP de chimie organique, les rendements variables obtenus par les étudiants, de permettre à ceux-ci de comprendre l'origine des erreurs qui affectent ce rendement et, enfin, de mettre à la portée d'étudiants de premier cycle et de deuxième cycle la méthode des plans d'expériences, ceci à l'aide d'une application simple destinée à les sensibiliser à cette méthode, par exemple par l'intermédiaire d'un projet tutoré.

Première série d'expériences

Protocole expérimental d'origine [7-8]

Introduire dans un ballon de 50 mL un barreau magnétique cylindrique (diamètre 6 mm, longueur 25 mm), puis 5 mL de soude à 5 %. Équiper le ballon d'un réfrigérant ascendant. Insérer l'ampoule à brome contenant 11,62 g

de propanal dans la partie supérieure du réfrigérant (ne pas maintenir l'ampoule avec une pince). Additionner le propanal à raison d'une goutte toutes les deux secondes, tout en agitant le contenu du ballon (agitation magnétique). L'addition dure environ 20 min. Le milieu s'échauffe rapidement et le mélange se met à reflux. Maintenir l'agitation 20 min après addition, puis refroidir à l'aide d'un bain d'eau glacée. Le contenu du ballon est transvasé dans une ampoule à décanter. Rincer le ballon avec 10 mL d'éther éthylique (attention, liquide très inflammable) qui seront également versés dans l'ampoule. Fermer l'ampoule, en agiter le contenu puis attendre la décantation après avoir ôté le bouchon. Éliminer la phase inférieure et sécher la phase organique dans un erlen de 50 mL contenant environ 5 g de sulfate de magnésium. Boucher. Agiter le flacon et attendre une dizaine de minutes. Verser la solution dans un ballon à distiller (50 mL) et évaporer l'éther à l'évaporateur rotatif. Adapter ensuite une colonne à distiller (hauteur = 70 mm) munie d'un thermomètre sur le ballon et distiller pour obtenir le 2-méthylpent-2-éanal pur (ne récupérer dans un erlen taré que les

* Laboratoire d'ingénierie moléculaire, C4, 1^{er} étage, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.43.45.11. Fax : 03.20.43.49.78.

** IUT A Lille, Département de chimie, rue de la Recherche, Le Recueil, BP 179, 59653 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : 03.20.67.73.00. Fax : 03.20.47.26.88. E-mail : Dominique.Blondeau@univ-lille1.fr

vapeurs passant à plus de 110 °C ; la tête de distillation sera recueillie dans un récipient quelconque et éliminée).

$E_{b,760} = 136 - 137$ °C ; $n_{20}^D = 1,4491$; IR (film) ν cm^{-1} : 2965, 1675, 1635 ; 1H RMN ($CDCl_3$) δ ppm (TMS) : 1,13 (triplet, 3H, $J = 7,5$ Hz), 1,73 (doublet de triplet, 3H, $J = 1$ Hz, $J = 0,8$ Hz), 2,38 (doublet de quartet, 2H, $J = 7$ Hz, $J = 7,5$ Hz, $J = 0,8$ Hz), 6,50 (triplet de quartet, 1H, $J = 7$ Hz, $J = 1$ Hz), 9,4 (singulet, 1H) ; ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ ppm (TMS) : 8,21 (CH_3-CH_2), 12,11 (CH_3-CH_2), 21,68 (CH_3), 138,15 ($CH=$), 155,41 ($=C(CH_3)$), 194,36 (CHO).

But et conditions

Le but de l'expérience est d'étudier les principaux facteurs susceptibles d'influencer le rendement de la fabrication du 2-méthylpent-2-énal dans les conditions du laboratoire de TP de chimie organique, tant au point de vue matériel que des personnes (étudiants).

Objets

Les facteurs étudiés dans une première étude sont la concentration de la soude (deux valeurs : 1 % et 5 %), le temps d'addition du propanal (deux valeurs : 10 min et 20 min), la température de réaction (deux valeurs : 20 °C et 40 °C), le temps de maintien à cette température (deux valeurs : 15 min et 30 min). Les différentes combinaisons de ces quatre facteurs sont prises en considération deux à deux. Ces facteurs seront ensuite modifiés dans une deuxième puis une troisième série.

Observations

La variable observée est le rendement en 2-méthylpent-2-énal déterminé après le traitement décrit dans le mode opératoire, après distillation et vérification de la conformité du composé avec l'indice de réfraction et les spectres RMN.

Dispositif expérimental

Les expériences (ordre complètement aléatoire) sont réalisées selon le mode opératoire précédent et suivant la méthode générale des plans d'expériences (la valeur de l'agitation a été fixée à 600 t/min). La matrice d'expé-

riences fournie par le logiciel MODDE 4 [9] est conforme à la règle générale précédente et peut se détailler comme suit.

Sachant que nous avons 4 facteurs et que le plan est un plan factoriel complet, la première colonne du tableau d'expérience est remplie selon la formule 2^{k-1} avec $k = 1$, soit $2^0 = 1$, soit pour le facteur F1 (NaOH en % en poids, -1 = 1% et +1 = 5 %) une suite de -1, +1, -1, +1, etc. jusqu'à la 16^e ligne. La deuxième colonne est remplie suivant la même règle, soit 2^{k-1} avec $k = 2$, d'où $2^1 = 2$, soit pour le facteur F2 (temps d'addition du propanal en minutes : -1 = 10 min et +1 = 20 min) une suite de 2 signes - suivie de 2 signes + : -1, -1, +1, +1, -1, -1, +1, etc. La troisième colonne est remplie de manière analogue : 2^{k-1} avec $k = 3$ d'où $2^2 = 4$, soit pour le facteur F3 (temps de maintien à la température indiquée en minutes : -1 = 15 min et +1 = 30 min) une suite de 4 signes - suivie de 4 signes + : -1, -1, -1, -1, +1, +1, +1, +1, -1, -1, -1, -1, etc. De même pour la quatrième colonne : 2^{k-1} avec $k = 4$ d'où $2^3 = 8$, soit pour le facteur F4 (tempéra-

ture de maintien en °C : -1 = 20 °C et +1 = 40 °C), une suite de 8 signes - suivie de 8 signes + : -1, -1, -1, -1, -1, -1, -1, -1, +1, +1, +1, +1, +1, +1, +1, +1. Les expériences sont réalisées selon un ordre aléatoire pour ne pas biaiser les informations contenues dans les résultats expérimentaux. On dit que l'on « randomise » les expériences. Les réactions sont menées selon le *tableau I*. Celui-ci ne fait pas apparaître les signes + et - correspondant à l'alternance décrite auparavant. Ces signes sont cependant nécessaires pour le calcul des effets et de leurs interactions.

Analyse des résultats [1-6]

Le calcul des coefficients des effets est réalisé selon la formule classique, en tenant compte des signes explicités dans le paragraphe précédent. Par exemple, pour le premier facteur, on obtient le résultat suivant : effet F1 = 3,369 soit :

$$\frac{1}{16} [- 51,7 + 60 - 47 + 57,8 - 58,7 + 61,3 - 56,3 + 59,9 - 51 + 58,8 - 40,3 + 52,4 - 56,7 + 56,8 - 49 + 57,8].$$

Tableau I - Plan factoriel complet 2^4 (16 expériences). Valeurs des facteurs et du rendement en 2-méthylpent-2-énal choisi comme réponse.

| Expérience | Ordre | F1 : NaOH (% en poids) | F2 : temps d'addition (min) | F3 : temps de maintien (min) | F4 : température de maintien (°C) | Rendement (%) |
|------------|-------|------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 1 | 15 | 1 | 10 | 15 | 20 | 51,7 |
| 2 | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 60,0 |
| 3 | 9 | 1 | 20 | 15 | 20 | 47,0 |
| 4 | 1 | 5 | 20 | 15 | 20 | 57,8 |
| 5 | 6 | 1 | 10 | 30 | 20 | 58,7 |
| 6 | 3 | 5 | 10 | 30 | 20 | 61,3 |
| 7 | 5 | 1 | 20 | 30 | 20 | 56,3 |
| 8 | 7 | 5 | 20 | 30 | 20 | 59,9 |
| 9 | 11 | 1 | 10 | 15 | 40 | 51,0 |
| 10 | 14 | 5 | 10 | 15 | 40 | 58,8 |
| 11 | 8 | 1 | 20 | 15 | 40 | 40,3 |
| 12 | 4 | 5 | 20 | 15 | 40 | 52,4 |
| 13 | 12 | 1 | 10 | 30 | 40 | 56,7 |
| 14 | 13 | 5 | 10 | 30 | 40 | 56,8 |
| 15 | 16 | 1 | 20 | 30 | 40 | 49,0 |
| 16 | 10 | 5 | 20 | 30 | 40 | 57,8 |

Pour l'effet F2, la même règle s'applique et donne : effet F2 = - 2,159 soit :

$$\frac{1}{16} [- 51,7 + 60 - 47 + 57,8 - 58,7 - 61,3 + 56,3 + 59,9 - 51 - 58,8 + 40,3 + 52,4 - 56,66 - 56,8 + 49 + 57,8]$$

Cette même formule est alors appliquée aux effets F3 et F4. Pour le calcul des interactions, la formule de calcul tient compte des signes + et - de chaque facteur. La réponse sera affectée du signe obtenu par multiplication de signes des facteurs dont on veut estimer l'interaction (par exemple : + * - = -).

On obtiendra ainsi pour l'interaction F1*F2 = 1,031 soit :

$$\frac{1}{16} [- 51,7 - 60 - 47 + 57,7 + 58,7 - 61,3 - 56,3 + 59,9 + 51 - 58,8 - 40,3 + 52,4 + 56,7 - 56,8 - 49 + 57,8]$$

L'ensemble des résultats est repris dans le *tableau II*, qui est identique à celui fourni par le logiciel MODDE 4.0 (Multivariate Linear Regression) qui nous indique également l'intervalle de confiance, R2 et Q2. R2 représente la fraction de variation de la réponse du modèle et Q2 la fraction de variation de la réponse prédite à partir du modèle. L'intervalle de confiance permet ensuite de restreindre l'analyse aux seuls effets significatifs. Dans le tableau, les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues après amélioration du modèle mathématique. Celle-ci est réalisée en prenant comme règle générale empirique le fait qu'une valeur élevée de R2 caractérise un bon modèle qui permet de relier les observations aux prédictions (modèle). Une valeur faible de Q2 sera par contre l'indication que le modèle ne permettra pas ou peu de fournir d'informations valables et prédictives quant à l'influence des paramètres étudiés. On admet qu'une valeur de Q2 supérieure à 0,5 est nécessaire pour valider l'analyse. Cette valeur maximale de Q2 est atteinte en retirant du modèle les effets non significatifs et éventuellement en recherchant les sources possibles d'erreurs (manipulatoires, choix des facteurs étudiés, choix du plan factoriel, etc.). Il est à noter que cette maximalisation s'accompagne d'une diminution faible de R2.

Ces effets sont repris dans la *figure 1*, en tenant compte du fait que les effets représentés grâce au logiciel sont

Tableau II - Valeurs des effets (coefficients) et de leurs interactions avec leur intervalle de confiance.

| | Coefficient de l'effet | Intervalle de confiance (+-) |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|
| NaOH (F1, %) | 3,369 (3,369) | 0,989 (0,802) |
| Temps d'addition (F2, min) | -2,159 (-2,159) | 0,989 (0,802) |
| Temps de maintien (F3, min) | 2,347 (2,347) | 0,989 (0,802) |
| Température (F4, °C) | -1,869 (-1,869) | 0,989 (0,802) |
| F1*F3 | -1,488 (-1,488) | 0,989 (0,802) |
| F1*F2 | 1,031 (1,031) | 0,989 (0,802) |
| F2*F3 | 0,846 (0,846) | 0,989 (0,802) |
| F3*F4 | -0,112 (-0,112) | 0,989 (0,802) |
| F1*F4 | 0,231 (0,231) | 0,989 (0,802) |
| F2*F4 | -0,808 (-0,808) | 0,989 (0,802) |
| N = 16 | Q2 = 0,7512 (0,8618) | niveau de confiance = 0,95 |
| DF = 5 (7) | R2 = 0,9757 (0,9735) | |
| | R2 Adj. = 0,9271 (0,9433) | RSD = 1,5392 (1,3574) |

* Les nombres entre parenthèses concernent le modèle après optimisation.

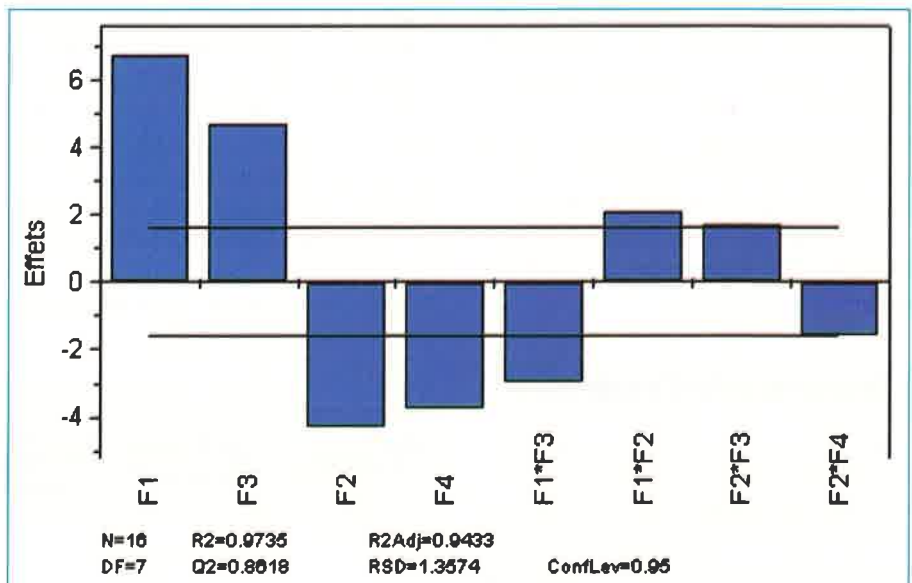


Figure 1 - Valeurs des effets après optimisation du modèle mathématique.

affectés d'un facteur 2 par rapport au calcul précédent. On remarquera en premier point que tous les facteurs choisis dans cette première analyse sont influents en ce qui concerne le rendement. Un accroissement du pourcentage de soude (de 1 à 5 %) ainsi qu'un allongement du temps de maintien à la température indiquée dans le *tableau* ont un effet positif sur le rendement. C'est l'effet inverse qui est observé pour le temps d'addition et la température : un allongement du temps d'addition, ainsi qu'un accroissement de température, ont un effet négatif sur ce même rende-

ment. On note également une interaction forte entre la valeur de la concentration de la soude et la durée d'addition ainsi qu'avec la durée de maintien en température de la réaction avant refroidissement. On retrouve également des interactions non négligeables, positives ou négatives, entre le temps d'addition et le temps de maintien ainsi qu'avec la température. On pourra donc estimer qu'un accroissement de la concentration de soude de 1 à 5 % peut s'accompagner d'une augmentation du temps de maintien (de 15 à 30 min) d'une diminution du temps d'addition

(de 20 à 10 min). En effet, l'accroissement du temps de maintien a un effet positif sur le rendement pris seul, par contre son interaction avec le titre de la soude et l'augmentation de celle-ci ne procure aucun gain de rendement. C'est exactement la même conclusion en ce qui concerne le temps d'addition, même si les effets sont inverses. La température doit être fixée dans tous les cas à une valeur basse (20 °C). En conclusion générale, on prendra donc comme conditions opératoires : soude à 5 %, temps d'addition de 10 min (jusqu'à 20 min), temps de maintien à 30 min (pouvant être très légèrement diminué), température de 20 °C. L'effet dramatique sur le rendement d'une diminution de la concentration de la soude est à rapprocher du fait qu'une solution de soude à 5 % aura tendance à se carbonater avec le temps et ceci en fonction des prélèvements successifs de la part des étudiants. Le titre de celle-ci diminuant avec le temps, on constatera donc une diminution sensible des rendements avec le temps à « habileté étudiante » équivalente. La recommandation naturelle, qui doit donc s'imposer, est de procéder à la vérification et/ou au remplacement régulier de cette solution.

Ces conclusions se retrouvent dans la surface de réponse correspondante (figure 2).

Deuxième série d'expériences

Pour la série d'expériences suivante, le plan composite a été choisi. En effet, la surface de réponse (figure 2) laisse à penser que l'on pourrait encore augmenter le rendement en réalisant les expériences avec des concentrations de soude supérieures à 5 % ou encore en augmentant le temps de maintien. L'augmentation du temps de maintien n'est pas à envisager dans un premier temps puisque nous avons vu que ce facteur n'est pas très influent. Par contre, il est nécessaire de cerner le domaine de la concentration de soude, sans toutefois le dépasser très largement en regard des considérations théoriques sur l'aldolisation [10]. Un plan composite est constitué de trois parties : un plan factoriel à deux niveaux tel que nous l'avons défini et utilisé dans les paragraphes précédents, un point expérimental situé dans le centre du

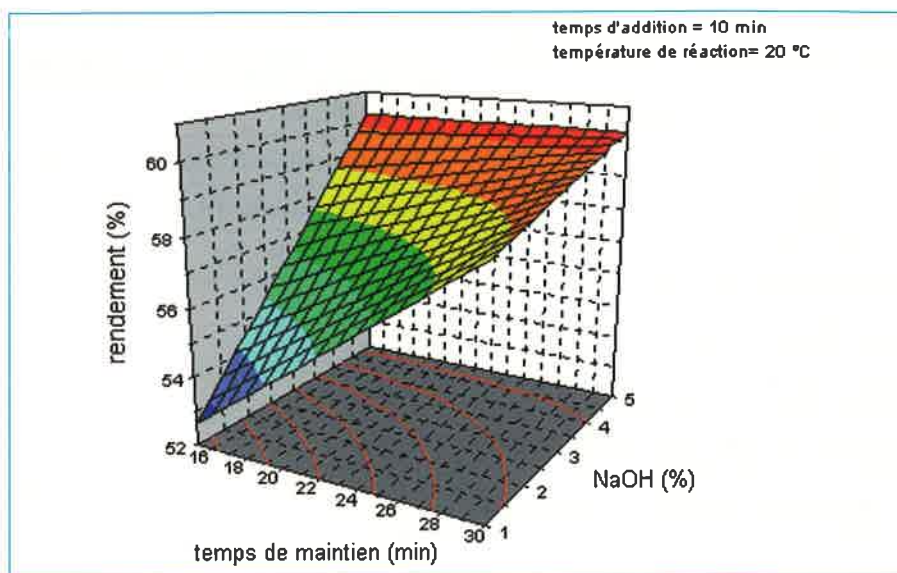


Figure 2 - Surface de réponse, rendement en fonction du temps de maintien (F3) et du % de soude (F1).

domaine expérimental, et enfin les points axiaux. Ces derniers points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs et plus éloignés que ceux-ci afin de cerner le domaine expérimental. L'intérêt des plans composites réside dans le fait que la première étude, donc la première série d'expériences (16 expériences dans notre cas), est parfaitement exploitable pour cette seconde étude qui sera complétée par les expériences supplémentaires (8 expériences dans notre cas). Les valeurs des facteurs F1 à F4 sont calculées selon la formule suivante.

Le centre du domaine est défini par les coordonnées suivantes : X1 = 3 (% NaOH, $\Delta X1 = 2$), X2 = 15 (min, temps d'addition, $\Delta X2 = 5$), X3 = 22,5 (min, temps de maintien, $\Delta X3 = 7,5$), X4 = 30 (°C, température, $\Delta X4 = 10$). On applique (pour F1 par exemple) ensuite le facteur choisi, ici 2, dans le calcul : $3 \pm 2 * \Delta X1 = 3 \pm 2 * 2 = -1$ et $+7$.

Le point central peut être répété plusieurs fois, quatre dans ce cas. Le nombre total d'expériences nouvelles est donc de 12. On obtient le tableau III avec les rendements correspondants.

Tableau III - Plan factoriel composite, 4 facteurs, 8 points composites, 4 réplicats.

| Expérience | F1 = NaOH (% en poids) | F2 = temps d'addition (min) | F3 = temps de maintien (min) | F4 = température (°C) | Rendement (%) |
|------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|---------------|
| 1 - 16 | Tableau I | | | | |
| 17 | -1 (= 0) | 15 | 22,5 | 30 | 0 |
| 18 | 7 | 15 | 22,5 | 30 | 53,4 |
| 19 | 3 | 5 | 22,5 | 30 | 59,9 |
| 20 | 3 | 25 | 22,5 | 30 | 72,2 |
| 21 | 3 | 15 | 7,5 | 30 | 55,4 |
| 22 | 3 | 15 | 37,5 | 30 | 62,2 |
| 23 | 3 | 15 | 22,5 | 10 | 50,2 |
| 24 | 3 | 15 | 22,5 | 50 | 59,5 |
| 25 | 3 | 15 | 22,5 | 30 | 60,2 |
| 26 | 3 | 15 | 22,5 | 30 | 63,2 |
| 27 | 3 | 15 | 22,5 | 30 | 61,3 |
| 28 | 3 | 15 | 22,5 | 30 | 59,5 |

L'analyse a été menée de façon classique et donne les résultats figurant dans le *tableau IV*. On remarquera que seul l'effet dû à la concentration de la soude est significatif. Les autres effets deviennent alors négligeables. La surface de réponse nous indique que le rendement est maximum pour un titre de soude de 4 % ; en-deçà et au-delà de cette concentration, le rendement décroît rapidement (*figure 3*). L'effet soit de la température, soit de la durée du temps de maintien à la température de réaction ainsi que la durée d'addition demeure faible par rapport à l'effet de la concentration de soude.

En conclusion, on peut estimer que pour obtenir une amélioration sensible du rendement, les conditions suivantes doivent être réunies :

- le titre de la soude doit être impérativement de 4 %. C'est le facteur déterminant de la réaction ;

- le temps de maintien à la température de réaction peut être prolongé à 35 minutes sans pour autant que cela se traduise par une amélioration sensible du rendement ;

- le temps d'addition du propanal doit être fixé à 20 minutes en regard des courbes de rendement tracées en fonction de ce paramètre qui indiquent un minimum de rendement à 15 minutes, bien que ce paramètre soit peu influent ;

- la température doit être fixée à 20 °C. En cas d'élévation de température (à 35 °C), les temps d'addition et de maintien peuvent être ramenés à 5 et 10 min respectivement.

Troisième série d'expériences

Nous avons retenu dans cette troisième série d'expériences les quatre facteurs précédents. Nous avons adjoint à ces facteurs un cinquième facteur non défini dans le mode opératoire originel, à savoir l'agitation. En effet, l'aldolisation procède via une réaction en milieu biphasique : la soude et son milieu aqueux et le propanal, composé organique peu soluble dans l'eau. On peut donc supposer que l'agitation qui assurera un mélange intime des deux phases peut jouer un rôle prépondérant dans la valeur du rendement observé. Il semble donc naturel de l'intégrer dans cette nouvelle série. Le niveau bas des

Tableau IV - Valeurs des effets avant et après optimisation du modèle mathématique.

| | Coefficient de l'effet | Intervalle de confiance (+-) |
|--------------|--------------------------|------------------------------|
| F1*F1 | -8,071 (-8,186) | 3,555 (2,691) |
| F1 | 6,696 (6,696) | 3,555 (2,077) |
| F3 | 2,128 | 3,555 |
| F2*F2 | 1,769 | 3,555 |
| F3*F1 | -1,488 | 4,354 |
| F4*F4 | -1,040 | 3,555 |
| F1*F2 | 1,031 | 4,354 |
| F2*F3 | 0,846 | 4,354 |
| F2*F4 | -0,808 | 4,354 |
| F4 | -0,467 | 3,555 |
| F2 | -0,416 | 3,555 |
| F1*F4 | 0,231 | 4,354 |
| F3*F4 | -0,112 | 4,354 |
| F3*F3 | -0,041 | 3,555 |
| N = 28 | Q2 = -0,1839 (0,3042) | niveau de confiance = 0,95 |
| DF = 13 (25) | R2 = 0,7932 (0,7134) | |
| | R2 Adj = 0,5704 (0,6905) | RSD = 8,0614 (6,8425) |

*Les nombres entre parenthèses concernent le modèle après optimisation.

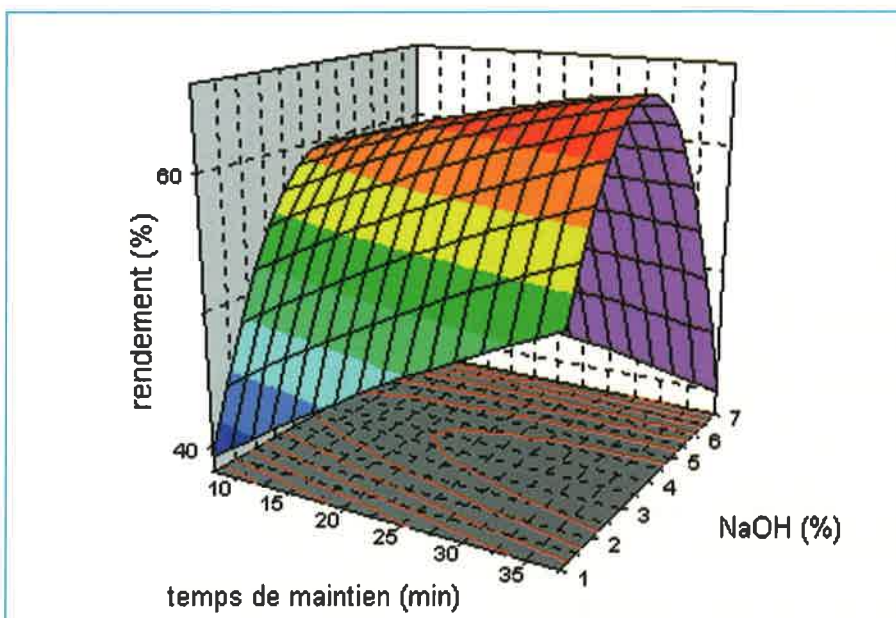


Figure 3 - Surface de réponse du plan composite après optimisation du modèle mathématique.

valeurs d'agitation est fixé à 100 tr/min, le niveau haut à 600 tr/min. Nous avons choisi un plan factoriel dit de Box-Behnken [1]. Ces plans répondent à un critère d'optimisation particulier : l'erreur de prévision des réponses est la même pour tous les points d'une sphère (ou une hypersphère) centrée à l'origine du domaine expérimental. C'est le cri-

tère de rotabilité. La distance α des points expérimentaux au centre du domaine est donnée, pour un plan sans réplication, par la formule $\alpha = [n_c]^{1/4}$, n_c est le nombre des sommets du domaine d'étude. Ici n_c est égal à 32 (2^5), la formule précédente nous donne $\alpha = [n_c]^{1/4} = 2,37$. Les coordonnées du centre du domaine sont $X1 = 3$ (% de soude),

X2 = 15 (temps d'addition en min), X3 = 22,5 (temps de maintien en min), X4 = 30 (°C, température de la réaction), X5 = 350 (agitation en tr/min).

Les valeurs données par le calcul (*tableau V*) amènent quelques commentaires. Une valeur négative de l'agitation étant impossible, nous avons pris la valeur 0 pour celle-ci. Par contre, la valeur 0 pour la concentration de la soude a été exclue dans un premier temps, du fait de l'impossibilité du propenal à se condenser sur lui-même sans catalyse basique, selon la réaction d'aldolisation. Nous l'avons réintégré par la suite sans que cela perturbe l'analyse (expérience 45 : F1 = 0 % NaOH, F2 = 15 min, F3 = 22,5 min, F4 = 30 min, F5 = 350 tr/min, rendement = 0 %). Les valeurs non entières des facteurs ont été simplifiées sans que cela n'amène de perturbations pour le calcul et la validité du modèle mathématique. Nous avons également ajouté dans les expériences à réaliser les données relatives à la réplication du point central (3 réplicats, expériences 42, 43, et 44). Le *tableau VI* résume les différentes valeurs des facteurs ainsi que les rendements observés dans chaque cas.

L'analyse des résultats est reprise au *tableau VII*. Les effets les plus significatifs sont le titre de la soude, la vitesse d'agitation ainsi que leurs interactions. Le temps de maintien, le temps d'addition et la température ne sont pas significatifs dans l'intervalle des valeurs que nous avons considéré. On peut donc admettre que les valeurs admissibles se situent au centre du domaine avec des variations autour de ce point, soit 10 min pour le temps d'addition, 30 min pour le temps de maintien à la température de 35 °C. Par contre, les valeurs optimales sont un titre de la soude de 4 % et une vitesse d'agitation de 450 tr/min. Si l'on réintègre la valeur de 0 % pour le titre de la soude, le modèle mathématique est peu différent (45 expériences). Du fait des extremums ainsi réalisés, le modèle mathématique présente des valeurs de R2 et Q2 plus faibles (0,681 et 0,430). Les effets significatifs (titre de la soude et vitesse d'agitation) de la première analyse demeurent les plus influents ainsi que leurs interactions. La surface de réponse est très semblable à celle obtenue sans réintégration de cette donnée (*figure 4*).

Tableau V - Calcul des expériences supplémentaires nécessaires pour établir le plan de Box-Behnken.

| | Niveau -1 | Niveau +1 |
|-------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| NaOH (%) | $3 - 2,37*2 = -1,74 (= 0)$ | $3 + 2,37*2 = 7,74$ |
| Temps d'addition (min) | $15 - 2,37*2 = 3,15$ | $15 + 2,37*2 = 26,85$ |
| Temps de maintien (min) | $22,5 - 2,37*7,5 = 4,725$ | $22,5 + 2,37*7,5 = 40,275$ |
| Température (°C) | $30 - 2,37*10 = 6,3$ | $30 + 2,37*10 = 53,7$ |
| Agitation (tr/min) | $350 - 2,37*250 = -242,5 (= 0)$ | $350 + 2,37*250 = 942,5$ |

Tableau VI - Plan factoriel de Box-Behnken.

| Expérience | F1 = NaOH (% en poids) | F2 = temps d'addition (min) | F3 = temps de maintien (min) | F4 = température (°C) | F5 = agitation (tr/min) | Rendement (%) |
|------------|------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|
| 1 | 1 | 10 | 15 | 20 | 100 | 22 |
| 2 | 5 | 20 | 15 | 20 | 100 | 40,5 |
| 3 | 1 | 10 | 15 | 20 | 100 | 36,2 |
| 4 | 5 | 20 | 15 | 20 | 100 | 45,7 |
| 5 | 1 | 10 | 30 | 20 | 100 | 36,7 |
| 6 | 5 | 20 | 30 | 20 | 100 | 56,7 |
| 7 | 1 | 10 | 30 | 20 | 100 | 29,4 |
| 8 | 5 | 20 | 30 | 20 | 100 | 50,8 |
| 9 | 1 | 10 | 15 | 40 | 100 | 36,9 |
| 10 | 5 | 20 | 15 | 40 | 100 | 54,6 |
| 11 | 1 | 10 | 15 | 40 | 100 | 24,4 |
| 12 | 5 | 20 | 15 | 40 | 100 | 55,9 |
| 13 | 1 | 10 | 30 | 40 | 100 | 39,6 |
| 14 | 5 | 20 | 30 | 40 | 100 | 50,8 |
| 15 | 1 | 10 | 30 | 40 | 100 | 27,4 |
| 16 | 5 | 20 | 30 | 40 | 100 | 58,1 |
| 17 - 32 | Tableau I | | | | 600 | |
| 33 | 7,74 | 15 | 22,5 | 30 | 350 | 64,9 |
| 34 | 3 | 4 | 22,5 | 30 | 350 | 67 |
| 35 | 3 | 27 | 22,5 | 30 | 350 | 64 |
| 36 | 3 | 15 | 4,75 | 30 | 350 | 67,3 |
| 37 | 3 | 15 | 40 | 30 | 350 | 67,2 |
| 38 | 3 | 15 | 22,5 | 6,3 | 350 | 51,9 |
| 39 | 3 | 15 | 22,5 | 53,7 | 350 | 63,3 |
| 40 | 3 | 15 | 22,5 | 30 | 0 | 38,7 |
| 41 | 3 | 15 | 22,5 | 30 | 950 | 40 |
| 42 | 3 | 15 | 22,5 | 30 | 350 | 66,4 |
| 43 | 3 | 15 | 22,5 | 30 | 350 | 61,4 |
| 44 | 3 | 15 | 22,5 | 30 | 350 | 66,5 |

Tableau VII - Valeurs des effets avant et après optimisation.

| | Coefficient de l'effet | Intervalle de confiance (+-) |
|--------------|--------------------------|--------------------------------|
| F1 | 6,315 (6,313) | 1,890 (1,875) |
| F5 | 6,389 (6,172) | 1,890 (1,882) |
| F1*F1 | -3,418 (-3,348) | 2,064 (1,976) |
| F5*F5 | -6,691 (-7,006) | 2,200 (2,006) |
| F1*F5 | -3,022 (-3,175) | 1,906 (1,899) |
| F3 | 1,648 | 1,837 |
| F4*F5 | -1,851 | 2,047 |
| F2 | -1,174 | 1,837 |
| F2*F2 | 0,516 | 2,003 |
| F2*F4 | -1,124 | 2,111 |
| F3*F4 | -0,862 | 2,139 |
| F1*F4 | 0,778 | 1,989 |
| F2*F5 | -0,760 | 2,023 |
| F1*F3 | -0,486 | 1,992 |
| F2*F3 | -0,380 | 2,114 |
| F3*F5 | 0,147 | 2,045 |
| F4 | 0,645 | 1,837 |
| F3*F3 | 0,811 | 1,866 |
| F4*F4 | -0,801 | 1,879 |
| F1*F2 | 1,212 | 1,966 |
| N = 44 | Q2 = 0,3894 (0,7073) | Intervalle de confiance = 0,95 |
| DF = 23 (38) | R2 = 0,8798 (0,7940) | |
| | R2 Adj = 0,7753 (0,7669) | RSD = 5,8093 (5,9161) |

* Les nombres entre parenthèses concernent le modèle après optimisation.

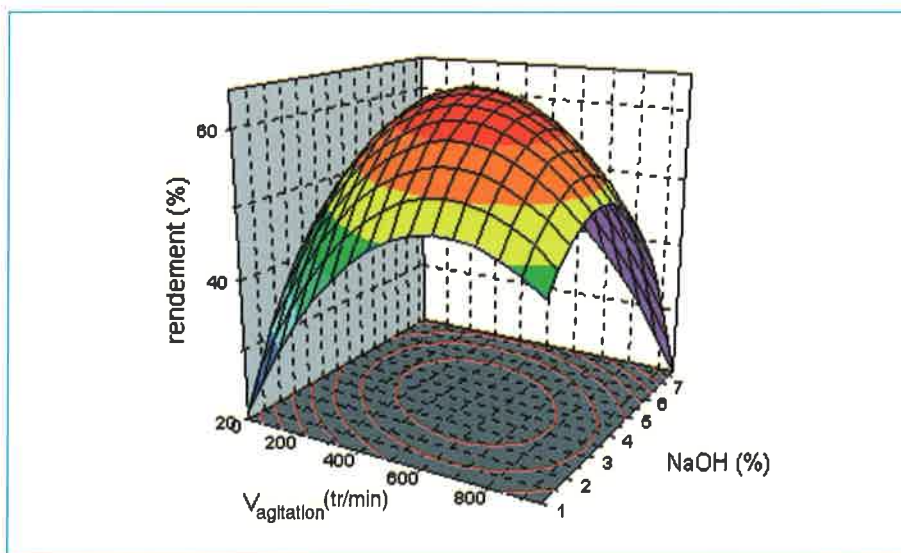


Figure 4 - Surface de réponse du plan de Box-Behnken (45 expériences).

Conclusion

En résumé de cette étude, nous avons montré qu'une réaction simple de TP pouvait permettre d'aborder la méthode des plans d'expériences, ceci dès l'enseignement de licence, et servir de thème de réflexion aux étudiants. L'application de cette méthode d'investigation à la synthèse du 2-méthylpent-2-éнал, qui ne demande pas un dispositif expérimental coûteux ou dangereux, est à même de servir de thème, pour les plans de plus faible importance, aux projets dits tutorés (groupe de 2 ou 3 étudiants). On peut parfaitement envisager que, lors d'une première année d'application, le plan factoriel simple (2^4) soit réalisé et utilisé, puis que lors d'une seconde et enfin d'une troisième année, on reprenne les résultats acquis pour affiner l'étude et ainsi aboutir à une meilleure compréhension à la fois des phénomènes qui régissent les synthèses organiques et de l'utilité de la méthode des plans d'expériences. Il est parfaitement envisageable que le propanal soit substitué, parallèlement, par le butanal afin de confirmer la validité de la méthode. Il faut souligner également que l'utilisation du logiciel MODDE 4 n'est pas nécessaire et que si le fait de faire les calculs à la main est souvent fastidieux, c'est une bonne méthode pour comprendre l'organisation d'un tableau d'expériences. Malgré tout, il s'avère que ce logiciel (ou tout autre) [11] est une aide précieuse tant pour les calculs que pour la présentation des résultats. Ce logiciel, actuellement mis en place à Lille, permet aux étudiants de la maîtrise de chimie et de l'IUP QEPI (Qualité et Environnement des Procédés Industriels) de se familiariser avec la pratique des plans d'expériences, partie pratique faisant suite au cours théorique. Enfin, les nouvelles valeurs (concentration de la soude 4 %, temps d'addition 10 min, temps de maintien 30 min, température de réaction 35 °C et vitesse d'agitation 450 tr/min) sont à prendre en compte dans le protocole expérimental afin d'assurer aux étudiants les conditions d'obtention du meilleur rendement.

Références

- [1] Goupy J., *Traité analyse et caractérisation*, Techniques de l'Ingénieur, 1997, p. 230.

- [2] Goupy J., *La méthode des plans d'expériences*, Dunod, Paris, **1988**.
- [3] Goupy J., *Plans d'expériences pour surface de réponses*, Dunod, Paris, **1999**.
- [4] Dagnelie P., *Plans d'expériences, applications à l'entreprise*, J.-J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta éditeurs, Éditions Technip, Paris, **1997**, chap. 2.1, p. 13-16.
- [5] Mathieu D., Phan-Tan-Luu R., *Plans d'expériences, applications à l'entreprise*, J.-J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta éditeurs, Éditions Technip, Paris, **1997**, chap. 9.3, p. 466-483.
- [6] Simmerling P., Sisson J.-C., Zaïdi A., *Pratique des plans d'expériences*, Éditions Tech & Doc, Lavoisier, Paris, **1998**.
- [7] *Manuel de travaux pratiques de licence de chimie*, Université des sciences et technologies de Lille, **1999**.
- [8] a) Chan K.C., Jewell R.A., Nutting W.H., Rapoport H., *J. Org. Chem.*, **1968**, *33*, p. 3382 ; b) Doebner O., Weissenborn A., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1902**, *35*, p. 1143 ; c) Mordini A., Pecchi S., Capozzi G., Capperucci A., Degl'Innocenti A., *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, p. 4784.
- [9] *User's Guide and Tutorial*, Modde 4, Umetri AB, Box 7960, S-907 19 Umea, Sweden.
- [10] Nielsen A.T., Houlihan W.J., *Organic reactions*, vol. 16, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, **1968**.
- [11] Nemrod, LPRAI ; Statgraphics, Manugistics, Inc.

Schering : radiographie d'une société qui affine sa stratégie et se renforce en France...

Gilbert Schorsch*

A l'instar de Wacker et de Henkel, Schering fait partie du cercle étroit mais respecté des entreprises allemandes d'origine familiale qui ont acquis une présence et une renommée mondiales. Elles partagent les mêmes valeurs de confiance dans leurs équipes et de rigueur dans la fabrication et la commercialisation de leurs produits. A l'ombre des multinationales de la chimie et de la pharmacie, elles continuent à se battre, sans heurt mais avec succès, pour imposer et accroître leurs positions. Nous avons encore eu l'occasion de le vérifier récemment au cours des deux dernières réunions auxquelles Schering avait convié *L'Actualité Chimique*.

Depuis quelques années, Schering s'est résolument tourné vers la pharmacie.

**Les acquis :
une stratégie de niches
et de croissance rapide
qui porte ses fruits**

Les bons résultats qui ont été annoncés par le Dr Pohle, pour les neuf premiers mois de l'année 2000, doivent être attribués simultanément à **la bonne sélectivité et à la complémentarité du portefeuille de Schering**. Jugeons-en.

A partir des documents qui nous ont été remis, nous avons résumé les activités de base de Schering dans le *tableau I*. L'examen de ce tableau suggère trois observations intéressantes :

- Dans ses activités traditionnelles, à savoir les maladies graves invalidantes, l'hormonologie et les produits de radio diagnostic, mais aussi dans la dermatologie,

qu'il veut développer d'ici 2000, Schering dispose de produits dont le chiffre d'affaires mondial est impressionnant. L'exemple le plus significatif est donné par le Betaferon® pour la sclérose en plaques dont le chiffre d'affaires des neuf premiers mois de l'année 2000 avoisine 3 milliards de F. Une des clés du succès de ce produit tient dans sa capacité de traiter un spectre de patients plus large que les autres Interferons, grâce à ses indications à la fois au stade précoce de la forme rémittente, et dans la forme secondairement progressive de la maladie. Avec une croissance toujours forte, ce produit est l'un des deux produits européens figurant sur la liste des dix plus grands produits issus des biotechnologies.

- Dans chacun des quatre domaines, et malgré le succès assuré des produits actuels, Schering prépare son avenir avec des produits en développement basés sur des concepts innovants. Ainsi, dans le domaine de l'hormonologie, les contraceptifs oraux à base de drospirone (Jasmine®, dont l'autorisation a été obtenue en Europe) prennent le relais des contraceptifs au gestodène (Phaeva, Meliane, Melodia...). Ils ont l'avantage de diminuer les effets de la rétention d'eau provoqués par les œstrogènes traditionnels.

La FDA vient aussi d'accorder, en septembre dernier, l'autorisation de mise sur le marché de la source de lumière BLU-U™ complétant ainsi le système Levulan PDT pour la thérapie photodynamique du traitement de la kératose actinique, un état précancéreux de la peau.

- Il est intéressant aussi de relever que les domaines thérapeutiques retenus, très interdépendants, se complètent fort judicieusement. Cela se traduira

infailliblement par des compétences très ciblées avec lesquelles les concurrents auront du mal à rivaliser à terme. C'est compréhensible dans le cas de Diane® pour le traitement de l'acné féminine avec action contraceptive. C'est vrai aussi dans les cas de développement des produits de contraste pour imagerie cardiaque qui accompagneront fort à propos le développement des produits pour les ischémies sévères (Betapace®).

Cette stratégie de sélectivité, qui porte déjà ses fruits, va encore s'amplifier compte tenu des **deux acquisitions et cessions récentes** très ciblées évoquées lors de la réunion de novembre :

- acquisition de **Mitsui Pharmaceuticals**, spécialisé dans l'oncologie, les affections cardio-vasculaires et le système nerveux central. Ces domaines thérapeutiques épousent parfaitement la gamme de produits de Schering. Occasion de croiser et d'opérer une optimisation tant technique que géographique des produits qui profitera aux deux partenaires ;

- intégration de **CIS bio international** (ex Oris) du CEA à Saclay et de **Diatide** aux États-Unis qui enrichissent le secteur de la radiopharmacie (*tableau II*) ;

- désengagement et cession en bourse de l'activité inhalation de **Leiras**.

De tels résultats ne peuvent s'obtenir sans la confiance totale des responsables

Résultat au 3^e trimestre 2000

- Une forte croissance du CA : + 25 %
- Une croissance du résultat par action : + 30 %
- Croissance forte du produit phare le Betaferon® : + 30 %
- Les États-Unis dopent la croissance du CA : + 39 %

* E-mail : cgschorsch@aol.com
NDLR : texte remis le 19 février 2001.

dans la recherche. Ils exigent des moyens importants. Près de 4 000 personnes (dont près de 2 000 au niveau central) sur 22 500 personnes (soit 18 % du personnel et 19 % du budget) se consacrent à la R & D chez Schering !

Le pari : le développement de la radiopharmacie

C'est au cours de la visite du 5 décembre des installations de CIS bio international à Saclay (60 % Schering et 40 % CEA Industrie depuis avril 2000) que le président du directoire de Schering SA, Xavier Guille des Buttes, a fort judicieusement justifié l'intégration de la filiale de CEA Industrie au sein de Schering. Leader mondial du diagnostic *in vivo* (avec 23 % de part de marché devant Nycomed-Amersham, 19 %), leader incontesté dans les domaines traditionnels de l'imagerie médicale (RX, IRM et échographie), Schering était absent de la radiopharmacie. Son challenger Nycomed-Amersham, avec 26 % de ce segment

de marché, devance DuPont. Or, la radiopharmacie constitue, après les RX mais devant l'IRM imagerie de résonance magnétique), le 2^e marché du diagnostic *in vivo*.

CIS bio international, emploie 600 personnes à Saclay et à Marcoule. Il a réalisé en 1999 un chiffre d'affaires de l'ordre de 150 millions d'euros dont 65 % à l'exportation. Ce chiffre se répartit de la manière suivante :

- médecine nucléaire (diagnostic et thérapie) : 49 %
- radio immunologie et drugscreening : 35 %
- équipement (sources et irradiateurs) et installations de radioprotection : 14 %
- autres : 2 %

Du coup, Schering accède à une technologie dont le coût est élevé pour tout nouvel entrant, compte tenu des problèmes de sécurité dans la fabrication, la logistique et la gestion des déchets. La courte durée de vie des radioéléments utilisés (Tl, Sm, Ga, I...) oblige en effet à concentrer sur 12 à 24 heures le cycle de marquage du traceur, de fabrication et de livraison des molécules ou produits marqués (ligand moléculaire, anticorps,

hormone, particule...).

Alors que les techniques classiques conduisent plutôt à des informations anatomo-morphologiques et structurales, les radiopharmaceutiques fournissent une imagerie organe spécifique voire moléculaire spécifique d'un organe ou d'une maladie. Ils expriment davantage le métabolisme et l'activité fonctionnelle des organes. L'imagerie est basée essentiellement sur la détection de rayons γ par scintigraphie qui livre des images en 2D (par balayage ou caméra à scintillations) ou par tomographie qui accède à des images 3D. Mais c'est la tomographie par émissions de positons qui se développe le plus actuellement grâce à sa fiabilité. Les examens sont soit anatomiques (distribution finale) ou dynamiques, c'est-à-dire cinétiques, en cours d'exploration fonctionnelle des différents organes.

Les rayons γ , comme les rayons X, sont, rappelons-le, des photons comme la lumière ou les ondes radio. De ce fait, ils pénètrent profondément dans la matière mais ils sont peu destructeurs. Pour les applications thérapeutiques, où

Tableau I - Les 4 niches de Schering.

| Les domaines prioritaires | CA janvier-septembre 2000 (millions d'euros) | Les produits phares | Les produits en développement |
|--|---|---|--|
| Maladies graves invalidantes • Neurologie Sclérose en plaques Leucémie • Oncologie Prostate • Cardiovasculaire Ischémie sévère | 1061 | Betaferon® 440 Fludara® 82 Androcur® 79 Betapace® 151 | Grain d'Iode 125 encapsulée pour brachythérapie |
| Hormonologie • Contrôle de la fertilité • Thérapie hormonale • Acnée féminine | 1005 | Microgynon® 98 Climara® 83 Triquilar 68 Meliane 75 Diane® 152 | Contraceptif oral à la drospirénone (Jasmine®) Contrôle de la fertilité masculine (MENT™) |
| Diagnostics et radiopharmacie • Produits de contraste (RX, IRM, échographie) | 991 | Ioparmiron® 269 Magnevist® 214 Ultravist® 185 | Produit de contraste en ultrasonographie pour imagerie cardiaque (Imavist™) |
| Dermatologie Eczéma Kératase actinique | 166 | Advantan®, Nerisone® Levulan PDT® | BLU-U™ pour thérapie photodynamique |

Tableau II - La radiopharmacie dans les domaines thérapeutiques privilégiés de Schering.

| Domaines thérapeutiques privilégiés de Schering | Orientations stratégiques dans le domaine des RP |
|---|--|
| Maladies nanodégénératives Oncologie | Imagerie des maladies de Parkinson et d'Alzheimer Thérapie des cancers primaires des os et des métastases osseuses |
| Cardio-vasculaire | Imagerie par perfusion myocardique Prophylaxie de la resténose Imagerie de la thrombose veineuse profonde Imagerie de l'artériosclérose |

il s'agit au contraire d'éliminer des cellules cancéreuses, ce sont des rayonnements particuliers de type α ou β , de faible pénétration mais fortement destructeurs, qui sont mis en œuvre.

Les radioéléments sont plutôt produits à l'aide de réacteurs nucléaires (radioéléments à vie courte) ou dans des accélérateurs circulaires de particules, les cyclotrons (radioéléments à vie très courte). Saclay dispose de deux cyclotrons - cyclotron I (1980/H⁺) et cyclotron II (1994/H⁺), fonctionnant sous un vide poussé (10^{-7} mbar) avec une fréquence de 65 MHz.

Deux exemples de la potentialité des radioéléments nous ont été commentés en détail lors de la visite :

- le ¹⁸FDG-Flucis®, le fluorodésoxyglucose, une source de positons utilisable en scintigraphie qui a reçu la 1^{re} AMM mondiale (25/11/98) et un agrément pour les collectivités locales (JO du 15/10/99). Simultanément avec l'équipement en scanner des hôpitaux, il devrait permettre de combler rapidement le retard de la France dans ce domaine.

- le Quadamed, un phosphonate de Ca, pour le traitement des douleurs des métastases osseuses, a l'avantage d'émettre simultanément des particules β pour la thérapie et des rayonnements γ pour l'imagerie. Cet exemple illustre clairement la stratégie de 3F (Find→Fight→Follow) que Schering veut mettre en œuvre.

L'opération en cours constitue un pari gagné d'avance. La preuve ? Dès à présent, Schering annonce un investissement de 120 millions de francs pour agrandir le centre de développement et de production européen à Saclay.

Bref, un mariage européen réussi. Une aubaine pour les deux partenaires : la compétence radioéléments dont

Schering était privé, la compétence médicale sera la bienvenue pour CIS bio international au moment de la réorganisation de la filière nucléaire française au sein de Topco (le nouvel ensemble de la filière nucléaire française).

Le souci : le devenir d'Aventis Crop- Science

Le hasard du calendrier avait voulu que la conférence de presse de Schering se tienne le lendemain de l'annonce de la poursuite du recentrage d'Aventis Crop Science. Président du conseil de surveillance de cette société, le Dr Pohle a bien sûr été interrogé sur cette évolution. Il a répondu aux interrogations pressantes d'une façon claire et convainquante. Les résultats financiers présentés par Schering dénotent une bonne santé financière et indiquent clairement que Schering n'a pas besoin de liquidités dans l'immédiat.

Satisfait des synergies déjà obtenues entre Agrevo et Rhône-Poulenc, Schering considère Aventis Crop-Science davantage comme une participation financière que comme une compétence clef de son activité actuelle. Dans ces conditions, le Dr Pohle s'est déclaré assez flexible, mais il a clairement indiqué qu'une mise en bourse via une IPO (initial public offering) ne lui paraissait ni souhaitable, ni possible :

- ni souhaitable car les sociétés agrochimiques ne sont pas assez valorisées et la valorisation d'Aventis Crop-Science ne traduit pas la potentialité de ses nouveaux produits. De plus, le marché est incapable d'absorber une telle offre actuellement.

- ni possible car avec 24,9 % de sa participation dans Aventis Crop-

Science (évaluée entre 1,5 et 1,6 milliard d'euros), Schering dispose d'une minorité de blocage et souhaite qu'elle soit préservée et respectée. Compte tenu du cadre juridique retenu lors de la constitution d'Aventis et de la législation fiscale allemande, Schering ne peut donc céder sa part avant 2005, à moins de payer un impôt au titre des plus-values, estimé à environ 500 millions d'euros.

Dans l'immédiat, l'évolution d'Aventis Crop-Science constitue donc davantage un souci pour Aventis que pour Schering.

Dans la mesure où le dégagement améliorerait incontestablement la visibilité et le recentrage de Schering, une issue rapide peut être entrevue.

Conclusion : affaire à suivre...

Schering a su conquérir des positions mondiales de leader dans le domaine de l'hormonologie, du diagnostic et du traitement de la sclérose en plaques.

Les dernières décisions stratégiques, acquisitions de Mitsui et de CIS bio international, et son dégagement probable d'Aventis Crop-Science vont lui fournir l'occasion de se spécialiser encore davantage dans des domaines thérapeutiques interdépendants. Il est en effet un des rares groupes pharmaceutiques à poursuivre un développement dans les domaines complémentaires du diagnostic et de la thérapeutique.

Cette stratégie a d'ailleurs fait école récemment. L'annonce en décembre, de la fusion de Bio-Mérieux et de Pierre Fabre parie elle aussi sur cette complémentarité entre la thérapeutique (médicament, homéopathie, dermato-cosmétique) et le diagnostic.

Mais la stratégie de Schering a aussi suscité des convoitises. Des rumeurs de rachat par Roche, aussitôt démenties par Schering, pour qui les bons résultats de l'ensemble de l'année 2000, annoncés récemment, sont le gage de son indépendance.

Il sera donc intéressant de surveiller les parcours parallèles de Schering et de Bio-Mérieux-Pierre Fabre, surtout après l'amélioration de la présence de Schering en France avec ses deux têtes de pont : Lys-lez-Lille et Saclay.

Première présentation du nouvel ensemble TotalFinaElf :

les bénéfices 2000 coulent à flots...

Gilbert Schorsch*

Conférence de presse du 31/01/2001

Des résultats financiers exceptionnels grâce à un environnement favorable...

Après la bataille qui a opposé, durant tout le 2^e semestre 1999, TotalFina à Elf, les chiffres préliminaires 2000 du nouvel ensemble TotalFinaElf viennent d'être présentés par Thierry Desmarest, son PDG.

Signalons d'emblée qu'ils sont exceptionnels. Un chiffre d'affaires annuel impressionnant de 760 milliards de F ! Un bénéfice record de 50 milliards de F, équivalent au chiffre d'affaires 2000 de Rhodia ou à la valorisation boursière de Michelin. De quoi faire rêver (tableau 1).

Ce résultat justifie rétrospectivement le regroupement que souhaitaient les deux pétroliers français et qui ne s'opposaient que sur les modalités de la fusion (*L'Actualité Chimique*, octobre 1999, p. 37-40).

En dépit du temps consacré à la mise en place des nouvelles structures et à l'intégration des équipes, ces bons résultats interviennent plus rapidement que prévu. Le nouvel ensemble a trouvé dans son berceau, Thierry Desmarest le reconnaît bien volontiers, une conjonction de paramètres particulièrement favorables : la baisse de l'euro (de 1,07 à 0,92 euro/\$), la brusque montée du brut (de 18 à 28,5 \$/baril) et une montée tout aussi brutale des marges de raffinage en

Europe (de 9,7 à 23,8 \$/t), intervenues entre 1999 et 2000.

Cependant, malgré ce regroupement, la valeur financière ou la capacité industrielle du nouvel ensemble ne représentent encore que la moitié de ses principaux concurrents, Exxon Mobil et BP Amoco. Elle situe maintenant le groupe à la quatrième place mondiale.

Des résultats opérationnels tirés par l'amont

| Secteur | Activités concernées |
|---------|--|
| Amont | Exploration et production |
| Aval | Raffinage et distribution |
| Chimie | Pétrochimie et grands polymères Intermédiaires et polymères de performance Spécialités |

Des trois secteurs, c'est incontestablement l'exploration et la production qui tirent leur épingle du jeu. C'est d'ailleurs toujours le cas dans le domaine pétrolier. Avec moins de

Repères

• Glossaire et unités

- Le baril :
0,14 tonne ou
150 L de pétrole
- Le Brent :
brut de référence des
pétroles de la mer du Nord
- 1 tep :
= tonne équivalent pétrole
- 1 tonne de charbon :
= 0,667 tep
- 1 MWh :
= 0,0083 tep
- 1000 m³ de gaz :
= 0,9 tep

• Données économiques (1999)

- Production mondiale annuelle de pétrole :
3 415 millions de tonnes
dont 41 % par l'Opep
- Réserves mondiales identifiées :
138 600 millions de tonnes

15 % du personnel, l'amont contribue pour 75 % à l'ensemble du résultat opérationnel du groupe ! La mise en

Tableau 1 - Les résultats financiers 2000 exceptionnels pour TotalFinaElf.

| | 1999 (G euros) | 2000 (G euros) | Variation 00/99 |
|------------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| CA | 75 | 116 | + 55 % |
| dont chimie | 17,3 | 20,8 | + 20 % |
| Résultat opérationnel | 6,35 | 14,9 | + 135 % |
| dont amont | 4,12 | 10,1 | + 145 % |
| aval | 1,05 | 3,2 | + 205 % |
| chimie | 1,19 | 1,6 | + 34 % |
| Résultat net | 3,35 | 7,6 | + 127 % |
| Bénéfice net | 4,77 | 10,7 | + 125 % |
| par action (euros) | | | |

* E-mail : cgschorsch@aol.com

commun des sites de production et des permis d'exploration respectifs donnent un accès particulièrement bien équilibré aux principales ressources pétrolières mondiales (*tableau II*, reconstitué à partir des documents remis lors de la réunion).

Parmi les faits marquants de l'amont, citons :

- le démarrage, en décembre 2000, de la production d'huile lourde et de brut synthétique (mélange de pétroles lourd et léger) qui emploiera à terme 10 000 personnes à Sincor au Venezuela. Un site gigantesque !

- la participation au consortium OKIOC (Offshore Kazakhstan International Operating Company) pour l'exploration du gisement géant de Kashagan en mer Caspienne. **Ce gisement constitue l'une des plus grosses découvertes pétrolières des 30 dernières années** avec des perspectives de production de 2 millions de barils/jour et des réserves de l'ordre de 10 milliards de barils ! Depuis la conférence de presse, la possibilité pour TotalFinaElf de récupérer la part de BP dans ce gisement, et de devenir ainsi son opérateur principal, avait été évoquée dans la presse, mais c'est finalement à l'AGIP, le plus petit des partenaires, qu'a été attribué ce rôle !

- le renforcement que tente le groupe en Amérique du Sud dans la production (Bolivie, Argentine et potentiel de développement des champs offshore en Terre de Feu) et le transport des gaz naturels (participation dans le pipe Bolivie-Brésil, Argentine et Chili), ainsi que dans la génération électrique (acquisition d'actifs de la Gener en Argentine, avec une part du groupe de l'ordre de 2 600 MW).

Tableau II - Un portefeuille de gisements bien équilibré, géographiquement et chronologiquement.

| Contributions à la croissance 2000 des productions | Démarrage de production | Découvertes 2000 en cours |
|--|---------------------------------|--|
| Extrême Orient Indonésie (Péciko) | | Asie Centrale Kazakhstan (Kashagan) |
| Afrique Nigeria (Benny LNG) Algérie (TFT) Angola (Kuito) | Girassol (2001) Dalia (2004) | (Akpo-1) Jasmin, Perpetua Lobito, Tomboco... |
| Europe du Nord Norvège (Ekofisk II) | Royaume-Uni (Elgin-Franklin) | |
| Amérique du Sud Caraïbe (Virgo) | Venezuela (Sincor) | Bolivie (San Albato) Terre de Feu (Carina...) |

En aval, avec une capacité de raffinage de l'ordre de 110 millions de t/an, TotalFinaElf devient le 1^{er} raffineur européen, avec 16 % de la capacité de raffinage.

Dans ce secteur, le triplement du résultat s'explique par des économies d'échelle. Mais il ne représente encore que le tiers des résultats de l'amont ! Des actifs ont été cédés et le développement ciblé sur des zones en croissance (Pakistan, Bangladesh pour le GPL, zones Caraïbes et Amérique centrale).

La progression de la chimie tirée par la pétrochimie et les grands polymères

Dans la chimie d'AtoFinaElf qui s'appellera dorénavant AtoFina (136 milliards de chiffre d'affaires, 70 000 personnes environ), le *tableau III* met en évi-

dence les fortes progressions du chiffre d'affaires et du résultat opérationnel de la pétrochimie et des grands polymères.

Parmi les faits marquants 2000, retenons dans les polymères :

- la dissolution de la J.V. Appryl qui liait Elf à BP dans le polypropylène qui marque le retrait du groupe du site de Grangemouth (G.-B.) et, en conséquence, la consolidation de Gonfreville et de Lavera en France. Les partenaires d'antan sont devenus concurrents !

- l'intégration des actifs de Shell à Berre dans le domaine du chlorure de polyvinyle.

La progression des intermédiaires et des spécialités s'avère plus laborieuse. Aucun commentaire particulier n'ayant été fait sur les intermédiaires, le *tableau IV* montre incontestablement la volonté de croissance du grou-

Tableau III - La pétrochimie et les grands polymères tirent la progression de la chimie (chiffres en milliards d'euros).

| | Pétrochimie et grands polymères | | Intermédiaires et polymères de performance | | Spécialités | | Total 2000 |
|---------------------------|---------------------------------|-------|--|------|-------------|------|------------|
| | 1999 | 2000 | 1999 | 2000 | 1999 | 2000 | |
| CA | 5,5 | 8,0 | 4,6 | 5,3 | 7,2 | 7,5 | 20,8 |
| Résultat opérationnel | 0,16 | 0,55 | 0,46 | 0,48 | 0,57 | 0,62 | 1,6 |
| % variations 00/99 | | | | | | | |
| CA | | + 45 | | + 15 | | + 4 | |
| Résultat opérationnel | | + 244 | | + 4 | | + 9 | |

Source : CPDP (Comité professionnel du pétrole).

pe dans les spécialités avec des acquisitions qui confortent ses positions dans les caoutchoucs techniques, les résines, ainsi que dans la métallisation.

Dans les adhésifs (Bostik + Findlay) et les peintures, les bienfaits des synergies devraient se révéler ultérieurement.

Impressions et commentaires

Le métier de base du groupe : le pétrole et ses produits dérivés

Les résultats présentés montrent incontestablement le savoir-faire et les ambitions du groupe dans les domaines de l'exploration, la production, le raffinage (avec le reforming), la distribution des carburants, la pétrochimie (avec le cracking catalytique) et les grands polymères. C'est dans ces domaines que les meilleures positions (chiffres d'affaires), performances (résultats opérationnels) et ambitions (investissements) sont clairement affichées.

Le groupe possède maintenant un outil industriel (*tableau V*) qui en fait incontestablement un acteur majeur et qui sera certainement compétitif à terme. Sans avoir la taille de ses principaux concurrents (Exxon-Mobil, BP-Amoco, Royal-Dutch Shell...), TotalFinaElf veut atteindre des rentabilités équivalentes.

Ces activités reposent sur l'exploration du pétrole, la production et la distribution de carburants, de lubrifiants et de bitumes utilisés dans le transport, ainsi que de combustibles utilisables

Tableau IV - Les activités en croissance dans les spécialités de TotalFinaElf.

| | CA 2000 (G€) | % Variation 2000/1999 |
|---|-----------------|--------------------------|
| Hutchinson | 2,6 | + 18 |
| • Intégration de Kingston Warren (étanchéité) | | |
| • Acquisition de Barry Controls (anti-vibratoire) | | |
| Résines | 1,6 | + 29 |
| • Acquisition Ricon (résines polybutadiène) | | |
| et Borden (résines polyester insaturées) | | |
| Peintures | 1,6 | + 3 |
| Adhésifs | 1 | + 10 |
| Métallisation | 0,6 | + 35 |
| Acquisition de Mc Gean Rohco (États-Unis) | | |
| Renforcement | | |

pour la production d'énergie (thermique ou électrique), et la mise à disposition et la polymérisation d'intermédiaires pétrochimiques. La cohérence du domaine et ses enjeux planétaires (effet de serre, pollution...) sont clairs même s'ils ne sont pas toujours faciles à appréhender globalement. La compétence fait surtout appel à de la géophysique pour la sismique, à la science des matériaux pour le forage et au génie des procédés (séparation et transport de mélanges biphasiques...), accessoirement à de la chimie (catalyse et polymérisation...).

La stratégie de la chimie reste à clarifier

Si la pétrochimie et les grands polymères ont incontestablement leur place dans le nouvel ensemble, la place et les objectifs du reste de la chimie, c'est-à-dire des intermédiaires (acryliques, fluorés, oxygénés, thio

chimie...) et des polymères de performance (polyamides, PVDF, PMMA...), ainsi que des spécialités (*tableau IV*) ne sont pas encore assez visibles. Du moins pour les marchés financiers qui imposent actuellement les évolutions des principaux secteurs industriels. Il ne s'agit pas simplement de changer de terminologie (intermédiaires, polymères de performance et spécialités à la place respectivement de chimie fine et industrielle et de produits de performance qui avaient cours chez Elf). Il faut aller plus loin. En effet dans la chimie, le métier, c'est-à-dire les compétences à mettre en œuvre, est différent de celui de l'industrie pétrolière. On passe d'une approche relativement cohérente et globale à une diversité de produits, d'applications et de marchés. Les responsables d'Atofina reconnaissent volontiers qu'ils doivent réduire significativement la complexité et améliorer encore les performances de la chimie (27

Tableau V - La force de frappe industrielle de l'ensemble TotalFinaElf.

| | Amont | Aval | Chimie |
|--------------------------------------|---|---|---|
| Quelques chiffres de production | Production d'hydrocarbures 2,12 Mbep/j dont liquides : 1,43 gaz : 0,69 Réserves d'hydrocarbures 10,76 Mbep/j dont liquides : 6,96 gaz : 3,80 | Capacité de raffinage 2,4 Mb/j 110 millions t/an Distribution de produits pétroliers : 3,2 millions de bep/jour | Production de polymères (PP, PE, PS, PVC) 5 millions t/an |
| Investissement industriels (G euros) | 5,4 | 1,0 | 1,4 |

centres de profit mondiaux !).

Le succès de cette entreprise dépendra de leur aptitude à bien identifier des applications profitables pour les intermédiaires et à bien maîtriser les performances pour leurs spécialités.

Ce sera certainement plus facile dans les spécialités que dans les intermédiaires. En effet, les caoutchoucs d'Hutchinson dans leurs applications techniques (de l'antivibratoire à l'étanchéité) et les produits pour traitements de surface (des peintures anti-corrosion à la métallisation) peuvent profiter utilement de l'expérience et des problèmes ardues de l'industrie pétrolière. Celle-ci est en effet journellement confrontée à la manipulation de gaz et de liquides sur des plate-formes ou dans des tuyaux métalliques dans des atmosphères particulièrement hostiles (off shore et désert). Le secteur pétrolier peut-il devenir pour Atofina le champ d'expérimentation interne que constitue la formule I pour l'industrie automobile et justifier ainsi la coexistence de ces deux métiers ? Mais ne rêvons pas, dans les grands groupes, les divisions ou les secteurs vivent leur

propre vie ! D'où certainement la difficulté, pour les intermédiaires et les spécialités d'Atofina, de trouver rapidement leur cohérence propre.

Les responsables se donnent encore douze mois pour afficher leur stratégie dans la chimie. Nous attendons avec impatience une prochaine réunion de presse consacrée spécifiquement à la chimie pour avoir une vision plus claire.

Le boulet des « affaires »

Il est dommage que l'image de ce nouvel ensemble souffre et soit actuellement ternie par les fautes de ses pères fondateurs. Les « affaires » Elf sont dans l'actualité judiciaire du moment. Pour le naufrage de l'Erika et ses conséquences, le groupe a provisionné, au titre de l'exercice 2000, 100 millions d'euros. Espérons qu'elles trouveront rapidement leur épilogue pour ne pas pénaliser outre mesure les dirigeants actuels et le personnel et leur permettre de travailler sereinement.

Pour prendre un peu de recul et par souci de propreté, le groupe s'est enga-

gé, dans le cadre du mécénat, à financer la restauration de la galerie Apollon au Louvre. Construite sous Louis XIV par Le Vau, elle abrite le chef d'œuvre d'Eugène Delacroix, *Apollon vainqueur du serpent Python*. De quoi redorer le blason et terrasser définitivement les vieux démons !

Conclusion

En dépit du coin d'ombre que constitue encore la chimie, le pari du regroupement paraît gagné. Les réductions de personnel (4 000 dont la moitié en France, qui se feront par départs anticipés) pour garantir la compétitivité, sont somme toute limitées. Espérons que la compétitivité affichée se poursuive.

Mais ne nous laissons pas trop aveugler par les seuls résultats financiers comme les papillons par la lumière...

C'est avec impatience que nous attendons une réunion plus technique pour nous faire une idée claire des ambitions d'AtoFina.

Les lecteurs de *L'Actualité*

SANOFI-SYNTHELABO

www.sanofi-synthelabo.fr

D'Aristote à Mendeleev

Plus de 2000 ans de symbolisme pour représenter la matière et ses transformations

André Laugier* maître de conférences, Alain Dumon* professeur

Summary : *From Aristotle to Mendeleev. More than 2000 years of symbolism to represent the matter and its transformations*

One of the first question which has concerned philosophers of Antiquity is the representation of matter and its transformations. Chemists have privileged two ways of thought which have been considered paradoxical for a long time in order to reply to this question. On the one hand a macroscopic approach emphasizes the only observation and the multiplication of the reactions. On the other hand a microscopic approach focuses on imagination of a mechanism of particles. The purpose of this study is to show the hurdles chemists have had to get over in order to realize the necessary synthesis between these two points of view and the evolutions which have been the result of such hurdles in the fields of nomenclature and symbolization used for the representation of chemical transformation.

Mots clés : *Réaction chimique, représentation, histoire de la chimie, symboles chimiques, atomisme, équivalentisme.*

Key-words : *Chemical reaction, representation, history of chemistry, chemical symbols, atomism, equivalentism.*

Aujourd'hui, tout lycéen sait reconnaître dans l'écriture $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$ l'action de l'acide sulfurique sur le zinc. Un examen plus attentif lui permettra de lire cette équation chimique soit dans le niveau macroscopique : réaction entre la substance acide sulfurique et le métal zinc, soit dans le niveau microscopique : réaction entre des particules (ici des ions, des atomes et des molécules). De plus, avec le concept de mole, il pourra lier ces deux niveaux de représentation. Mais la route pour construire cette double représentation de la transformation chimique a été longue et difficile.

Une question primordiale et deux points de vue pour la réponse

Comment représenter la matière et ses transformations a été l'une des questions primordiales que se sont posées les philosophes, et c'est dès le VI^e siècle avant J.-C. que les mots de matière, substance, élément, atome, apparaissent dans le vocabulaire. Tout de suite, les tentatives de réponse à cette question s'inscrivent dans le respect d'une double contrainte : traduire le changement des propriétés sensibles de la matière, mais aussi interpréter l'idée, présente dès les origines, que quelque chose se conserve dans une telle transformation - « rien ne naît ou n'est détruit, mais il y a mélange et séparation des choses qui sont » (Anaxagore, VI^e siècle av. J.-C.).

* DAEST-IUFM d'Aquitaine, BP 152, 160, avenue de Verdun, 33705 Mérignac Cedex. Tél. : 05.56.12.67.01. Fax : 05.56.12.67.99. E-mail : andre.laugier@aquitaine.iufm.fr

A l'intérieur de ce cadre, deux points de vue sur la matière et ses transformations vont très vite s'affronter pour devenir non seulement concurrents mais exclusifs sur de nombreux points, qu'il s'agisse de la pluralité des mondes, du rôle de Dieu, ou de l'existence du vide pour ne citer que ceux-là.

Initiée par **Platon** (427-337 av. J.-C.), la **conception mécaniste**, reprenant les propositions des pythagoriciens, se fonde sur la conviction épistémologique selon laquelle la diversité des objets du monde sensible doit pouvoir se réduire à une diversité de forme et de taille entre leurs particules constituantes. Comme le souligne B. Pullman [1], « les mystères du Monde et leurs interactions peuvent s'interpréter en termes d'une physique résolument et strictement mécaniste, dépourvue de toute finalité, ne mettant en jeu que des principes matériels et leurs interactions ». Géométrisant les quatre substances primordiales d'Empédocle (l'eau, l'air, la terre, le feu), Platon leur fait correspondre quatre particules ayant chacune la forme d'un polyèdre bien particulier (figure 1).

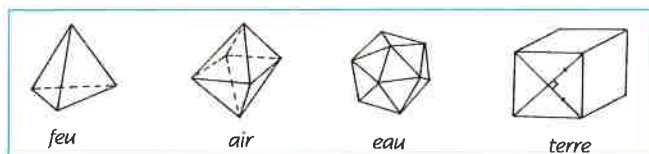


Figure 1 - Symboles utilisés par Platon.

Les divers assemblages possibles permettent de rendre compte des différentes transformations de la matière. Par exemple, comme le signale Olivier Lafont [2], l'octaèdre associé à l'élément air peut se dissocier pour donner deux tétraèdres (associés à l'élément feu) (figure 2).

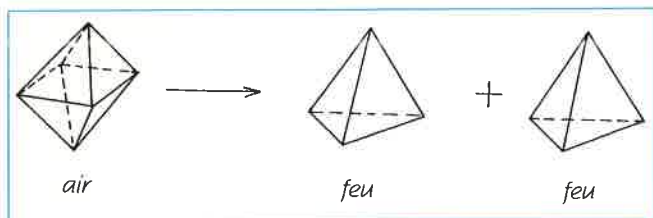


Figure 2 - Dissociation de l'octaèdre associé à l'élément air en deux tétraèdres associés à l'élément feu [2].

Ce point de vue mécaniste sur la matière va se radicaliser avec ceux que l'on va appeler les atomistes comme Leucippe de Milet et surtout son élève Démocrite d'Abdère qui vont au-delà des propositions de Platon et refusent les idées d'Empédocle sur les quatre éléments. Pour les atomistes, le concept central est celui de l'atome particule indivisible d'une matière indifférenciée, ces particules ne différant que par leur forme et leur taille. Ce caractère d'insécabilité, épistémologiquement et étymologiquement associé à l'idée d'atome, sera à l'origine, quelques siècles plus tard, d'un redoutable obstacle qui déchirera la communauté des chimistes lorsque Dalton remettra la théorie atomique sur le devant de la scène chimique.

Une **conception substantialiste** de la matière proposée par **Aristote** (384-322 av. J.-C.) récuse le mécanisme microscopique physico-mathématique de Platon et des atomistes, rejette le recours aux particules et attribue un rôle essentiel aux *qualités* (le chaud, le froid, l'humide, le sec) dans notre perception de la phénoménologie macroscopique. Les quatre éléments d'Empédocle dérivent alors de l'action exercée sur la *matière première* par les couples des qualités (figure 3). Pour changer un élément en un autre, il faut changer une qualité ou les deux : par exemple, de l'eau qui reçoit de la chaleur, bout et s'évapore. Ce n'est plus de l'eau (humide et froid), mais de l'air (humide et chaud).

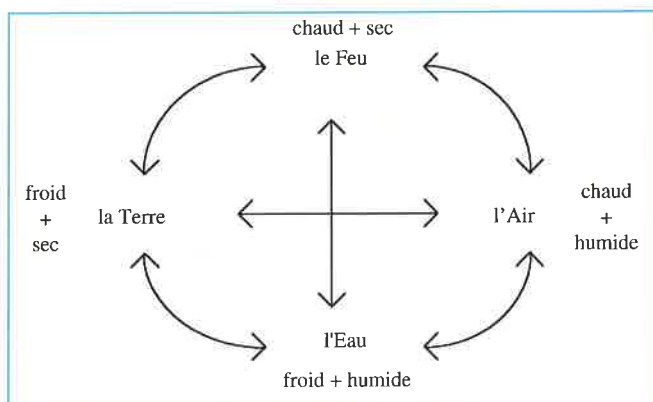


Figure 3 - L'échange des qualités selon Aristote.

Des symboles iconiques représentaient ces éléments-principes, mais il s'agissait davantage d'illustrer un discours que de représenter un mécanisme de transformation (figure 4).

Ces premiers symboles constitueront la base du symbolisme chimique qui sera utilisé jusqu'au XVIII^e siècle dans les tables d'affinité.

Symboles du niveau macroscopique, ils constitueront alors un obstacle lorsque des chimistes comme Bergman ou Geoffroy voudront les utiliser pour représenter à des fins d'explication les transformations chimiques.

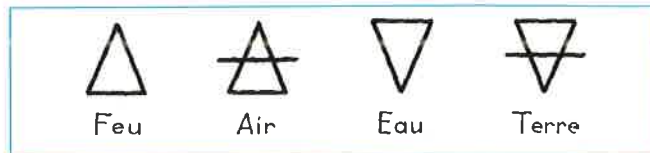


Figure 4 - Symboles utilisés par Aristote.

Le projet alchimiste place au premier rang le point de vue macroscopique et substantialiste

Le quête de l'alchimiste est d'abord une quête spirituelle. Pour A. Savoret [3], « *L'alchimie est la connaissance des lois de la vie dans l'homme et dans la nature et la recherche du processus par lequel cette vie, adultérée ici bas par la chute adamique, a perdu et peut recouvrer sa pureté, sa splendeur, sa plénitude et ses prérogatives primordiales* ». Mais elle concerne le chimiste car pour l'alchimiste, cette purification de l'âme passe par la purification de la matière. L'alchimiste dans son laboratoire va essayer de trouver quel est l'échange de propriétés qui permettra de transformer le « vil métal » en substance symbolisant la pureté originelle, c'est-à-dire l'or. Pour le chimiste Ostwald [4], cette transmutation est théoriquement réalisable dans le cadre du paradigme hérité d'Aristote : les propriétés des corps étant substantialisées, elles doivent pouvoir s'échanger par des opérations de laboratoire. C'est ainsi que ce paradigme alchimiste va occuper le devant de la scène pendant des siècles, jusqu'au XVII^e-XVIII^e siècle, et va développer un symbolisme dans le registre macroscopique qui est le registre permettant de représenter des processus. Il ne s'agit pas d'expliquer un mécanisme de réaction, mais de communiquer des opérations sur des substances pour échanger des propriétés entre ces substances.

Des symboles représentent les substances (les quatre éléments d'Aristote, les métaux, les acides, les bases), d'autres les instruments (creuset, cucurbit), d'autres encore les techniques (luter, décoction, cristallisation) ou les durées (heure, jour, nuit) (figure 5).



Figure 5 - Extrait d'un tableau de symboles alchimiques [5].

Bien sûr, ce projet alchimiste en tant que tel a échoué, mais le symbolisme hérité de l'alchimie est resté et va être utilisé par les chimistes pendant des siècles. Conçu dans un but de transmission initiatique et ésotérique, ce langage fera

obstacle lorsqu'il sera utilisé au XVIII^e siècle dans un but de transmission didactique.

La chimie au XVII^e siècle : de la science des procédés à la science des réactions

Des préoccupations nouvelles apparaissent et vont peu à peu instituer un changement de paradigme pour les activités sur les transformations de la matière. Le souci, nouveau lui aussi, de communiquer au sein de leur communauté les résultats de leurs travaux, va conduire les hommes de laboratoire à utiliser les seuls symboles disponibles, c'est-à-dire ceux construits par la pratique alchimiste.

L'expérience change de statut

Dans la pratique alchimiste, l'autorité de la théorie ne reposait pas sur des faits mais sur l'autorité morale de son auteur. Un premier changement est apporté par Boyle (1627-1691), qui en 1661 dans *The Sceptical Chymist*, plaide pour une confrontation systématique des théories à l'expérience. C'est la première fois qu'est opposé à l'autorité de l'auteur ce que Boyle appelle « *the matter of fact* », qui seul permet de certifier la théorie (après Van Helmont, il recourt systématiquement à l'usage de la balance). Si la réaction chimique, considérée jusque-là comme un simple procédé, acquiert un statut épistémologique nouveau, elle devient un phénomène qui mérite d'être étudié en temps que tel. Comme le souligne B. Bensaude-Vincent : « *désormais les réactions chimiques peuvent par leur succession démontrer quelque chose à leur propre sujet* » [6].

De l'élément principe à l'élément corps simple, le statut de l'élément change

Boyle affirme que les éléments ne doivent plus être regardés comme des propriétés, mais comme des corps : « *J'appelle maintenant éléments certains corps primitifs et simples, parfaitement purs de tout mélange ; qui ne sont constitués par aucun autre corps, ou les uns par les autres, qui sont les ingrédients à partir desquels tous les corps qu'on appelle mixtes parfaits sont composés de manière immédiate, et en lesquels ils peuvent être finement résolus* » [7]. Ce programme annonce celui de Lavoisier et constitue une avancée très importante, mais il porte en lui le germe de la confusion élément/corps simple qui sera institué par Lavoisier un siècle plus tard. Il faudra attendre deux cents ans pour que cette confusion soit levée par Mendeleev.

Le champ empirique s'étend aux gaz

C'est Jean-Baptiste Van Helmont (1577-1644) qui révèle l'existence de corps impalpables, pour lesquels il crée le mot « *gas* ». A partir du moment où les gaz sont reconnus comme pouvant intervenir dans les transformations de la matière, de nouvelles problématiques peuvent se développer. C'est ainsi par exemple que dans un remarquable tra-

vail, Jean Rey, se posant la question de l'augmentation de poids des métaux lors de la calcination, attribue à la fixation d'air l'augmentation de poids des métaux dans la calcination et, 150 ans avant Lavoisier, énonce le principe de conservation de la masse : « *Dans les calcinations l'augmentation du poids ne vient ni du vase, ni d'aucun principe émané du charbon... l'air s'attache à elle... ainsi son poids augmente du commencement jusques à la fin. Le poids que chaque portion de matière prend au berceau, elle le portera jusqu'à son cercueil* » [8].

L'explication mécaniste revient sur le devant de la scène chimique

Totalement occulté dans le paradigme alchimiste, le renouveau de ce point de vue sur la matière participe à la fascination des XVI^e et XVII^e siècles pour le mécanisme, qu'il s'agisse de construire des automates pour représenter le vivant, ou de proposer une explication universelle pour rendre compte du mouvement des corps dans les mondes sub- et supralunaires. Pour l'historien Meinel [9], ce souci de pouvoir proposer une explication mécaniste de la nature est renforcé par la conjonction de plusieurs facteurs comme la redécouverte en 1417 du célèbre *De Rerum Natura* que Lucrèce publia à la fin du premier siècle avant J.-C., et dans lequel le poète latin donnait une vision enthousiaste de l'atomisme grec ou de l'invention du microscope par van Leeuwenhoek et l'espoir de « voir » les atomes.

A la suite de Gassendi (1592-1655) et Descartes (1596-1650), la chimie française, avec des gens comme Lémery (1645-1715), rivalise d'imagination pour expliquer par la forme des particules ultimes les propriétés macroscopiques des substances : « *Je ne crois pas que l'on me conteste que l'acide n'ait des pointes puisque toutes les expériences le montrent ; il ne faut que le goûter pour tomber dans ce sentiment car il fait des picotements sur la langue* » [10].

Cette chimie « *des charpentiers et des menuisiers* » selon l'expression d'Hélène Metzger [11] n'aurait qu'un intérêt anecdotique si, pour réfuter ce mécanisme trivial, Newton (1642-1727), en 1710 dans la 31^e question de *l'Optique*, n'avait proposé d'abandonner tout recours à la forme des particules « *rameuses et enchevêtrées* » et n'avait introduit l'idée d'une force de type gravitationnel entre les particules. C'est cette proposition qui va fonder ce qui va devenir le programme de la chimie au XVIII^e siècle : la mesure des affinités.

Les tables d'affinité : du qualitatif vers le quantitatif, le langage alchimique montre ses limites

En ce début du XVIII^e siècle, l'accumulation des travaux issus de la pratique alchimiste sur les réactions de déplacement des acides ou des métaux de leurs sels a conduit les chimistes à l'idée que certains éléments tendent systématiquement à s'apparier, jusqu'à se séparer d'un partenaire qui les attire moins dans une autre combinaison. Ces règles d'appariement paraissent aux chimistes, stables, précises et

compréhensibles. La première tâche qu'ils se donnent est de classer ces substances dans des tables d'affinité.

C'est ainsi qu'en 1718, Geoffroy (1672-1731) déduit de nombreuses expériences *La table des différents rapports observés entre différentes substances* [12]. Elle se présente sous la forme d'un tableau à 16 colonnes dans lesquelles les corps sont rangés par ordre décroissant de leur affinité pour celui qui est en tête de chaque colonne (*figure 6*).

Sur la table de Geoffroy, comme sur les autres tables d'affinité qui seront publiées au XVIII^e siècle, nous retrouvons les représentations symboliques utilisées par les alchimistes dans leur classification originelle des métaux : un cercle pour les métaux solaires colorés (or, cuivre, fer antimoine), un demi cercle pour les métaux lunaires argentés (argent, étain, plomb), la flèche, le dard, ou la croix distinguant ces métaux suivant le degré d'imperfection qui leur est attribué. Il est intéressant de remarquer que Geoffroy (comme plus tard Bergman ou Scheele) utilise aussi les symboles « antiques » utilisés par Aristote et Platon pour représenter les quatre éléments. Le succès de ces tables culmine avec celles qui furent établies par Bergman (1735-1784) en 1775 et qu'il tira de la comparaison des résultats d'analyses quantitatives sur 59 substances représentant un potentiel de 30 000 expériences distinctes. Durant tout le XVIII^e siècle, ces tables vont se multiplier. Toutes utilisent par nécessité le langage hérité des alchimistes mais, peu à peu, chaque auteur va modifier ces symboles en fonction de

choix personnels. De plus, cette confusion dans la représentation des substances s'étend au vocabulaire. Un même corps peut recevoir un nom différent suivant l'origine de sa préparation ou le nom de celui qui l'a découvert. B. Bensaude-Vincent [13] cite l'exemple du sulfate de potassium qui pouvait recevoir pas moins de neuf noms différents ! La nécessité d'une réforme de la nomenclature se fait chaque jour plus pressante.

L'idée de représenter une réaction chimique par un schéma fléché apparaît selon M. Goupil [14] pour la première fois vers 1756 dans les cours de chimie de Black et de Cullen [15]. Mais ce type de représentation, non publié à l'époque, ne sera pas repris. En 1775, Bergman, dans son *Traité des attractions électives* [16] se propose de faire apparaître les affinités respectives des corps. Il utilisera à cette occasion les symboles alchimistes modifiés pour représenter à l'aide de parenthèses, les transformations chimiques qu'il utilise pour mesurer les affinités (*figure 7*).

Depuis 1769, les chimistes à la suite de Bergman avaient pris l'habitude d'utiliser des termes génériques comme acide ou alcali pour faire référence à des similitudes dans les propriétés de certains corps. Au début des années 1780, lors de la réédition de *l'Encyclopédie* de d'Alembert et Diderot, Guyton de Morveau (1736-1816) est chargé par l'éditeur Joseph Panckouke de rédiger l'article *Chymie*. A cette occasion, il condamne les noms pittoresques hérités de l'alchimie, qui évoquent tantôt le lieu de la découverte,

TABLE DES DIFFERENTS RAPPORTS observés entre différentes substances.

Mém. de l'Acad. 1718. Pl. 8. pag. 212.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ☉ | ☽ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | SM | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ |
| ☉ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ |
| ☉ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ |
| ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ |
| | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ |
| | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ |
| | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ |
| | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ |
| | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ |
| | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♀ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ | ♂ | ♁ |

- ☉ Esprits acides .
- ☽ Acide du sel marin .
- ♂ Acide nitreux .
- ♀ Acide vitriolique .
- ♁ Sel alcali fixe .
- ♂ Sel alcali volatil .
- ♁ Terre absorbante .
- SM Substances métalliques
- ♂ Mercure .
- ♁ Règle d'Antimoine .
- ♂ Or .
- ♁ Argent .
- ♂ Cuivre .
- ♁ Fer .
- ♁ Plomb .
- ♂ Etain .
- ♁ Zinc .
- PC Pierre Calaminaire .
- ♁ Soufre minéral .
- ♁ Principe huileux ou soufre Principe
- ♁ Esprit de vinaigre .
- ♁ Eau .
- ♁ Sel .
- ♁ Esprit de vin et Esprits ardents .

Figure 6 - Table des différents rapports observés en chimie entre différentes substances de Geoffroy.

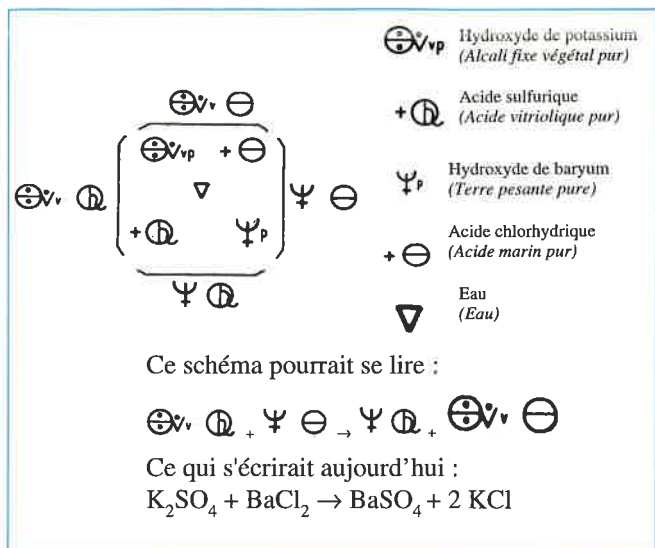


Figure 7 - Réaction entre le sulfate de potassium et le chlorure de baryum d'après Bergman, schéma n° 21 extrait de la planche II [16].

tantôt le nom de l'inventeur ou celui des divinités locales. Parmi les principes qui doivent guider toute nomenclature : « La dénomination d'un composé chimique n'est claire et exacte qu'autant qu'elle rappelle les parties composantes par des noms conformes à leur nature » [17]. Ainsi, les noms des corps qui se forment doivent être constitués à partir des noms des réactifs. Par exemple, le *muriate barotique* (notre chlorure de baryum) résulte de l'action de l'*acide muriatique* (notre acide chlorhydrique) sur la *barote* (notre hydroxyde de baryum). Dans son article sur l'affinité [18], Guyton de Morveau reprend le schéma de présentation de Bergman mais remplace les symboles par la nouvelle nomenclature qu'il tente de promouvoir (figure 8). Cette nomenclature constitue un progrès certain, mais fondée sur la théorie du phlogistique, elle se révélera incompatible avec la théorie de l'oxydation de Lavoisier.

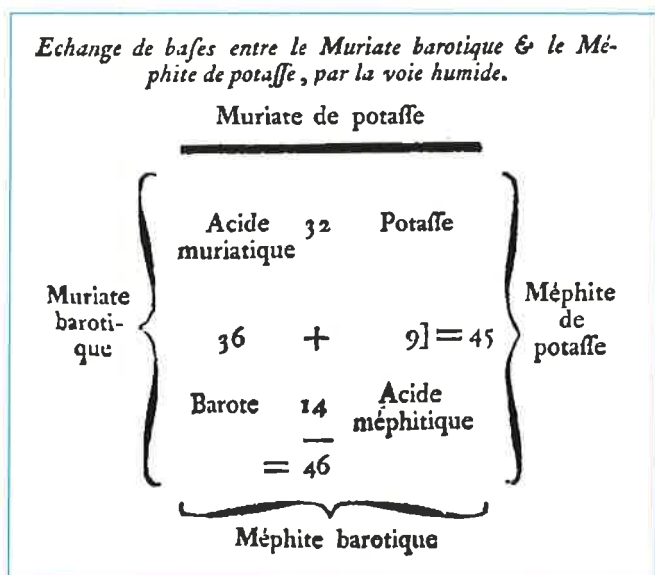
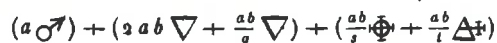


Figure 8 - Réaction entre le chlorure de baryum et le carbonate de potassium tirée de Guyton de Morveau [18].

La réforme du langage chimique : une révolution conceptuelle

En cette fin du XVIII^e siècle, la plus grande confusion règne dans une chimie qui se heurte aux obstacles dressés par l'héritage des siècles précédents : l'eau est toujours un élément, de même que le feu, le rôle de l'air dans les combustions est ignoré au profit du phlogistique, la nomenclature alchimiste, même modifiée par Bergman et Guyton n'est pas un outil de désignation et de classement des substances, et les symboles hérités de l'alchimie ne sont pas un instrument de communication didactique, alors que les échanges entre scientifiques se multiplient avec la nécessité de pouvoir parler de la même chose de la même façon. Le projet de Lavoisier (1743-1794) - remplacer la théorie du phlogistique par celle de l'oxydation -, le conduit très tôt à écrire des réactions chimiques et à les étudier d'un point de vue quantitatif. Mais lorsqu'il s'agit de représenter une réaction chimique avec des symboles, Lavoisier, comme les chimistes du XVIII^e siècle, ne dispose que des symboles hérités de l'alchimie et « améliorés » en fonction des besoins de chacun. Ainsi, dans un mémoire présenté à l'Académie en 1782, Lavoisier se propose de montrer que la quantité d'oxygène qui se fixe sur un métal comme le fer par dissolution de ce métal dans un acide est la même que celle qui se fixe sur le métal par calcination. Il commence par présenter les symboles qu'il va utiliser pour représenter cette réaction chimique (tableau 1). Il est intéressant de noter qu'à côté de symboles alchimiques repris tels quels comme l'eau, l'air nitreux ou l'acide nitreux, Lavoisier « invente » sur le même modèle un symbole pour le principe oxygène, principe central de sa théorie de l'oxydation autour de laquelle il veut réorganiser la chimie. Pour représenter la formule exprimant la dissolution du fer dans l'acide nitreux, il écrit d'abord (σ) ($\nabla e+$), puis il la modifie pour faire apparaître la composition de l'acide nitreux (σ) ($\nabla \Phi \Delta^+$). Enfin, il introduit des coefficients pour tenir compte des proportions dans lesquelles ces différents réactifs se combinent :



Pour une quantité a de fer, il faut une quantité ab d'acide (si b est la relation entre le fer et l'acide), une portion ab/q d'eau dans cet acide, une portion ab/s de principe oxygène, une portion ab/t d'air nitreux.

Tableau 1 - Symboles utilisés par Lavoisier dans un mémoire de 1782 [19].

| | |
|--|------------|
| Soit une substance métallique quelconque | S. M. |
| Un acide quelconque..... | ∇ |
| L'eau..... | ∇ |
| Le principe oxygène..... | Φ |
| L'air nitreux..... | Δ^+ |
| L'acide nitreux..... | $e+$ |

Mais, outre leur difficulté d'utilisation, ces symboles restent des symboles macroscopiques (l'eau, l'acide nitreux), c'est-à-dire qu'ils représentent non pas des particules mais un élément défini comme le dernier terme de l'analyse, c'est-à-dire confondu avec le corps simple. Ils ne pouvaient donc pas traduire la réorganisation des particules au niveau microscopique, réorganisation dont la prise en compte est

indispensable pour représenter et expliquer une transformation chimique. De toute façon, Lavoisier n'apportait pas à cette écriture avec des symboles une très grande importance. Comme il le soulignait, ce qu'il appelait ces « espèces de formules » étaient avant tout « de simples annotations destinées à soulager les opérations de l'esprit » [19].

Pour mener à bien son projet, Lavoisier commence par affirmer sa conviction sur la fonction de structuration du langage. En 1787, se référant explicitement à la *Logique* de Condillac parue en 1780, il écrit dans son *Traité de chimie* : « Nous aurons trois choses à considérer dans toute science physique. La série des faits qui constitue la science ; les idées qui rappellent les faits ; les mots qui les expriment. Le mot doit faire naître l'idée ; l'idée doit peindre le fait : ce sont trois empreintes d'un même cachet... La perfection de la nomenclature en chimie consiste à rendre les idées et les faits dans leur exacte vérité » [20]. Seul le langage peut structurer et organiser l'information acquise par les sens. Si le langage est l'instrument du savoir, refaire la langue, c'est refaire la science.

Pour refaire cette science, Lavoisier se dote également d'outils méthodologiques rigoureux. Tout d'abord, il affirme que « Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération, que la qualité et la quantité des principes sont les mêmes, qu'il n'y a que des changements, des modifications. C'est sur ce principe qu'est fondé tout l'art de faire des expériences en chimie » [20].

A partir de là, « On est obligé de supposer dans toute transformation chimique une véritable égalité ou équation entre les principes des corps que l'on examine et ceux que l'on retire par l'analyse. Ainsi puisque le moût de raisin donne du gaz acide carbonique et de l'alcool, je puis dire : moût de raisin = acide carbonique + alcool » [20].

Cette « conservation des principes » étant affirmée, Lavoisier institue l'abandon définitif des éléments principes de l'école aristotélicienne et leur substitution par l'élément corps simple : « nous nous contenterons ici de regarder comme simples toutes les substances que nous ne pouvons pas décomposer, tout ce que nous obtenons en dernier terme de l'analyse chimique ». S'appuyant sur cette nouvelle définition de l'élément, il montre par des expériences célèbres que l'eau et l'air ne sont plus des éléments et que la transmutation entre ces éléments, malgré les « preuves expérimentales » de Van Helmont ou de Boyle est impossible. Si ces affirmations peuvent paraître aujourd'hui relever de l'évidence, elles provoquent alors stupeur et incrédulité. Rappelons ici la réaction de Guyton de Morveau s'exclamant en 1789 : « L'eau est un composé ! il est difficile de se défendre d'une impression de surprise la première fois qu'on entend une proposition aussi contraire à la tradition de tous les siècles... ».

Cet abandon de l'élément principe et sa substitution par l'élément corps simple porte bien sûr en lui le germe de la confusion corps simple/élément, confusion qui va empoisonner la chimie pendant un siècle. Mais dans l'immédiat, cette nouvelle définition, s'appuyant sur la théorie de l'oxydation

qui remplace la théorie du phlogistique, permet l'élaboration d'une nouvelle nomenclature dans laquelle l'oxygène joue un rôle central. Ainsi, lorsque le corps contient de l'oxygène, la terminaison indique le degré d'oxygénation (la terminaison en *ique* correspondant à un degré d'oxydation supérieur à la terminaison en *eux*). Par exemple, l'*huile de vitriol* devient l'*acide sulfurique* ou *sulfureux* suivant la quantité d'oxygène unie à une même quantité de soufre, et ses sels des *sulfates* ou des *sulfites* au lieu de *vitriols*. La *fleur de zinc* devient l'*oxyde de zinc* ; l'*esprit de vénus* devient l'*acide acétique* ; les *cristaux de lune* deviennent le *chlorure d'argent*.

Lavoisier était conscient de l'inadéquation des symboles anciens avec sa nouvelle chimie et, en 1787, annexé à la première édition de sa *Nouvelle Nomenclature*, il présente favorablement à l'académie un rapport rédigé par Hassenfratz et Adet [21] sur les *Nouveaux caractères chimiques* (figure 9).

Un symbole graphique est affecté à chaque famille de corps simple : un trait pour les substances qui paraissent entrer dans le plus grand nombre de corps (vertical pour le *calorique*, horizontal pour l'oxygène, oblique pour l'azote), un demi-cercle pour les substances inflammables, un triangle pour les terres alcalines, un cercle pour les métaux avec leur initiale inscrite à l'intérieur (c'est la première fois que l'initiale du métal est utilisée pour le symbole de ce métal). La combinaison de ces différents signes permettait de faire apparaître la nature des éléments qui interviennent dans les corps composés. Un autre avantage, souligné par Persoz [22] qui regrettera leur disparition, était que la position et la longueur de la barre verticale associée à la quantité de *calorique* présent dans le corps précisait son état physique. Mais ces symboles, s'ils étaient conformes à la nouvelle théorie chimique de l'oxydation ne permettaient pas plus que ceux de Bergman de traduire les rapports quantitatifs de combinaison entre les éléments. Ces symboles ne seront d'ailleurs jamais utilisés (sauf peut-être par Guyton dans ses cours de chimie). Quoi qu'il en soit, ils disparaîtront purement et simplement de la nouvelle nomenclature dès sa deuxième édition. Lavoisier, comme il l'avait déclaré dans son mémoire de 1782, n'accordait pas à l'utilisation des symboles la même importance qu'à celle de la nouvelle nomenclature.

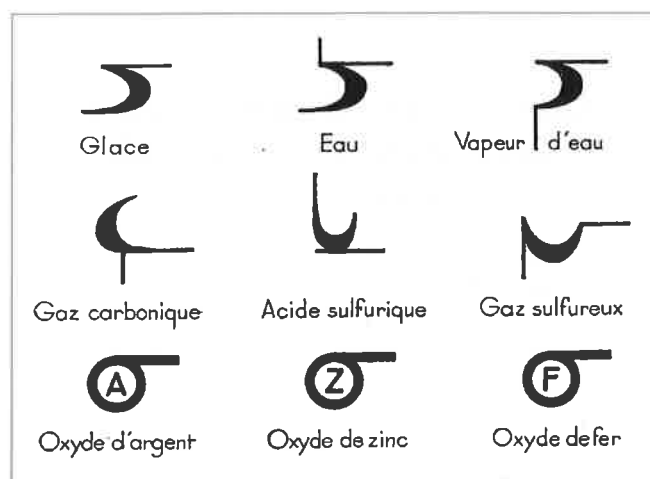


Figure 9 - Symboles proposés par Hassenfratz et Adet [21].

De l'échec de la mesure de l'affinité à la notion de poids équivalent

La bataille de Lavoisier contre la théorie du phlogistique et sa lutte pour imposer la nouvelle nomenclature ne doivent pas occulter la poursuite des travaux sur la mesure de l'affinité. Comme l'a montré Michèle Goupil dans sa thèse [14], ce programme échouera. Vouloir mesurer l'affinité par la mesure des masses combinées conduira à l'erreur de Berthollet. C'est la valence, et non l'affinité, qui définit les proportions de la combinaison. Mais l'accumulation de ces travaux fait apparaître que les échanges et les combinaisons se font dans des proportions mesurables et reproductibles. A la suite des travaux de Wenzel (1740-1793) et Richter (1762-1807), les chimistes acquièrent la conviction qu'il est possible d'attribuer à chaque élément un coefficient tel que dans tout composé, le rapport des poids des éléments combinés soit égal au rapport de leurs coefficients ou à un multiple simple de ce rapport. C'est ainsi que Richter forge le mot et le concept de *stœchiométrie* avec sa fameuse loi dite des *nombre proportionnels* : les quantités de deux corps A et B qui se combinent à un troisième corps C sont dans un rapport simple avec les quantités de A et B qui se combinent entre elles.

Sur ce principe, Wollaston (1766-1828) propose une table de nombres équivalents dans laquelle il fait correspondre à chaque élément un nombre représentant le rapport pondéral de combinaison de cet élément avec l'oxygène auquel il attribue arbitrairement la valeur 10. Berzelius (1779-1848), quelques années plus tard, en Lavoisien convaincu, se référera aussi à l'oxygène et prendra O = 100 comme référence, d'autres proposeront de prendre l'hydrogène avec H = 1. Quoi qu'il en soit, ce système des équivalents permet à la formule de faire apparaître non seulement les éléments constitutifs de la substance, mais aussi la proportion en masse de ces éléments.

Par exemple, l'analyse de l'eau montre que la masse d'oxygène y est 8 fois celle de l'hydrogène. Si on prend l'eau comme corps de référence et le poids de l'hydrogène comme poids de référence, on peut écrire H = 1 et O = 8 et la formule de l'eau est HO.

Mais attention, il faut se souvenir que ici H et O ne représentent pas des particules mais des poids équivalents. Cette formule n'a pour le moment aucune signification microscopique, mais uniquement une signification macroscopique.

L'avancée épistémologique de Dalton : une connexion entre le corps simple et la structure de la matière

Cette signification microscopique va venir des propositions de Dalton en 1808 dans son *New system of chemical philosophy* [23]. Il est le premier à faire un lien entre le macroscopique accessible à la mesure, à l'expérience et le microscopique imaginé. Dalton (1766-1844) fait l'hypothèse que cette fixité des proportions en masse est due à l'existence de particules qu'il appelle atomes et qui sont caractéristiques pour chaque élément. Pour lui, à chaque corps simple est associée une particule et à chaque particule un

symbole et un poids atomique. Les symboles associés à ces particules sont arbitraires, même si comme pour les symboles des oxydes métalliques présentés par Lavoisier, l'initiale de l'élément correspondant apparaît pour la première fois mais sans que son usage soit systématique (figure 10).

| ELEMENTS | | | | | | | |
|----------|----|----|----|----|----|----|----|
| Simple | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 17 | 18 | 19 | 20 | | | | |

| | | |
|--------------|---------------|-------------|
| 1. Hydrogène | 8. Lithium | 15. Cuivre |
| 2. Azote | 9. Sodium | 16. Plomb |
| 3. Carbone | 10. Potassium | 17. Argent |
| 4. Oxygène | 11. Strontium | 18. Platine |
| 5. Phosphore | 12. Baryum | 19. Or |
| 6. Soufre | 13. Fer | 20. Mercure |
| 7. Magnésium | 14. Zinc | |

Figure 10 - Symboles de Dalton [23].

Associer à une particule une grandeur mesurable change le statut épistémologique de celle-ci. En passant du poids équivalent, concept purement empirique, à celui de poids atomique, Dalton fait une hypothèse au niveau microscopique sur la façon dont les particules de ce niveau s'associent dans la réaction chimique entre un corps A et un corps B. La règle qu'il se donne est la règle de simplicité. Lorsqu'un seul composé entre A et B est connu, Dalton propose de le considérer comme binaire, c'est-à-dire formé d'un seul atome de A et d'un seul atome de B, s'il y a deux composés, l'un d'eux est binaire et l'autre ternaire (un atome de A et deux atomes de B ou le contraire), et ainsi de suite. C'est ainsi qu'il est conduit à proposer HO pour l'eau ou NH pour l'ammoniac.

Ces symboles constituent un progrès pour écrire les formules car, associés à la notion nouvelle de poids atomique, beaucoup plus performante que celle de poids équivalent, il va être possible de concevoir une formule représentative du corps qui indique non seulement la nature des éléments qui le composent, la proportion en masse de ces éléments, mais aussi le nombre de fois que la quantité élémentaire de matière, le poids atomique de chaque élément, intervient (figure 11).

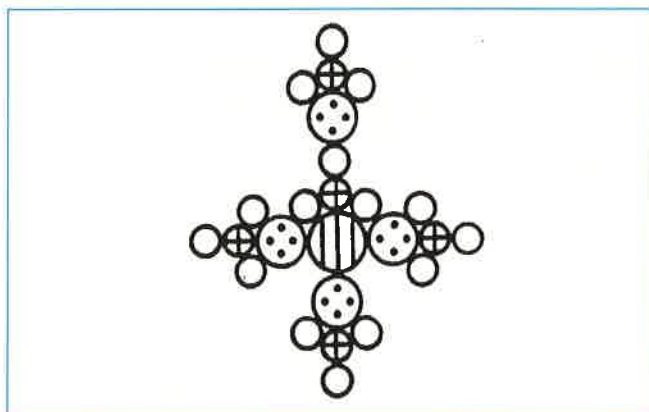


Figure 11 - Formule de l'alun écrite avec les symboles proposés par Dalton.

Le modèle de Dalton à l'épreuve des lois volumiques de Gay Lussac

Le problème posé par l'hypothèse de Dalton est que les chimistes ignorent le nombre de particules ultimes pour une masse donnée d'un corps simple. Malgré cela, l'accueil des chimistes est favorable aux idées de Dalton car tout en établissant pour la première fois un lien quantitatif entre les niveaux macroscopique et microscopique, elles donnent du sens et elles justifient la loi empirique des proportions multiples de Richter.

En 1809, Gay-Lussac (1778-1850) publie ses travaux sur les combinaisons gazeuses et montre que lorsque des substances gazeuses réagissent entre elles, les volumes gazeux sont dans des rapports simples. Dans son mémoire, il fait un rapprochement entre ses travaux et ceux de Dalton : « *D'après l'idée ingénieuse de M. Dalton que les combinaisons se font d'atome à atome, les divers composés que deux corps peuvent former seraient produits par la réunion d'une molécule de l'un avec une molécule de l'autre ou avec deux ou avec un plus grand nombre (...) Les résultats nombreux que j'ai fait connaître dans ce Mémoire sont aussi très favorables à cette théorie* » [24].

D'après Dalton, l'atome d'un corps s'unit à 1, 2, 3, 4... atomes d'un autre, d'après Gay-Lussac, un volume d'un gaz s'unit à 1, 2, 3 volumes d'un autre. Ces résultats sont compatibles si on admet que le nombre de particules dans un volume donné de gaz ne peut pas varier d'un gaz à l'autre et doit donc être indépendant de la nature du gaz. Dalton est d'abord favorable à cette idée mais revient ensuite sur sa position : « *J'avais accueilli cette hypothèse avec faveur mais j'ai dû l'abandonner l'ayant reconnue intenable* ».

En voici la raison : les travaux de Gay-Lussac montrent que la formation de l'oxyde d'azote NO se fait toujours selon le bilan : 1 vol. azote + 1 vol. oxygène → 2 vol. d'oxyde d'azote.

Dalton interprète la formation de cet oxyde en écrivant :

1 atome d'azote + 1 atome d'oxygène → 1 atome d'oxyde d'azote.

Si Dalton admettait l'hypothèse selon laquelle des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de particules, il devrait écrire pour justifier le doublement de volume observé par Gay-Lussac :

1 atome d'azote + 1 atome d'oxygène → 2 atomes d'oxyde d'azote.

Cette conservation du volume conduirait à admettre que l'atome d'azote ou l'atome d'oxygène puisse se partager pour fournir deux atomes d'oxyde d'azote alors que l'atome est par nature insécable ! Pour Dalton, qui ne concevait pas de distinction atome/molécule, c'était effectivement inadmissible. Dans ces conditions : « *Il est évident que le nombre des dernières particules dans un poids ou un volume donné de gaz n'est pas le même que dans un autre : car, si des mesures égales de gaz azote ou oxygène étaient réunies et pouvaient s'unir chimiquement d'une façon instantanée, il se ferait environ deux mesures de gaz nitreux, ayant le même poids que les deux mesures originales, mais le nombre des particules ultimes pourrait au plus être la moitié de ce qu'il était avant l'union* » [23].

Cette contradiction entre la situation physique réellement observée et celle produite par le fonctionnement du modèle déchaînera les sarcasmes des anti-atomistes sur la pseudo insécabilité des atomes et instituera une méfiance vis-à-vis de la théorie atomique naissante.

Pourtant, dès 1811, des propositions sont faites pour concilier la théorie atomique de Dalton et les résultats expérimentaux de Gay-Lussac.

Des hypothèses pour concilier Dalton et Gay-Lussac

En 1811, le physicien A. Avogadro (1776-1856), frappé par l'incompatibilité qui existe entre les résultats des expériences de Gay-Lussac et l'hypothèse de Dalton, propose deux hypothèses pour concilier Dalton et Gay-Lussac.

Une **première hypothèse** concerne le nombre des particules dans un gaz.

Pour Avogadro, il doit y avoir un rapport entre le volume d'un gaz et le nombre de particules dans ce gaz : « *Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes...* » [25].

Une **deuxième hypothèse** sur la nature des particules est « *de supposer que les molécules constituantes d'un gaz simple quelconque, c'est à dire celles qui s'y tiennent à une distance telle à ne pouvoir exercer leur action mutuelle, ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction, et que, lorsque des molécules d'une autre substance doivent se joindre à celles-là pour former des molécules composées, la molécule intégrante qui devrait en résulter se partage en deux ou plusieurs parties ou molécules intégrantes composées de la moitié, du quart, etc. du nombre de molécules constituantes de l'autre substance* » [25].

C'est cette distinction molécule constituante/molécule intégrante qui va être la plus difficile à admettre par les chimistes. Comme le souligne le chimiste Kirmann, « *On a mis longtemps à se convaincre qu'un corps simple est formé de molécules, telles Cl₂, elles mêmes résolubles en deux atomes* » [26].

Parallèlement à ce débat théorique, Berzelius propose de nouveaux symboles et lance un nouveau chantier : déterminer les poids atomiques

Les symboles de Bergman, puis ceux de Lavoisier, ne convenaient pas car c'étaient des symboles macroscopiques concernant aussi bien un corps simple qu'un corps composé. Ceux de Dalton constituent un progrès de ce point de vue car ils sont spécifiques de l'élément corps simple et permettent de construire des formules permettant de faire apparaître le nombre de particules qui s'associent. Mais ils sont peu pratiques.

C'est Berzelius qui dès 1813 propose de remplacer dans la représentation des éléments, les symboles graphiques de Dalton par des lettres [27]. Le point placé au-dessus indique l'atome d'oxygène, la lettre barrée, un doublement de la particule correspondante (tableau II).

Tableau II - Symboles proposés par Berzelius [27].

| Noms des substances | Formules | « Poids de l'atome » ⁽²³⁾ | |
|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|-------|
| | | O = 100 | H = 1 |
| Hydrogène | H | 6,2398 | 0,50 |
| | \overline{H} | 12,4795 | 1,00 |
| Carbone | C | 76,44 | 6,13 |
| Eau..... | $\overset{\cdot}{H}$ | 112,48 | 9,01 |
| Ac. Sufurique ⁽²⁴⁾ | $\overset{\cdot}{S}$ | 501,16 | 40,16 |
| Soude ⁽²⁵⁾ | Na | 390,90 | 31,32 |
| Chlor. sodique ⁽²⁶⁾ | \overline{NaCl} | 733,55 | 58,78 |
| Alcool..... | $\overline{CH^2O}$ | 290,31 | 23,26 |

Pour déterminer les formules, Berzelius remplace l'hypothèse de simplicité faite par Dalton (les composés sont binaires par défaut) par une hypothèse s'appuyant sur la combinaison des corps élémentaires avec l'oxygène : « Si pour un même poids de ce corps élémentaire les quantités d'oxygène sont comme 1, 2, et 3, on peut admettre en toute sûreté que les degrés d'oxydation renferment 1, 2, 3 atomes d'oxygène » [28].

Une conséquence immédiate de ses travaux est la correction d'un certain nombre de formules proposées par Dalton (HO par H₂O pour l'eau, NH par NH₃ pour le gaz ammoniac).

A partir de maintenant, l'écriture symbolique de la transformation chimique va être possible.

Un des premiers à utiliser ces nouveaux symboles sera Thénard [29] (1777-1857) auquel nous empruntons l'exemple de l'action de l'acide sulfurique sur un métal montré sur la figure 12.

| | | | |
|--|-----------------------|---------------------------|--------|
| Proportions réagissantes. | | Proportions produites. | |
| 2 d'a. sulfureux = | { 2 d'ac. réel 1002,2 | 1 d'acide sulfurique..... | 401,1 |
| 2 d'eau..... | 224,8 | 1 d'acide réel.. | 501,1 |
| 1 de mercure..... | 2531,6 | 1 de protoxide | 2631,6 |
| | | de mercure. | 224,8 |
| | 3;58,6 | 2 d'eau..... | 224,8 |
| | | | 3;58,6 |
| En atomes | | | |
| $(\overset{\cdot}{S} + 2\overset{\cdot}{H}H) + Hg = \overset{\cdot}{S} + 2\overset{\cdot}{H}H + \overset{\cdot}{H}g\overset{\cdot}{S}$. | | | |

Figure 12 - Action de l'acide sulfurique d'après Thénard [29].

Dans l'édition suivante de son *Traité de chimie* (1836), Thénard remplacera le point représentant l'oxygène par le symbole O (figure 13).

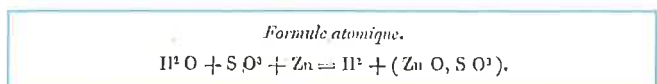


Figure 13 - Représentation de l'oxygène par le symbole O d'après Thénard (1836).

Cette représentation est très proche de la nôtre mais, d'un point de vue épistémologique, les choses sont bien différentes et très loin d'être aussi claires que ce que cette écriture pourrait le laisser supposer. D'ailleurs, l'écriture systématique des réactions chimiques, en ce début de XIX^e siècle, ne s'est pas encore généralisée. Par exemple, dans ses cours de chimie, il semble bien que Gay Lussac [30] n'ait pas utilisé l'écriture des réactions, pas plus que Berzelius dans son *Essai sur les proportions chimiques*.

Dans ce dernier ouvrage, Berzelius apporte une contribution qui mérite d'être soulignée à ce qu'il appelait la *nomenclature antiphlogistique* de Lavoisier, qu'il s'agisse des corps simples ou composés, afin de tenir compte des derniers développements de la science chimique.

Du flou dans les concepts

L'écriture ci-dessus ne doit pas faire illusion, une grande confusion règne en chimie dans cette première moitié du XIX^e siècle.

Au **niveau macroscopique**, Boyle puis Lavoisier ont fait évoluer l'élément de la notion d'élément principe vers celle d'élément considéré comme dernier terme de l'analyse. C'est une définition plus opérationnelle mais elle entraîne une confusion avec le corps simple.

Au **niveau microscopique**, si les chimistes sont globalement d'accord sur l'existence de corpuscules de matière, ils sont divisés sur la façon d'imaginer ces particules et leurs interactions. Le statut du concept d'atome tel qu'il est utilisé par Thénard n'est pas nécessairement celui d'une particule microscopique. Par exemple, Thénard précise bien qu'il s'agit ici d'un *atome chimique*. Pour lui, comme pour la majorité des chimistes du XIX^e siècle, l'atome chimique c'est l'unité, la plus petite quantité de matière d'un élément qui entre en combinaison. Mais il se refuse à faire une hypothèse sur l'existence effective d'une particule correspondant à cette unité de matière. Quant à distinguer l'atome de la molécule, cela paraît inconcevable à la plupart des chimistes obnubilés par le caractère indécomposable associé depuis les origines à l'atome, particule ultime de la matière.

Une autre source de confusion apparaît dans l'écriture de la réaction chimique telle que Thénard la présente : le sel (sulfate du métal) est supposé résulter de l'agglutination de l'oxyde et de ce que les chimistes de l'époque appelaient l'acide sulfurique SO₃.

Le refus de la théorie atomique

Tant qu'il s'agit de lois empiriques (loi des proportions définies, loi des proportions multiples, détermination des poids équivalents), il n'y a aucune hypothèse à faire. Mais lorsqu'il s'agit de passer de l'équivalent au poids atomique, il faut faire des hypothèses sur l'existence des atomes et sur la nature des particules. Or, la majorité des chimistes français, entièrement acquis à la philosophie positiviste d'Auguste Comte, exige de s'en tenir strictement aux faits. L'atome existe, mais comme il est inaccessible à l'expérience, le chimiste doit refuser de s'en servir pour expliquer le visible macroscopique. C'est une prise de position épisté-

mologique qui exclut la modélisation comme activité purement spéculative. De ce fait, dès les premiers écarts entre prédictions de la théorie atomique et résultats expérimentaux, le rejet de cette dernière devient violent, tout particulièrement dans la chimie française du XIX^e siècle.

Le cas d'un chimiste comme Dumas (1800-1884) est bien représentatif de ce courant de pensée. Initialement plutôt favorable à l'hypothèse des atomes, il deviendra un de ses plus ardents pourfendeurs à la suite des divergences entre les prédictions basées sur la théorie atomique et les résultats de ses expériences sur la détermination des densités de vapeurs métalliques.

Lors d'une mémorable leçon, en juin 1836, il se chargera de prononcer ce qui peut être considéré comme un véritable vœu de chasteté épistémologique : « *Que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permis dans la région des atomes ? Rien, rien de nécessaire du moins. Ce qui nous reste, c'est la conviction que la chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres. (...) Si j'en étais le maître j'effacerais le mot atome de la Science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience, et jamais en Chimie, nous ne devons aller plus loin que l'expérience* » [31].

Ce rejet catégorique de l'usage de l'hypothèse atomique est d'autant plus spectaculaire que des chimistes avaient proposé des solutions pour concilier résultats expérimentaux et théorie atomique.

Des hypothèses pour clarifier les concepts

En 1833, le français Gaudin (1804-1880) publie un mémoire dans lequel il insiste d'une façon absolument catégorique, sur la nécessité de donner deux noms distincts aux molécules et aux fractions de molécules : « *Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots atome et molécule, et cela avec d'autant plus de raison, que si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction... Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera un groupe isolé d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque... Afin d'écarter les périphrases, (...) nous ferons suivre le substantif molécule de l'adjectif monoatomique, biatomique, triatomique, etc.* » [32] (figure 14).

Cette distinction lui permet d'expliquer les réactions chimiques entre gaz, en utilisant les symboles de Dalton pour représenter les réarrangements au niveau microscopique. Analysant les résultats expérimentaux obtenus par Berzelius et par Dumas, et s'appuyant sur la distinction qu'il vient de faire entre atome et molécule, il arrive par des considérations élémentaires à déterminer le nombre d'atomes qui entrent dans la composition des molécules des corps simples et composés. Il résout notamment le délicat problème de la constitution des molécules dans les vapeurs métalliques à l'origine du rejet par Dumas de la théorie atomique.

Ce résultat, s'il avait été pris en compte, aurait dû mettre d'accord Dumas et Berzelius, mais il n'en fut rien et, malgré

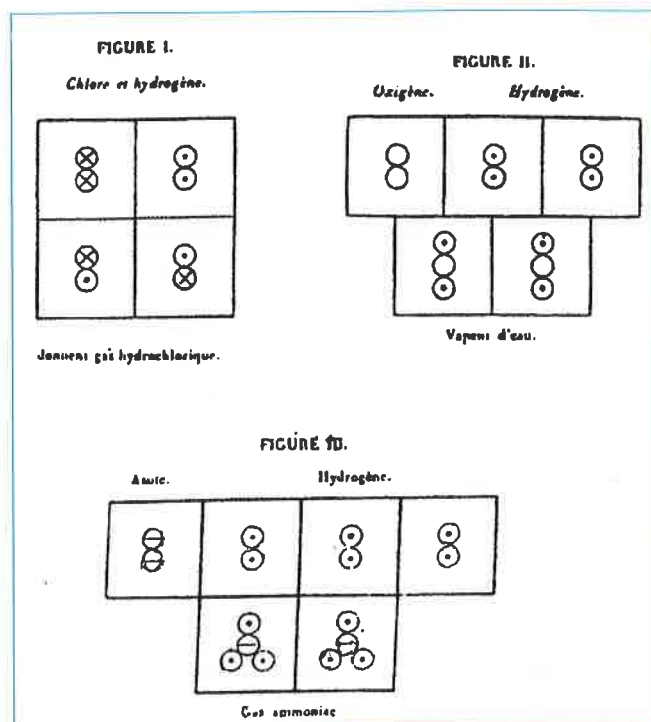


Figure 14 - Interprétation par Gaudin de réactions entre gaz [32].

la richesse de ces travaux, non seulement les vues qui y sont exposées n'auront aucun écho dans la communauté des chimistes, mais les chimistes les plus éminents, et les plus puissants (Dumas, Sainte-Claire-Deville, Berthelot...) refuseront toute utilisation de la théorie atomique.

L'équivalentisme triomphant

Après le rejet de la théorie atomique par Dumas, rejet que Pétreil qualifiera de « *catastrophe épistémologique* » [33], commencent les beaux jours de l'équivalentisme. Dans l'expression *poinds atomique*, les chimistes éliminent le *atomique* hypothétique pour le remplacer par un mot épistémologiquement plus neutre comme *équivalent*. La plupart des chimistes rejettent l'hypothèse atomique et les formules atomiques et adoptent le nouveau système d'équivalents mis au point par Gmelin (1788-1853) en prenant pour base $O = 100$. Quand plusieurs combinaisons existent entre les mêmes éléments, Gmelin adopte (lui aussi !) une règle de simplicité. La notation atomique pour les formules (H_2O pour l'eau ou H_2 pour l'hydrogène) avait pourtant commencée à être adoptée par Thénard, Dumas, Berzelius et d'autres comme Orfila [34] (figure 15).

du même acide. H^2O représente un atome d'eau ; $24H^2O$ indiquent vingt-quatre atomes du même corps. On renferme entre deux parenthèses les signes qui sont multipliés par cette espèce de coefficient, lorsqu'ils sont suivis d'autres signes qui lui sont étrangers : ainsi représentons l'alun cristallisé par

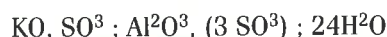
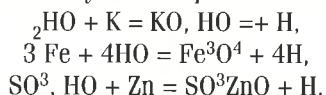


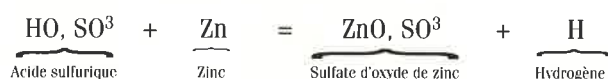
Figure 15 - Notation atomique adoptée par Orfila [34].

Mais à la suite de la condamnation de Dumas, dans la plupart des ouvrages de chimie de la deuxième moitié du XIX^e siècle, on revient à HO pour l'eau et H pour l'hydrogène. L'action de l'acide sulfurique sur le métal s'écrit maintenant en notation équivalente dans les ouvrages de Cahours [35], de Malaguti [36] et du célèbre chimiste Regnault [37] (figure 16).

a) Un kilogramme de zinc, traité par l'acide sulfurique étendu, fournit 338 litres de gaz hydrogène à la température de 0 degré, et sous la pression de 0^m,760. Les réactions qui précèdent peuvent facilement s'expliquer au moyen des équations suivantes :



b) On substitue quelquefois au zinc, dans le dernier procédé, un métal moins coûteux, de la limaille de fer par exemple...



c) La formule que nous donnons à l'acide sulfurique est SO³ ; celle de l'eau est HO ; la réaction peut donc être exprimée par l'équivalence suivante :

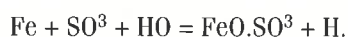


Figure 16 - Action de l'acide sur le métal, en notation équivalente, dans les ouvrages de : a) Cahours [35] ; b) Malaguti [36] ; c) Regnault [37].

Il faut remarquer que cette écriture de la réaction entre l'acide sulfurique et le zinc supposait une association sous forme de juxtaposition entre l'oxyde et l'acide sulfurique. Il n'y avait pas réorganisation au niveau microscopique mais simple agglutination. Là encore pourtant, des chimistes comme Davy avaient vu juste et proposaient d'écrire l'acide sulfurique non pas SO₃ mais H₂SO₄. Et c'est encore dans une de ses célèbres *Leçons de philosophie chimique*, la neuvième, que Dumas [38] en 1836 avait refusé ce type d'écriture. Dumas commence par présenter l'aspect séduisant de la proposition de Davy « On ne peut pas prouver que SO₃ soit un acide... suivant Davy il s'agit d'un hydracide... et la formule sera SO₄ + H₂ ». Mais ensuite, il souligne comment cette façon de voir suppose l'existence de corps nombreux qui n'ont jamais pu être isolés : « Il faudrait admettre une multitude d'êtres que nous n'avons jamais vus et que nous devons désespérer de voir, des acides per-sulfurique, per-azotique... ». Pour Dumas, positiviste convaincu, c'est là quelque chose d'inacceptable : « Plus cette théorie nécessite d'êtres imaginaires, plus on doit se montrer difficile... c'est retomber dans l'inconvénient du phlogistique et ici ce ne serait pas seulement un phlogistique, ce serait une nuée de phlogistique ».

Parallèlement à cette controverse qui prit parfois un tour extrêmement violent, les chimistes continuent leurs travaux sur la détermination de plus en plus précise des poids équivalents (c'est-à-dire des rapports des masses dans lesquels les différents éléments se combinent) et complètent leur arsenal conceptuel avec de nouvelles propositions comme la

théorie de la substitution de Laurent (1854), la théorie des types de Gerhardt (1853) ou la théorie de la valence de Kékulé (1858-1864).

La nécessité de remettre de l'ordre dans les concepts devient progressivement plus pressante. Un chimiste italien, Cannizzaro (1826-1910) [39], propose une synthèse des travaux de Gaudin, d'Avogadro et de Gerhardt. Dans son cours de chimie publié à Gènes en 1858, les formules font référence à la notation atomique et sont très proches des formules utilisées aujourd'hui (figure 17).

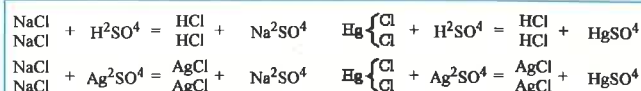


Figure 17 - Double décomposition de l'acide sulfurique hydraté, H₂SO₄, suivant Cannizzaro [39].

En 1860, à son initiative, a lieu le premier Congrès international de chimie à Karlsruhe. Ce congrès constitue une étape importante en ce qui concerne la représentation de la réaction chimique avec la notation atomique. Pour la jeune génération, les idées exprimées sont une révélation : âgé de 26 ans, Mendeleev (1834-1907) est là, Lothar Meyer (1830-1895) aussi. Ce dernier écrira plus tard : « les écailles me tombèrent des yeux » [40].

Mais ce qui manque toujours, c'est la distinction nette entre le corps simple et l'élément d'une part, la distinction entre atome et molécule d'autre part, ainsi que la mise en réseau de ces quatre concepts. Ce travail sera l'œuvre de Mendeleev.

Le coup de force épistémologique de Mendeleev. Mendeleev conduit sa clarification conceptuelle en trois étapes

Distinguer au niveau macroscopique le corps et la substance

Mendeleev déplore que le langage habituel des chimistes ne permette pas cette distinction et entretienne la confusion : « Il est évident que l'eau ne contient ni de l'oxygène gazeux, ni de l'oxygène à l'état d'ozone ; elle contient une substance capable de former et l'oxygène, et l'ozone et l'eau » [41].

Le concept de corps renvoie à la phénoménologie macroscopique, à la perception immédiate, tandis que celui de substance renvoie à la permanence intrinsèque des propriétés, à travers les transformations de la matière. Cette distinction entre substance et corps est fondamentale, et Bachelard ne s'y trompe pas quand il écrit : « Il apparaît donc bien derrière le phénomène chimique de premier examen un plan nouveau de l'être, véritable noumène chimique, que nous ne touchons jamais par l'expérience mais qui nous est indispensable pour comprendre l'expérience » [42].

C'est le concept d'élément, tel que Mendeleev se propose de le redéfinir, qui va permettre de caractériser ce noumène chimique.

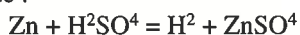
Distinguer au niveau microscopique l'atome et la molécule

Mendeleev, s'appuyant sur les travaux du congrès de Karlsruhe, poursuit son travail de clarification conceptuelle : « On appelle **molécule**, la quantité de substance qui entre en réaction chimique avec d'autres molécules et qui **occupe**, à l'état de vapeur, le même volume que deux parties en poids d'hydrogène... [tandis que] **les atomes** sont les plus petites quantités, ou les masses chimiques indivisibles des éléments, qui forment les molécules des corps simples et composés » [43].

Relier dans un réseau macroscopique/microscopique les concepts de corps simple, élément, molécule et atome

« Un **corps simple** est quelque chose de matériel, doué de propriétés physiques et capable de réactions chimiques. A l'expression de corps simple correspond l'idée de molécules (...). Il faut réserver le nom d'**éléments** pour caractériser les particules matérielles qui forment les corps simples et composés, et qui déterminent la manière dont ils se comportent au point de vue physique et chimique. Le mot **élément** appelle l'idée d'**atome** » [44].

Ces propositions donnent une cohérence nouvelle à la théorie atomique et, à partir de Mendeleev, les nouvelles générations de chimistes vont l'utiliser. Mendeleev, dans ses *Principes de chimie*, reprend l'écriture de Cannizzaro pour l'acide sulfurique :



En 1885, Wurtz (1817-1884) utilise une notation semblable à celle d'aujourd'hui [45] (figure 18).

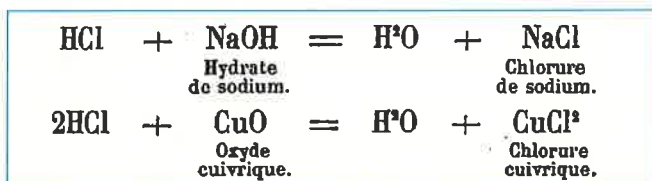
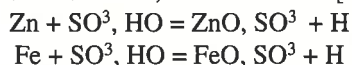


Figure 18 - Notation utilisée par Wurtz [45].

Mais l'écriture équivalentiste continuera d'être utilisée jusqu'à la fin du XIX^e siècle. Ce sera même la plus fréquemment enseignée dans l'enseignement secondaire en France comme en témoigne un des ouvrages les plus répandus dans l'enseignement de la chimie, celui de Troost [46] :



Conclusion

Un peu plus de deux millénaires, tel est le temps pendant lequel les hommes se sont affrontés pour construire une représentation de la matière et de ses transformations. Une des questions centrales de cette querelle, posée par Aristote et Platon, a été de savoir si celui qui s'intéresse à cette représentation doit se limiter à multiplier les observations d'une phénoménologie strictement macroscopique ou doit aussi se préoccuper de construire une représentation de cette phénoménologie macroscopique dans le registre microscopique.

Le projet alchimiste d'une purification de l'âme qui passerait par une purification de la matière va développer et instituer un symbolisme et un langage chimique qui vont être pendant des siècles les seuls symbolisme et langage disponibles pour représenter les transformations de la matière.

Lorsque à la fin du XVII^e siècle la nature du projet change, lorsque les réactions chimiques vont être étudiées pour elles-mêmes, ce symbolisme et ce langage se révéleront inadaptés. Un siècle plus tard, avec Lavoisier, la chimie n'est plus que l'étude froide et réfléchie d'une matière sans âme, ce n'est plus une chimie des processus mais une chimie des substances. Il s'agit d'une révolution épistémologique et c'est par l'invention d'une nouvelle langue que Lavoisier la mènera à bien.

Au XIX^e siècle, la nécessité didactique de communiquer et de représenter qualitativement et quantitativement les transformations de la matière va conduire les chimistes avec Dalton, puis Berzelius, à imaginer un symbolisme nouveau pour représenter les « éléments » considérés depuis Lavoisier comme les derniers termes de l'analyse. L'écriture des premières formules et des premières réactions chimiques va reposer la question primordiale de la validité d'une signification microscopique de cette représentation.

Il faudra la distinction élément/corps simple de Mendeleev et sa mise en réseau de ces concepts avec les concepts du niveau microscopique d'atome et de molécule pour que la lecture d'une équation chimique puisse commencer à se faire dans les deux niveaux. Dès lors, comme le rappelle le chimiste Lazlo [47] citant Houzel [48] : « La justification des raisonnements se trouve dans la manipulation réglée de symboles et non plus dans une intuition géométrique complétée par l'appui d'une métaphysique de l'infini ».

Mais l'introduction de nombreux concepts appartenant à différents domaines de la chimie (liaison chimique, stéréochimie, thermodynamique, cinétique, chimie organique...) sera encore nécessaire pour que l'écriture d'une transformation chimique puisse être correctement traduite « sous forme d'énoncés chargés de signification » dans la relation macroscopique-microscopique.

Notes et références

Les documents ci-dessous, pour lesquels une édition numérisée est référencée, sont consultables sur le site de la Bibliothèque Nationale de France à l'adresse : <http://gallica.bnf.fr/scripts/>

- [1] Pullman B., *L'atome dans l'histoire de la pensée humaine*, édit. Fayard, Paris, 1995, p. 65.
- [2] Lafont O., *D'Aristote à Lavoisier, Les étapes de la naissance d'une science*, édit. Ellipses, Paris, 1994, p. 17.
- [3] Savoret A., Qu'est-ce que l'Alchimie dans *L'Alchimie*, Cahiers de l'hermétisme, édit. Dervy, 1996, p. 18-19.
- [4] Ostwald W., *L'évolution d'une science, la chimie*, traduction française, Flammarion, 1921.
- [5] Planche présentée dans l'ouvrage de R. Massain, *Chimie et chimistes*, édit. Magnard, Paris, 1955, p. 125. Massain ne donne pas la référence de l'ouvrage, mais cet ouvrage est postérieur à 1769 car c'est à cette date que Bergman introduisit le terme générique d'acide.
- [6] Bensaude-Vincent B., Stengers I., *Histoire de la chimie*, Ed. La Découverte, Paris, 1993, p. 55.
- [7] Boyle R., *The sceptical chymist*, London, 1661 ; réédition Everyman's Library, London, New York, 1941 (cité par Bensaude-Vincent et Stengers, 1993, p. 49 - voir [6]).

- [8] Rey J., *Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine*, édition originale par Guillaume Millanges, Bazas, 1630, rééditée par Ed. Mc Kie D., *The Essays of Jean Rey*, Edward Arnold, London, 1951 (cité par N. Bouvier, *Jean Rey un précurseur de Lavoisier*, thèse, université de Bordeaux II, 1996, p. 74).
- [9] Meinel C., *Early Seventeenth-Century Atomism. Theory, Epistemology, and the insufficiency of experiment*, Ed. Isis, 1988.
- [10] Lémery N., *Cours de Chymie*, édition de Paris, 1675 ; Numérisation BNF de l'édition de Paris : N. Lemery, 1675, cité par H. Metzger, 1969, p. 295 (voir [11]).
- [11] Metzger H., *Les doctrines chimiques en France du début du 17^e à la fin du 18^e siècle*, Ed. Blanchard, Paris, 1969.
- [12] Geoffroy E.F., Table des différents rapports observés en chimie entre différentes substances, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences pour 1718, 1719*, hist., p. 50, mém. p. 202-212.
- [13] Bensaude-Vincent B., *Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet, Fourcroy, Méthode de Nomenclature Chimique* (réédition), Ed. Sources du Savoir, Le Seuil, Paris, 1994, p. 20.
- [14] Goupil M., *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, édition du Comité des Travaux Scientifiques et Historiques, Paris, 1991.
- [15] Sur cette question, M. Goupil renvoie à M.P. Crosland, The use of diagrams as chemical « equations » in the lectures notes of William Cullen and Joseph Black, *Annals of science*, 1959, t. XV, p. 75-90.
- [16] Bergman T.O., *Traité des Affinités chimiques ou Attractions électives*, 1775, traduit du latin sur la dernière édition par F.J. Bonjour, Buisson, version française de 1788 (cité par M. Goupil, 1991 voir [14]).
- [17] Guyton de Morveau L.B., Mémoire sur les dénominations chimiques, la nécessité d'en perfectionner le système et les règles pour y parvenir, *Observations sur la physique, sur l'histoire naturelle et sur les arts*, Ed. L.N. Frantin, Dijon, 1782, t. XIX, p. 370-382 (cité par Bensaude-Vincent, 1994 - voir [13]).
- [18] Guyton de Morveau L.B., *Encyclopédie Méthodique*, article *affinité*, Ed. Panckouke, Paris, 1786, t. I, p. 553 (cité par M. Goupil, 1991 - voir [14]).
- [19] Lavoisier, Considérations générales sur la dissolution des métaux dans les acides, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1782, p. 509-527.
- [20] Lavoisier A.L., *Traité élémentaire de chimie*, 1787, reprod. de l'édition de Paris, Cuchet, 1789 ; Numérisation BNF de l'édition de Paris : INALF, 1961 (Frantext, p. 378).
- [21] Hassenfratz et Adet, Mémoire sur les nouveaux caractères à employer en chimie, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, Paris, 1787 (réédition Bensaude-Vincent, 1994).
- [22] Persoz J.F., *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, Mathias, Lagny Frères, Paris, 1839.
- [23] Dalton J., *A new system of chemical philosophy*, Manchester, 1809, t. I, p. 70.
- [24] Gay-Lussac L.J., Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres, *Mémoires de la Société d'Arcueil*, 1809, t. II, p. 207 (réédition dans *Molécules, atomes et notations chimiques*, coll. Les classiques de la Science, Ed. Armand Colin, Paris, 1922, p. 1-14).
- [25] Avogadro A., Essai sur la détermination des masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent en combinaison, *Journal de Physique*, 1811, t. XXXIII, p. 58 (réédition dans *Molécules, atomes et notations chimiques*, coll. Les classiques de la Science, édité Armand Colin, Paris, 1922, p. 15-28).
- [26] Kirmann A., *La chimie d'hier et d'aujourd'hui*, Ed. Gauthier Villars, Paris, 1928.
- [27] Massain R., *Chimie et chimistes*, Ed. Magnard, Paris, 1955, p. 167.
- [28] Berzelius J.J., *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'électricité*, 1^{ère} édition française, Ed. Méquignon-Marvis, Paris, 1819.
- [29] Thénard L.J., *Traité de Chimie élémentaire, théorique et pratique*, Ed. Crochard et Cie, Paris, 5^e édition, 1827, vol. II, p. 211.
- [30] Maurice Crosland (*Gay-Lussac, Savant et bourgeois*, traduction française, Belin, Paris, 1991) précise qu'il s'agit des notes prises par des sténographes au cours de l'année 1828 pendant le cours de chimie de Gay Lussac à l'École polytechnique. Ces notes ont été revues par le chimiste Gaultier de Claubry à la demande de l'éditeur, mais Gay Lussac refusa de coopérer à cette édition et se borna à dégager sa responsabilité. Ces notes de cours viennent d'être rééditées par les Ed. Ellipses, coll. Cours de l'École polytechnique, Paris, 1999, vol. I et II.
- [31] Dumas J.B., *Leçons de Philosophie Chimique*, 1836 (réédition dans *Molécules, atomes et notations chimiques*, coll. Les classiques de la Science, Ed. Armand Colin, Paris, 1922, p. 59-82).
- [32] Gaudin A.M., Recherches sur la structure des corps inorganiques, *Annales de chimie et de Physique*, 1833, 52, p. 132-133 (réédition dans *Molécules, atomes et notations chimiques*, coll. Les classiques de la Science, Ed. Armand Colin, Paris, 1922, p. 50-58).
- [33] Pétreil J., La négation de l'atome dans la chimie du XIX^e siècle : le cas de J.B. Dumas, *Cahiers d'histoire et de philosophie des sciences*, 1979, 13, p. 1-135.
- [34] Orfila M., *Eléments de chimie*, 6^e édition, Ed. Crochard, Paris, 1835, t. I, p. 55.
- [35] Cahours, *Leçons de chimie générale élémentaire proposées à l'École Centrale des Arts et Manufactures*, Ed. Mallet-Bachelier, Paris, 1856, t. I, p. 52.
- [36] Malaguti, *Leçons élémentaires de chimie*, 3^e édition, Ed. Dezobry, Tando et Cie, Paris, 1863, p. 55.
- [37] Regnault V., *Premiers éléments de chimie*, 3^e édition, Ed. Langlois et Leclercq, V. Masson, Paris, 1855, p. 39.
- [38] Dumas J.-B., *Leçons sur la philosophie chimique*, 1836 (réédition dans *Molécules, atomes et notations chimiques*, coll. Les classiques de la Science, Ed. Armand Colin, Paris, 1922, p. 59-82).
- [39] Cannizzaro S., *Il Nuovo Cimento*, Genève, 1858, p. 321-366 ; Numérisation BNF de l'édition de Palermo : typ. « Lo Statuto », 1896.
- [40] Cité par P. Thuillier dans « La résistible ascension de la théorie atomique », *La Recherche*, n°36, juillet-août 1973.
- [41] Mendeleev D.I., *Les Principes de la Chimie*, trad. de la 5^e éd. russe, 1^{ère} édition française, Ed. Bernard Tignol, Paris, 1895.
- [42] Bachelard G., *Le pluralisme cohérent de la chimie moderne*, 2^e édition, Vrin, Paris, 1973, p. 38.
- [43] Mendeleev D.I., idem note 41, p. 547.
- [44] Mendeleev D.I., La loi périodique des éléments chimiques, *Le moniteur scientifique*, Paris, 1879, vol. XXI, p. 692.
- [45] Wurtz A., *Introduction à l'étude de la chimie*, Ed. P. Masson, Paris, 1885, p. 98.
- [46] Troost, *Traité élémentaire de chimie*, 6^e édition, Ed. G. Masson, Paris, 1880, p. 43.
- [47] Lazlo, *La parole des choses*, Ed. Hermann, Paris, 1993.
- [48] Houzel, *Philosophie et métaphysique de l'infini*, Ed. Maspero, Paris, 1976, p. 128 (cité par Lazlo, 1993 - voir [47]).

Collaboration avec la Société Ouest-Africaine de Chimie

Richard-Emmanuel Eastes* professeur agrégé, chargé de mission à la francophonie pour la SFC

Depuis plus de deux ans, la Société Française de Chimie s'est fixé entre autres objectifs, celui de développer de nouvelles relations avec les sociétés savantes des pays en voie de développement. Cette volonté est apparue à maintes reprises dans divers éditoriaux de *L'Actualité Chimique*. Elle a ensuite été relayée par divers articles publiés au sein du dossier Chimie francophone, ce qui nous a permis de présenter notamment la Société Chimique de Tunisie (SCT) [1] et la Société Ouest-Africaine de Chimie (Soachim) [2-3]. Un dossier consacré à la chimie vietnamienne sera également publié dans le prochain numéro. En ce qui concerne la Soachim, les contacts établis en juillet 1999 entre son président et divers membres de la SFC ont pu être prolongés à l'occasion du congrès SFC 2000 qui s'est déroulé à Rennes du 17 au 22 septembre 2000.

Plusieurs jeunes chercheurs d'Afrique de l'Ouest (parmi d'autres venus notamment de Tunisie, d'Algérie et du Viêt Nam, ainsi que quelques membres seniors des sociétés chimiques de ces pays) furent en effet invités à apporter leur contribution à l'exposition des posters, et à participer aux échanges scientifiques durant toute la durée du congrès. A cette fin, des bourses de voyage d'une valeur de 5 000 francs en moyenne (ainsi que les frais d'inscription au congrès) leur avaient été offertes par la SFC. Ils furent notamment conviés à un lunch offert par le président de la SFC en présence de Pierre Méhaignerie, puis à une réunion avec Philippe Desmarescaux et

François Mathey au cours de laquelle des projets de collaborations furent établis entre la SFC et les responsables des sociétés savantes présents (Afrique de l'Ouest, Viêt Nam, Algérie, Tunisie). Pour tous, et surtout pour les jeunes chercheurs invités, cette expérience s'avéra extrêmement fructueuse.

Leur présence permit, en outre, à quelques chercheurs français de prendre contact avec eux et d'être invités à participer à leurs futurs congrès annuels. En ce qui concerne l'Afrique, notons en particulier l'organisation de la 8^e Conférence internationale de chimie en Afrique [4] (et 2^e Congrès de l'AACPA) à Dakar (université Cheikh Anta Diop) du 30 juillet au 4 août 2001, sur le thème : chimie et qualité de la vie en Afrique. Ce congrès précédera de très près les Journées de la Soachim qui se dérouleront à Bamako la semaine suivante, du 6 au 11 août 2001 [5].

Afin de renforcer notre collaboration avec cette société savante et de concrétiser les efforts réalisés dans ce sens, le comité de rédaction de *L'Actualité Chimique* a décidé de publier régulièrement le sommaire du principal vecteur d'information en sciences chimiques d'Afrique subsaharienne : le *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*. Dans le présent numéro, nous publions le dernier sommaire de cette revue à publication bisannuelle.

Les objectifs visés par cette initiative sont les suivants :

- faire connaître en France la nature des travaux effectués en Afrique de l'Ouest et faciliter l'établissement de collaborations entre les chercheurs français et les équipes de recherche africaines qui travaillent dans des domaines similaires, dans un but de coopération et d'aide au développement [6],

- inciter les lecteurs de *L'Actualité Chimique* à envoyer, pour publication dans le *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, des articles issus de leurs laboratoires qui pourraient intéresser les chercheurs africains [7],

- faciliter l'adhésion des chimistes français à la Soachim, et leur abonnement au *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*.

D'une façon générale, les besoins répertoriés au niveau de l'enseignement, de la recherche et de l'information scientifique, nécessitent de souligner le besoin réel que représentent pour nos collègues africains les actions de coopération, même d'ampleur modeste. Les difficultés posées notamment par l'accès à l'information scientifique sont sérieuses : de nombreux laboratoires ne disposent pas du support financier leur permettant de s'abonner aux différentes revues scientifiques, ce qui rend nécessaire les contacts avec les laboratoires étrangers qui développent des projets de recherche analogues aux leurs.

Aussi invitons-nous les chimistes français soucieux de faire connaître à leurs collègues africains les thématiques susceptibles de les intéresser : à prendre contact avec eux, à publier leurs propres travaux sous forme d'articles ou de communications dans le *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, voire à participer à l'un des futurs congrès de la Soachim [8].

Notes et références

- [1] La Société Chimique de Tunisie, *L'Actualité Chimique*, février 1999, 2, p. 40-41.
- [2] La Société Ouest-Africaine de Chimie, catalyseur du développement de la science africaine, *L'Actualité Chimique*, janvier 1999, 1, p. 30-33. Cet article tente d'établir l'état des lieux en matière de sciences chimiques en Afrique de l'Ouest subsaharienne. Il montre en

* Département de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75005 Paris.
Tél. : 01.44.32.32.63.
Fax : 01.47.40.74.31.
E-mail : emmanuel.eastes@ens.fr

outre combien il est nécessaire pour les universités africaines d'établir des collaborations avec les laboratoires occidentaux.

- [3] La Société Ouest-Africaine de Chimie (Soachim) fut créée en 1994 par une assemblée représentative des scientifiques de neuf pays de l'Afrique de l'Ouest subsaharienne. A l'origine d'une véritable et novatrice tentative de coopération « sud-sud », elle a pour but de rassembler les chimistes de cette partie du monde, en créant en leur sein une synergie de développement des sciences chimiques, aussi bien au niveau de la recherche que de l'enseignement. Elle constitue, par conséquent, une formidable tentative de développement culturel et économique, ainsi qu'un véritable outil d'intégration des chimistes africains dans la communauté scientifique internationale.

- [4] Secrétariat de la 8^e Conférence internationale de chimie en Afrique et du Congrès de l'AACPA : Département de chimie, Université Cheikh Anta DIOP, Faculté des sciences et techniques, Dakar, Sénégal. Tél. : +221 824 81 87. Fax : +221 824 63 18.
E-mails : layesamb@hotmail.com, sambab@ucad.sn, lydiasow@hotmail.com, lydias@ucad.sn, libasse@enda.sn, libassed@ucad.sn
- [5] Des informations plus précises sur cette manifestation figurent sur le site du CNRS à l'adresse : <http://www.cnrs.fr/Chimie/Actualite/Colloque/Colloque.html>
- [6] Pour prendre contact avec une équipe de recherche ayant publié un des articles du *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, contacter Richard-Emmanuel Eastes,

Département de chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75005 Paris.
E-mail : emmanuel.eastes@ens.fr

- [7] Adhésion à la Soachim, abonnement et publications dans le *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, contacter le professeur Faustin Sié Sib, 06 BP 9006 Ouagadougou 06, Burkina-Faso.
E-mail : soachim.sp@fasonet.bf
- [8] Participation aux congrès organisés par la Soachim, contacter le professeur Yao Thomas N'Guessan, Laboratoire de chimie organique structurale, Faculté des sciences et des techniques, Université d'Abidjan-Cocody, 22 BP 582 Abidjan 22, République de Côte d'Ivoire.

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

Sommaire du n° 10, 2000

I. Articles

- Étude de la variation au cours du séchage de la teneur et de la composition chimique des huiles essentielles d'*Eaelyptus ctriiodora*, par Z.F. Tonzibo, Y.L. Bonzi-Coulibaly, J.-C. Chalchat, Y.T. Nguessan, F.S. Sib.
- New mono and polynuclear dimethylarseniato, hypophosphito, diphenylphosphinato, MX₂ adducts and Me₂AsO₂SnMe₃ : synthesis and infrared study, by M. Sidibe, L. Diop.
- Ailcaloïde et triterpène isolés de l'algue rouge sénégalaise *Meristotheca Senegalensis*, par M.S. Diop, A. Samb.
- Analyse de l'électrostriction dans les liquides, par E. Megnassan.
- Application de TOF-SIMS à l'étude des surfaces des polymères : cas du polystyrène (PS), dibenzanthracène (DBA) et du triacontane, par B.G. Segda, A. Delcorte, P. Bertrand.
- Synthesis, IR and Mossbauer studies of selenito and phenylarseniato SnCl₄ and MX₂ adducts (M = Cd, Hg ; X = Cl, Br) by M. Sidibe, A. Diassé-Sarr, L. Diop, B. Mahieu.
- Étude des interactions intermoléculaires : énergie d'interaction de type de répulsion soluté-solvant (cas de molécules polaires), par E.C. Azandegbe, B. Dimon
- Caractéristiques potentiostatiques et bilan de la réaction d'électrode à l'interface n-WSe₂/électrolyte, par O. Zaki, B. Gufl, L.D. Bonou, J.B. Legma, H. Traore.
- *Saba Senegalensis* : a tropical fruit which could be an outstanding contributor to dietary vitamins in West Africa, by Y.M. Diop, E. Marchioni, C. Hasselmann, D. Ba.
- Propriétés structurales et optoélectroniques de couches minces de silicium amorphe hydrogène (a-Si:H) déposées par la méthode HG-photo-CVD, par B. Aka.
- Étude de la réaction de déterbutylation du *p-tert*-butylcadix[4]arène en milieu hétérogène en présence de NiSO₄/γAl₂O₃ par B. Yao, R. Lamartine.
- Étude statique du rôle du phosphore et de l'azote total NTK dans le mécanisme d'eutrophisation des lacs de la ville de Yamoussoukro en Côte d'Ivoire, par G. Gado, H. Deshayes, D. Mama.
- Composition en acides gras et en stérols d'une légumineuse tropicale alimentaire : *Cajanus cajan* (L.) Millsp. *varbicolor*. et *C. Cajan varflavus*, par F. Bada, M. Thiam, Z.H. Kpavode, S. Ahouangonou, C. Kossouh.
- Propriétés diélectriques d'une mordénite sodium dans les états sec et hydraté, par A. Abdoulaye, J.-V. Zanchetta, J.-C. Giuntini, K. Ikhiri.

II Mise au point

- Quelques aspects de la thérapie anti-VIH.
- Nouveaux analogues de nucléosides : une application de l'hétérochimie, par J.-P. Pradère.

III - Vie associative/Informations

*Chers lecteurs,
aidez-nous à développer cette rubrique
en nous faisant parvenir
les informations scientifiques ou industrielles les plus innovantes
dont vous avez connaissance.*

CO₂ sous haute pression : une méthode de désinfection des aliments

Cette méthode de désinfection utilise le CO₂ comme gaz inerte sous haute pression dans une chambre pressurisée hermétique pour expulser l'oxygène qui est vital pour les nuisibles et les insectes. La pression maximale utilisée durant la désinfection est de 30 bar. Le CO₂ va tuer les insectes, les germes, les nuisibles et leurs œufs. Ce procédé garantit 100 % de mortalité. La méthode de CO₂ sous haute pression est considérée par plusieurs instituts techniques européens comme la méthode la plus efficace en remplacement du CH₃Br et PH₃. Il s'agit d'une méthode rapide, respectueuse de l'environnement et fiable en comparaison à des méthodes existantes appliquées. Elle permet de traiter 1*40ft ou 2*20ft containers par cycle. Elle évite des manipulations supplémentaires à l'arrivée et au départ pour le traitement des produits. Le chargement peut rester dans le container pendant la désinfection. Le temps total de désinfection est approximativement de deux heures, temps de manipulation des containers compris. Il s'agit de la première installation jamais construite à cette échelle dans le monde. Avec cette taille d'installation, une large gamme de produits peut être traitée par cette méthode, y compris des produits à faible valeur ajoutée.

Principaux avantages : 100 % de mortalité ; désinfection rapide : maximum 2 heures ; procédé respectueux de l'environnement ; applicable sur des produits finis et semi-finis ; le container complet peut être traité sans déchargement.

Type de partenaires recherchés : un brevet est en cours de dépôt. Des partenaires sont recherchés pour des accords de licence.

• **Contact : Ernst-Jan Van Hattum, Senter, Grote Markstraat 43, Postbus 30732, NL-2500 Den Haag, Netherlands. Tél. : +31 (70) 3610 217. Fax : +31 (70) 3610 915. E-mail : e.j.m.vanhattum@senter.nl**

Commentaires du CRIAA (INRA) : le CRIAA n'a pas évalué la qualité technique de ce projet mais l'enjeu pour les industriels nous paraît suffisamment important pour que nous le diffusions.

Information transmise par Hervé This, physico-chimiste INRA, attaché à la direction scientifique Nutrition Humaine et Sécurité des Aliments.

E-mail : hthis@paris.inra.fr

Les superalliages à base de nickel se diversifient

Début 1999, le marché des superalliages pour l'aérospatial connaissait une embellie très relative, avant de finalement s'effondrer au cours de la deuxième moitié de l'année, quand la demande globale en métaux pour l'aérospatial chutait de 11 % à 67 600 tonnes. Au cours de l'année 2000, plus marquée par la consommation d'importants stocks constitués que par une réelle nouvelle demande, le marché devrait se situer au moins à 20 % en-dessous du pic de 1998, et ce malgré la très belle remontée des commandes d'avions commerciaux. Dans ce contexte en demi-teinte, les superalliages à base de nickel, représentant de 55 à 58 % du marché des superalliages, semblent tirer leur épingle du jeu : leur utilisation n'a chuté que de 6 % en 1999 avec 41 500 tonnes et devrait atteindre cette année 42 400 tonnes. L'explication vient de nouvelles applications, notamment militaires. Grâce à l'entrée sur ces nouveaux marchés, le niveau d'utilisation devrait en 2002 rattraper le niveau de 1998 avec 43 100 tonnes. La combinaison des bonnes prévisions de commandes pour les avions commerciaux ainsi que cette pénétration sur de nouveaux marchés devrait porter la part des alliages à base de nickel à 60 % par rapport à tous les superalliages en 2004, prenant des parts de marché aux alliages à base de titane. Malgré ces bonnes nouvelles, les prix ne devraient pas chuter avant longtemps. À la fin de l'année, le prix du kilogramme de nickel devrait atteindre une moyenne de 8,60 \$, soit une augmentation de 39 % par rapport à 1999.

La variation dans la concentration en nickel permet d'obtenir tout un éventail de propriétés, exploitables pour les utilisations hors aérospatial. On peut citer les alliages cuivre-nickel-chrome contenant entre 32 % et 42 % de nickel (Alloy 800), combinant une bonne résistance à la corrosion et à la chaleur. Ceux contenant de 60 % à 75 % de nickel (Alloy 600) possèdent une haute résistance à l'écaillage. Ces types de superalliages sont notamment utilisés dans l'industrie pétrochimique et pour les chaudières. Les superalliages nickel-chrome avec de 55 % à 75 % de nickel contiennent des éléments comme l'aluminium, le niobium, et le titane, facilitant le durcissement par précipitation ; ils ont une haute résistance au fluage, au travail en fatigue, aux chocs thermiques et à l'oxydation. Ces alliages sont par exemple utilisés pour les composants critiques dans les turbines et dans l'industrie nucléaire.

Parmi les nouveaux domaines où ces superalliages pourraient se développer, on peut citer l'industrie chimique dont les process nécessitent une résistance à la température et à la corrosion, pour confiner les transferts de gaz ou de fluides corrosifs. De même, l'industrie du traitement des déchets pourrait l'utiliser dans ses centres de traitement. Du côté de l'industrie de l'électronique, on exploite les alliages à base de nickel pour les connexions, les résistances, le packaging. Un important nouveau marché serait celui des turbines à gaz pour la cogénération d'électricité. Ces turbines, délivrant une puissance de 50 à 30 000 MW, représentent désormais 15 % de la demande globale en superalliage. La demande devrait augmenter grâce notamment au projet Advanced Turbine Systems du Department of Energy qui tend à développer de nouveaux alliages, en particulier pour travailler à plus haute température.

L'industrie automobile est un autre acteur clé potentiel qui a commencé par utiliser les superalliages, les jugeant comme de meilleurs matériaux face à la détérioration pendant la vie du véhicule. C'est désormais pour les attaches et dans les systèmes d'échappement que l'on retrouve ces superalliages à base de nickel.

• **Information recueillie dans *La Lettre des Matériaux de Washington*, décembre 2000, 103 (<http://www.france-science.org/publications/materiaux/103/LM103.htm>). Source : *High Tech Material Alert*, novembre 2000.**

Plus petit, plus vite pour les semi-conducteurs

Les connexions en micro-électronique sont actuellement et depuis un certain temps faites en aluminium et isolées par de la silice (matériau diélectrique isolant avec une constante diélectrique $k = 4,2$). Aujourd'hui, la taille minimale atteinte approche $0,18 \mu\text{m}$. Pour assurer la même taille pour le câblage comme pour le transistor, il ne reste plus que deux améliorations à effectuer : le métal de connexion et le matériau isolant.

Trois métaux de remplacement, l'or, l'argent et le cuivre, avaient été suggérés au Consortium de la Technologie d'Élaboration des Semi-Conducteurs en 1990. IBM avait opté en 1997 pour le cuivre, et tout le monde a suivi. La machine commerciale IBM avait lancé dans un premier temps, en 1998, la fabrication des semi-conducteurs de $0,22 \mu\text{m}$ en utilisant du cuivre à la place de l'aluminium, associé à la silice. Une nouvelle fois, IBM a choisi, en avril 2000, le successeur de la silice : un hydrocarbure polymère aromatique SiLK ($k = 2,65$). Ce choix s'est accompagné d'un accord avec l'entreprise Dow à l'origine de la découverte de ce nouveau diélectrique. Le SiLK possède une stabilité thermique à $450 \text{ }^\circ\text{C}$, une faible constante diélectrique, un bon pouvoir d'adhésion, une compatibilité chimique avec les autres composants de la puce et une facilité de gravure ; il est aussi disponible dans le commerce. IBM a prévu de produire des semi-conducteurs de taille $0,13 \mu\text{m}$ avec ces nouveaux matériaux cuivre et SiLK d'ici 2001 ; le groupe a investi 2,5 milliards de dollars dans une nouvelle usine pour produire ce type de produits. Le SiLK est déposé par une méthode, appelée déposition par rotation (« spin-on »), plus compliquée que la CVD classique. Cette nouvelle technique donne une moins bonne dureté, un fort coefficient d'expansion thermique, et elle est très coûteuse, mais IBM et Dow pensent qu'à long terme, elle sera compétitive. Le projet est de baisser k à 2 en jouant sur la porosité avec le remplacement de l'oxygène de la silice par un groupe méthyle. D'autres sociétés, telles que Novellus utilisent toujours le procédé CVD pour déposer les couches minces diélectriques, pouvant aussi bien déposer de la silice que d'autres matériaux. Novellus a ainsi élaboré un nouveau diélectrique appelé Coral (matrice d'oxyde de silicium très poreux, $k = 2,7$), déposé par plasma CVD. La société Dow Corning innove à la fois sur la voie CVD, mais aussi sur la nouvelle technique « spin-on ». Le procédé « spin-on » permet à Dow Corning d'obtenir les diélectriques HSQ ($k = 2,9$) et XLK poreux à base de silicium (ou $k < 2,5$ et dépend de la taille des cavités). Une autre société Honeywell Electronic Materials produit à la fois des matériaux inorganique et organique par la technique « spin-on », leur permettant d'atteindre de bon coefficient diélectrique ($k < 2,8$). D'après cette dernière compagnie, la méthode CVD semble engendrer une perte de 0,5 sur le coefficient diélectrique. La question est de savoir quel matériau diélectrique est le plus performant. Le diélectrique Teflon du groupe DuPont, connu pour son très bas coefficient diélectrique ($k = 2$), ne peut pas s'adapter techniquement pour l'élaboration des semi-conducteurs. La question est donc de trouver le matériau diélectrique valable intrinsèquement et technologiquement.

Même s'il reste quelques années avant le grand bouleversement, les sociétés fabriquant des produits auxiliaires (produits chimiques, gaz, supports et nettoyants) doivent aussi s'adapter à toutes ces évolutions. En effet, il faut voir quels produits ou procédés seront désuets, incompatibles ou inaptes. La forte utilisation du cuivre dans le domaine de la micro-électronique devrait conduire à de nouvelles ouvertures de marché, d'innovations et de partenariats. Mais le choix des nouvelles directions restent encore entre les mains des grands décideurs, même si les fournisseurs peuvent jouer un certain rôle. Les moins affectés par ce grand changement auraient dû être les sociétés qui élaborent les produits chimiques (acides, bases et solvants) pour la préparation et le nettoyage des substrats. Mais l'augmentation globale du marché du semi-conducteur a trois fois moins touché le secteur des produits chimiques. Comme les fabricants ont une sérieuse tendance à produire plus par anticipation, certaines sociétés se sont retrouvées dans le rouge. On parle de reconversion pour certaines et de nouvelles collaborations pour d'autres (par exemple, alliance Honeywell Specialty Chemicals et Mitsubishi Chemical en juillet 2000, n° 2 mondial après Ashland Specialty Chemical). Même si les choses n'avancent pas vite, il faut anticiper mais de manière intelligente.

• Information recueillie dans *La Lettre des Matériaux de Washington*, janvier 2001, 104.

(<http://www.france-science.org/publications/materiaux/104/LM104.htm>). Source : <http://pubs.acs.org/cen/coverstory/7847/7847bus1.html>

Trois pour le prix d'un

L'équipe de Robert Grubbs (California Institut, États-Unis), est reconnue pour le développement de complexes organométalliques utilisés dans la synthèse de molécules complexes et, en particulier, de produits naturels. Les complexes au ruthénium, spécialités du laboratoire, ont trouvé bien des applications et quelques unes de leurs variantes permettent aujourd'hui de rendre plus efficace certaines réactions de copolymérisation.

L'idée de base est d'utiliser une seule et même famille de molécules pour catalyser trois étapes distinctes d'une copolymérisation séquencée. Dans une première étape, le complexe au ruthénium peut activer le branchement d'unités de méthyle métacrylate pour former un polyméthyle métacrylate (PMMA). Une variante de ce premier complexe facilite la coupure de cycles hydrocarbonés pour former des polyoléfines comme le polycyclooctadiène (PCOD). Le mélange des deux monomères de base (méthyle métacrylate et cyclooctadiène) en contact avec le ruthénium produit en moins d'une journée un copolymère séquencé de PMMA et de PCOD. La cerise sur le gâteau, c'est une troisième réaction qui se déclenche sous l'action de l'hydrogène et qui transforme le PCOD, dans le copolymère, en polyéthylène. Cette famille de molécules devrait donc permettre de catalyser une grande gamme de réactions en une manipulation unique, augmentant ainsi leur efficacité et leur facilité d'utilisation.

• Information recueillie dans *La Lettre des Matériaux de Washington*, janvier 2001, 105.

<http://www.france-science.org/publications/materiaux/105/LM105.htm>. Source : *JACS*, 2001, 122, p. 12872-12873.

Les polymères à mémoire de forme pourront-ils bientôt remplacer les alliages à mémoire de forme ?

Une collaboration entre le Professeur Robert Langer du MIT (Massachusetts Institut of Technology, États-Unis) et un laboratoire allemand (GWRI) a conduit à la mise au point d'un polymère à mémoire de forme. Beaucoup d'avantages accompagnent cette découverte : un meilleur coût, une facilité de mise en forme, une déformation plus importante, une température de transformation plus basse, un temps de réponse rapi-

de et de plus la biodégradabilité, la biocompatibilité et des facultés d'autoréparation. Une société allemande MnemoScience (<http://www.mnemoscience.de>) devrait assurer la mise sur le marché de ces nouveaux PMF.

• **Information recueillie dans *La Lettre des Matériaux de Washington*, février 2001, 106.**

<http://www.france-science.org/publications/materiaux/106/LM106.htm>. Source : Langer R., Lendlein A., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2001, 98, p. 842.

La corrosion des métaux précieux en milieu réducteur. Transformation du palladium et du platine

La corrosion des métaux ferreux est un phénomène connu de tous. A l'inverse, les métaux nobles sont considérés comme inaltérables.

Des métaux comme le palladium ou le platine, métaux précieux par excellence, étaient jusqu'à présent connus pour être inaltérables en présence de réducteurs. Pour la première fois, des chercheurs ont pu montrer que la polarité négative de ces métaux (alors utilisés comme cathode) permet, dans certaines conditions, d'obtenir une corrosion en masse avec insertion de sels (cations et anions) utilisés comme électrolytes dans le processus électrochimique. De nouvelles phases sont alors formées.

L'insertion des sels dans les métaux précieux se fait sous courant électrique. Elle demande en général un électron pour deux atomes de métal. Le nouveau matériau est un réservoir d'électrons à caractère de semi-conducteurs. La très large palette des ions pouvant être insérés et la réversibilité du processus au plan chimique permettent d'envisager un nouveau mode d'effet mémoire ou la formation de nouvelles surfaces fortement modifiées pour la catalyse.

• **Information recueillie dans *CNRS Info*, janvier 2001, n° 389. Contact chercheur : Jacques Simonet, Unité « Synthèse et électrosynthèse organiques », CNRS-Université Rennes I. Tél. : 02.99.28.62.92. E-mail : jacques.simonet@univ-rennes1.fr**

Soins dentaires sans roulette

Il est tout à fait possible de soigner les dents cariées sans utiliser la fraise. En effet, l'utilisation de la roulette pour éviter les parties cariées d'une dent est une méthode rapide, mais qui risque aussi de faire disparaître les zones voisines non atteintes. La nouvelle méthode, brevetée, a été mise au point par une équipe de chercheurs des instituts d'odontologie et de biomatériaux des universités de Goeteborg et de Malmoe en Suède. Il s'agit d'un gel à base de trois acides aminés qui est mélangé avec de l'hypochlorite de soude. Le gel est appliqué sur la zone abîmée et les parties cariées de la dent sont ensuite enlevées par grattage. Cette méthode chimio-mécanique ne peut pas être utilisée dans tous les cas : elle est parfaite tant que la lésion ne se trouve pas sous l'émail ou entre deux dents.

• **Information recueillie dans *Sciences & Technologies en Suède*, 16 février 2001, n° 145 (revue de presse éditée par l'Association Franco-Suédoise pour la Recherche (AFSR), Box 5203, SE-102 45 Stockholm (e-mail : info@afsr.se), en collaboration avec le Service Culturel et Scientifique de l'Ambassade de France en Suède). Source : *Vetskap* n° 1.**

Vers l'abandon du cathéter au profit de l'IRM pour le diagnostic des maladies cardiovasculaires ?

L'équipe de recherche en résonance magnétique médicale (CNRS-Université Paris XI) mène plusieurs projets de recherche sur les techniques d'imagerie par résonance magnétique fonctionnelle. Il a été montré que l'utilisation de gaz hyperpolarisé par un laser permet de visualiser et de quantifier la fonction ventilatoire pulmonaire. De nombreux travaux tendent à explorer par IRM les fonctions cardio-vasculaires et cette méthode devrait, à moyen terme, supplanter le cathétérisme cardiaque encore trop invasif et traumatique.

L'IRM ne permet pas encore de mesurer la pression mais seulement ses variations dans l'espace et le temps, témoin notamment de la capacité du cœur à éjecter le sang qu'il contient.

Afin de montrer la validité clinique des méthodes IRM, différents protocoles de comparaison avec le cathétérisme sont en cours de réalisation. Cette méthode devrait trouver une application importante dans la mesure de l'hypertension artérielle pulmonaire. Cette maladie nécessite en effet un suivi régulier par des cathétérismes répétés au niveau de l'artère pulmonaire. L'IRM des pressions devrait ainsi permettre d'éviter ces traumatismes.

• **Information recueillie dans *CNRS Info*, février 2001, n° 390. Contact chercheur : Jacques Bittoun, Unité de recherche en résonance magnétique médicale (U2R2M), CNRS-Université Paris XI. Tél. : 01.45.21.27.53. E-mail : jacques.bittoun@cierm.u-psud.fr**

Toute la lumière sur... l'effet photovoltaïque

La découverte des polymères conjugués conducteurs a valu en 2000 l'attribution du prix Nobel de Chimie à Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa. Ces plastiques conducteurs offrent de nouvelles perspectives dans le domaine de l'électronique : conception d'afficheurs de téléphones portables, préparation de dispositifs électroluminescents (capables de transformer l'énergie électrique en énergie lumineuse, phénomène appelé effet photovoltaïque)... Le coût de production de ces polymères est faible, leur mise en forme est relativement aisée et l'énergie solaire apparaît comme une source inépuisable. Les enjeux économiques des dispositifs photovoltaïques plastiques sont donc évidents.

Des chercheurs du Groupe des matériaux organiques de l'Institut de physique et chimie des matériaux (CNRS-Université Strasbourg I) ont mis au point une molécule hybride qui sert à convertir de l'énergie solaire en énergie électrique. L'un des grands avantages de cette approche originale est la possibilité d'établir une relation entre la structure du composé hybride et son activité. Il sera ensuite facile de faire varier la structure de la molécule pour en moduler ses propriétés électroniques afin de favoriser la production du photocourant.

• **Information recueillie dans *CNRS Info*, décembre 2000, n° 388. Contact chercheur : Jean-François Nierengarten, Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, CNRS-Université Strasbourg I. Tél. : 03.88.10.71.63. E-mail : nierang@ipcms.u-strasbg.fr**

Recherche et développement

Développement de produits de niche

Faisant écho aux problèmes de développement de produits de niche que nous avons évoqués plusieurs fois, nous recevons le courrier ci-dessous qui évoque une action entreprise à Pau.

« Cher Collègue,

J'ai lu l'article consacré aux Journées polymères aromatiques et hétérocycliques. Présent et futur (*L'Act. Chim.*, janvier 2001, p. 44). Dans les conclusions générales, sont évoqués les problèmes liés au développement de polymères à haute valeur ajoutée dont la production en relativement faible quantité n'intéresse pas les gros producteurs. Dans cet ordre d'idée et pour aider le développement des polymères conjugués, conducteurs photo- et électroluminescents qui constituent l'un de nos thèmes de recherche, nous allons très prochainement nous doter, grâce à une aide de la région, d'un petit pilote. Cet appareillage fonctionnera dans la halle technologique de l'école d'ingénieurs, sous la responsabilité de notre laboratoire. Dans le cadre de l'incubateur régional, une petite société est en cours de création dont la vocation sera de promouvoir ces polymères.

Je tenais à vous signaler que si cette installation pouvait éventuellement être utile pour d'autres projets, nous sommes disposés à apporter notre aide.

Bien cordialement ».

Jeanne François

- **Laboratoire de recherche sur les matériaux polymères (LRMP), Université de Pau et des Pays de l'Adour, CNRS-UMR 5067, Hélioparc Pau-Pyrénées, 2, avenue du Président Angot, 64053 Pau Cedex 9. Tél. : 05.59.84.38.39. Fax : 05.59.80.36.50. www.univ-pau.fr/ser/CURS/LRMP/LRMP-fr.html**

Corrosion des plastiques et caoutchoucs

L'apparition des premiers polymères à la fin des années 50 avait fait croire à l'arrivée de nouveaux matériaux inoxydables. L'expérience a montré qu'en fait les plastiques, tout comme les métaux, pouvaient se dégrader. Mais en raison de cette prise de conscience tardive, les recherches en corrosion sur les plastiques ne sont pas aussi avancées que celles concernant les métaux. L'Institut de la corrosion (Stockholm) cherche, à l'heure actuelle, à mettre en relation les connaissances acquises sur les mécanismes de corrosion des métaux avec celles sur les plastiques et les caoutchoucs. Cependant, le vieillissement des matériaux et leur oxydation sont deux phénomènes à ne pas confondre. La longévité des polymères passe par une meilleure maîtrise des techniques de fabrication plus que par des traitements ultérieurs. L'Institut de la corrosion y consacre une partie de ses recherches et souhaiterait plus de coopération au niveau international, les industriels (souvent des PME) n'ayant pas les ressources suffisantes pour s'engager seuls dans de tels projets.

- **Information recueillie dans : *Sciences & Technologies en Suède*, 16 février 2001, n° 145 (revue de presse éditée par l'Association Franco-Suédoise pour la Recherche (AFSR), Box 5203, SE-102 45 Stockholm (e-mail : info@afsr.se), en collaboration avec le Service Culturel et Scientifique de l'Ambassade de France en Suède). Source : *Vetskap* n° 1.**

Réunion d'automne de la Materials Research Society (Boston, États-Unis)

Cette grande manifestation a réuni plus de 5 000 participants autour de huit « clusters » : matériaux nano/micro structurés ; semi-conducteurs ; métaux ; élaboration et analyse ; défauts, propriétés mécaniques et effets d'échelle ; systèmes et matériaux fonctionnels ; matériaux inorganiques ; matériaux organiques et biomatériaux. Pour ceux qui n'ont pas eu le plaisir de faire le voyage, le programme et les abstracts sont disponibles en ligne sur <http://www.mrs.org/meetings/fall2000/program/updated/>. On trouve également un résumé des conférences les plus marquantes sur <http://www.mrs.org/meetings/fall2000/news/>.

Le thème nano a été très à l'honneur. Au programme, on retrouvait, entre autres, les nanotubes et autres « nouveaux » matériaux carbonés. N'atteignant pas encore le seuil de l'applicabilité comme renfort pour les propriétés mécaniques ou électriques, ou encore pour le stockage de l'hydrogène, il restent d'abord et surtout des modèles de laboratoires. On peut toutefois distinguer de bonnes avancées dans le domaine de la santé pour les vecteurs thérapeutiques avec des résultats sur l'absorption et le relâchement d'éléments actifs dans des substrats spécifiques et en fonction de l'environnement. A aussi pu être remarquée l'arrivée de particules métalliques nanométriques utilisées comme codes barres pour identifier par analyse directe optique les organismes ainsi « marqués ».

D'autre part, il a été noté un fort accroissement des disciplines concernant les matériaux organiques pour l'électronique et la photonique et les biomatériaux (génie tissulaire, régénération osseuse et implants).

La version de printemps est prévue du 16 au 20 avril à San Francisco (<http://www.mrs.org/meetings/spring2001/>).

- **Source : *La Lettre des Matériaux de Washington*, janvier 2001, 105 (<http://www.france-science.org/publications/materiaux/105/LM105.htm>).**

Prix Wolf 2001

Le Prix Wolf 2001 pour la Chimie a été décerné conjointement à Henri B. Kagan (université Paris XI, Orsay), Ryoji Noyori (université de Nagoya, Japon) et K. Barry Sharpless (Scripps Research Institute, La Jolla, États-Unis), pour leur « pioneering, creative and crucial work in developing asymmetric catalysis for the synthesis of chiral molecules, greatly increasing mankind's ability to create new products of fundamental and practical importance ».

Rappelons que le Professeur Kagan a effectué en 1971 une percée décisive en catalyse énantiosélective avec l'introduction du ligand de symétrie C-2 DIOP (DIphosphine Optiquement Pure), ligand qui a permis l'hydrogénation d'alcènes fonctionnels avec un fort excès énantio-mérique. Le travail du Professeur Kagan a induit l'essor de la catalyse énantiosélective en amenant la mise au point d'un grand nombre de ligands à symétrie C-2 et le développement d'importantes réactions dans leur version énantiosélective : hydrogénation, hydroformulation, hydrosilylation et alkylation allylique.

La rédaction de *L'Actualité Chimique* adresse toutes ses félicitations au Professeur Kagan pour cette distinction.

- Pour plus d'informations sur la Fondation et les Prix Wolf : <http://www.aquanet.co.il/wolf/>

Distinctions

Françoise Guéritte (INSERM), Daniel Guénard (CNRS) et François Lavelle (Rhône-Poulenc) ont reçu la Croix de Chevalier dans l'Ordre National du Mérite, distinction attribuée pour leurs travaux qui ont conduit aux deux agents anticancéreux découverts à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN, CNRS, Gif-sur-Yvette) : la Navelbine® et le Taxotère®.

Prix de l'amitié Liebig-Wöhler 2000

Le prix de l'amitié Liebig-Wöhler honore chaque année, depuis 1994, des travaux sur l'histoire de la chimie, dont le contenu se rapporte à Justus von Liebig et Friedrich Wöhler. Ce dernier fut directeur de l'université de Göttingen de 1836 à 1882 et était lié d'une amitié personnelle et scientifique entre 1828 et 1873 avec Justus von Liebig.

Le prix 2000 a été décerné aux docteurs Walter Botsch et Martin Kirschke (Allemagne).

Ce concours est supervisé par le Cercle International des Amis, des Promoteurs et des Rechercheurs de l'Histoire de la Chimie, de la Pharmacie, de l'Agriculture, de la Technologie et du Commerce.

- Contact : Wilhelm Lewicki, Edinburger Weg 10, D-67069 Ludwigshafen. E-mail : prohama.eva@t-online.de. <http://www.vinasse.de>

Industrie

Pétrole

Grâce au rachat de la raffinerie Tosco Corporation pour un montant de 7 milliards de dollars, Phillips Petroleum va devenir le deuxième plus grand raffineur de pétrole américain et le troisième plus grand fournisseur de carburant.

La R & D et l'innovation dans le groupe Suez Lyonnaise des Eaux

Le volume moyen affecté à la R & D et son impact sont difficiles à évaluer dans un groupe tel que Suez Lyonnaise des Eaux dont l'activité est basée sur des services apportés aux clients dans 4 principaux domaines : énergie, eau, propreté et communication. Pour autant, la R & D mobilise le groupe qui a investi 260 millions d'euros en 2000, pour un effectif de plus de 1 000 chercheurs spécialisés. Sur ce budget, 100 millions d'euros (soit 1 % du CA) ont été dédiés aux recherches sur l'énergie qui mobilisent 350 personnes. 25 % de ces dépenses ont été consacrées à des technologies « émergentes », dont la pile à combustible qui, bien qu'encore loin de la rentabilité, est considérée comme un des modes décentralisés de production d'énergie exploitable dans les 5 à 10 ans à venir. Le pôle sur l'eau a été doté de 130 millions d'euros, ce qui constitue le premier budget mondial de recherche privée sur l'eau. Un des 5 axes prioritaires concerne la meilleure utilisation des polymères.

Suez Lyonnaise des Eaux encourage vivement l'innovation au sein du groupe et a décerné 42 trophées et 12 grands prix en décembre dernier, lors de la quinzième édition de ses « Trophées de l'innovation ».

SB

Nomination au département « Communication » de l'UIC

Pierre Gervason a rejoint le département « Communication » de l'Union des Industries Chimiques. Il aura notamment en charge le développement des relations avec les milieux associatifs. Il occupait précédemment des fonctions similaires au sein d'Atofina.

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

Nomination du président du Syndicat des Halogènes et Dérivés (SHD)

Le 20 décembre dernier, le conseil d'administration du SHD a nommé Philippe Pernot (Atofina) aux fonctions de président. Il succède à Joseph Grenier.

- SHD, Le Diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex. Tél. : 01.46.53.10.41. Fax : 01.46.53.10.48. E-mail : shd.scm@dial.oleane.com

Enseignement

Claude Boccara succède à Jacques Lewiner à la direction scientifique de l'ESPCI

Le professeur Jacques Lewiner, directeur scientifique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle (Paris) depuis quatorze ans, a décidé de quitter sa fonction d'intérêt collectif pour se consacrer à ses propres activités. Pierre-Gilles de Gennes a choisi comme nouveau directeur scientifique le professeur Claude Boccara, ancien élève de l'ESPCI, docteur de l'université Pierre et Marie Curie, médaille de bronze du CNRS, directeur du Laboratoire d'optique de l'ESPCI.

Collecte et mutualisation des emplois de maîtres de conférence et de professeurs

Cette année encore, la Guilde des doctorants a lancé sa collecte. Les informations que vous pourriez avoir au sein de votre établissement sont à saisir sur <http://garp.univ-bpclermont.fr/guilde/Public/Univ/2001/#profils>.

Nous vous rappelons à cette occasion que la Guilde vous permet également de diffuser des propositions de thèses et de DEA (<http://garp.univ-bpclermont.fr/guilde/Theses/> et <http://garp.univ-bpclermont.fr/guilde/dea/>) et qu'elle dispose d'un *Guide du Doctorant* très fourni (<http://garp.univ-bpclermont.fr/guilde/Alire/guide>).

Gilbert Béréziat, nouveau président de l'université Paris VI

M. Gilbert Béréziat a été élu le lundi 29 janvier, président de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. Il succède à Jean Lemerle et a pris ses fonctions le 4 mars dernier.

Signalons à cette occasion que le site www.paris6.jussieu.fr, créé en juillet 2000, a été classé dans les dix meilleurs sites universitaires sur audit ministériel.

Environnement, hygiène, sécurité

Une formation pour la manipulation et le transport des MDI et TDI

L'European Isocyanate Producers Association (ISOPA) s'est associée aux transporteurs européens de produits chimiques en vrac afin de lancer un programme spécial de formation à l'intervention en cas d'urgence, destiné aux conducteurs amenés à manipuler les diisocyanates MDI et TDI utilisés dans la fabrication de polyuréthanes. Vingt-quatre spécialistes industriels issus de dix pays européens ont assisté à cette formation et vont à leur tour former plus de 200 conducteurs partout en Europe au transport et à la manipulation efficaces et sûrs des MDI et TDI.

Les conducteurs assistent sur vidéo à un exercice en situation réelle et évaluent leur capacité à maîtriser des problèmes techniques imprévus dans le cadre de deux scénarios proposés en fin de formation. Le cours dispensé insiste tout particulièrement sur les manœuvres de chargement et de déchargement des camions, ainsi que sur les mesures permettant de réduire les risques lors de la manipulation du produit.

Trois membres ISOPA, spécialistes de l'intervention en cas d'urgence, ont mis au point la formation en collaboration avec l'industrie du transport de produits chimiques en vrac. Il s'agit des sociétés Huntsman Polyurethanes, Dow Benelux et Lyondell Chemical Europe.

La formation fait partie intégrante du soutien accordé par l'ISOPA à l'engagement global de l'industrie chimique en matière de politiques responsables de santé, de sécurité et d'environnement. Elle est disponible sur CD-Rom dans sept langues : anglais, français, néerlandais, italien, espagnol, suédois et turque

- E-mail ISOPA : cve@isopa.org

Nouvelle stratégie pour les produits chimiques en Suède

Un produit chimique n'a nullement besoin d'être un toxique puissant pour, à l'avenir, être frappé d'interdiction : il suffit qu'il laisse des traces durables dans la nature ou qu'il s'accumule dans des organismes vivants. C'est l'idée directrice de la nouvelle stratégie concernant les produits chimiques, proposée par le ministre de l'Environnement suédois. La législation actuelle vise principalement toute substance prouvée ou supposée nocive pour la santé et l'environnement. Ces substances sont bien entendues incluses dans la nouvelle proposition qui englobe aussi les produits classés comme indésirables et devant, si possible, être retirés du marché. Les produits ne contiendront plus de mercure en 2003, ni de cadmium ou de plomb en 2010. Par ailleurs, à partir de 2005, ils ne devront plus libérer de substances organiques qui se déposent durablement dans la nature. En 2007, les substances cancérigènes et celles pouvant modifier les facteurs héréditaires et la reproduction seront éliminés des articles vendus aux consommateurs. En 2010 au plus tard, des informations sur les caractéristiques des substances chimiques et sur les risques pour la santé et l'environnement figureront sur tous les produits en vente. En 2015, toutes les substances ayant tendance à se déposer durablement dans les sols devront avoir disparu. D'autre part, pour une centaine de matières ne faisant pas partie de celles bannies, on établira au plus tard en 2010 des valeurs indicatives pour pouvoir juger de leur impact sur l'environnement. Une version anglaise de la proposition « Chemical strategy for a non-toxic environment » est disponible sur le site <http://miljo.regeringen.se/pressinfo/index.htm>.

- Information recueillie dans : *Sciences & Technologies en Suède*, 9 février 2001, n° 144 (revue de presse éditée par l'Association Franco-Suédoise pour la Recherche (AFSR), Box 5203, SE-102 45 Stockholm (e-mail : info@afsr.se), en collaboration avec le Service Culturel et Scientifique de l'Ambassade de France en Suède).

Divers

88 % des Français font confiance à la science

C'est ce que révèle une vaste étude réalisée par la Sofres pour *L'Usine Nouvelle* et le ministère de l'Éducation Nationale. Les résultats ont été annoncés à l'occasion du colloque « Science et Société : le Progrès en question » qui s'est tenu en février dernier au CNAM (Paris) en présence d'Hubert Curien et de Jack Lang, et ont été publiés dans *L'Usine Nouvelle* n° 2766 du jeudi 15 février 2001.

La science dispose donc aujourd'hui d'un très fort capital de confiance (en première place, loin devant les grandes entreprises (58 %), la justice (52 %) et surtout les médias (29 %)). C'est un résultat plutôt inattendu dans le contexte actuel. Les Français font confiance aux chercheurs pour améliorer leur vie quotidienne, notamment en matière de santé et d'environnement. Ils se prononcent en faveur d'un accroissement des crédits à la recherche, et la recherche fondamentale, même si elle ne débouche pas forcément sur des applications pratiques, retrouve une plus grande légitimité qu'au début des années 90 : 52 % des personnes interrogées sont favorables à son développement, contre 39 % en 1994. Les Français désirent également une plus forte implication des entreprises à l'effort de recherche. Cependant, la perception globale est à la dégradation de l'environnement (surtout en ce qui concerne la qualité de l'air des villes (96 %)), perception beaucoup plus noire que celle des Allemands, des Américains ou des Anglais.

D'autre part, l'image du chercheur demeure ambiguë : si 87 % des Français estiment que les chercheurs sont des gens dévoués qui travaillent pour le bien de l'humanité, 82 % pensent que ceux-ci, grâce à leurs connaissances, ont un pouvoir qui peut les rendre dangereux (empreinte du mythe de Frankenstein ?).

La cote de confiance de la chimie n'a pas été étudiée. On peut espérer qu'elle bénéficie de la même popularité, même si 90 % des Français veulent que l'agriculture n'utilise plus d'engrais chimiques. Ce chiffre très élevé est probablement dû à une mauvaise connaissance de l'agriculture moderne.

SB

« Les Journées de l'Énergie » du 14 au 20 mai 2001

Afin que l'ensemble des Français puisse mieux se familiariser avec les questions énergétiques, Christian Pierret, secrétaire d'État à l'industrie, a décidé de lancer l'opération " Les Journées de l'Énergie " qui se dérouleront du 14 au 20 mai prochain. Bâties sur le modèle des Journées du Patrimoine ou de la Semaine de la Science, ces journées doivent permettre au grand public d'approfondir ses connaissances et de s'informer sur les questions énergétiques, en particulier dans leur dimension industrielle, afin de l'aider à se forger une opinion sur des sujets techniques et complexes.

Ces journées sont organisées en partenariat avec les industriels de l'énergie et toute autre organisation désireuse d'y contribuer.

• **Informations :** Fabrice Dambrine, direction générale de l'énergie et des matières premières. Tél. : 01.44.97.05.71.

E-mail : fabrice.dambrine@industrie.gouv.fr. <http://www.industrie.gouv.fr>

Création d'un forum sur le site Internet du Cercle Initiative et Réflexion sur la Recherche, l'Éducation et la Science (CIRRES)

Le CIRRES est une association loi 1901 fondée en janvier 1998. Il rassemble des acteurs du secteur public et du secteur économique, convaincus que l'éducation, la recherche scientifique, la technologie et l'innovation sont les grands défis de l'intelligence sur lesquels se prépare l'avenir de notre pays.

Pour développer l'échange d'informations entre ses membres et accroître leur nombre, le CIRRES a créé un site Internet, récemment doté d'un forum.

• **CIRRES**, 113, rue Monge, 75005 Paris. <http://www.ifrance.com/cirres-forum/acces>

Forum USA 2001 : un forum-emploi pour jeunes ingénieurs et scientifiques expatriés

Pour permettre à un maximum de scientifiques français expatriés de participer à cette manifestation, n'hésitez pas à en parler autour de vous.

Organisé depuis 1990 par la Mission Scientifique et Technologique de l'Ambassade de France aux États-Unis, le Forum USA a pour vocation de faciliter les contacts entre les responsables d'entreprises françaises et les jeunes ingénieurs et scientifiques expatriés. Au fil des années, cette manifestation est devenue un rendez-vous de référence et reste à ce jour le plus important forum-emploi de ce type en Amérique du Nord.

S'articulant autour de rencontres entre scientifiques, responsables du recrutement des entreprises et dirigeants d'organismes d'aide à la création d'entreprises, cette manifestation annuelle a fait la preuve de son efficacité. Ainsi, en 2000, quelques 30 entreprises, associations de PME et organismes de recherche, sont venus rencontrer 1 200 ingénieurs et scientifiques expatriés. A l'issue de cette manifestation, plus de 300 embauches potentielles ont été concrétisées.

Le Forum USA travaillera à vos côtés tout au long des mois précédents la manifestation afin d'optimiser votre recrutement en transmettant votre CV aux entreprises et en mettant à votre disposition leurs offres d'emplois. Sur les lieux du Forum, vous pourrez rencontrer les industriels suivant un programme d'entretiens établi selon vos souhaits et ceux des recruteurs, mais aussi assister aux présentations des activités et politiques de recrutement des groupes industriels et PME « high tech », et participer à des tables rondes sur des sujets comme la création d'entreprises en France.

Les inscriptions seront ouvertes sur le site du Forum : <http://www.forumusa.org>, où vous pourrez trouver toutes les informations complémentaires.

Cette année, le Forum USA 2001 se déroulera successivement à Boston (31 mars, 1-2 avril), Chicago (3-4 avril), San Francisco (5-6 avril).

- **Renseignements : Véronique Huguet, assistant to the Counselor for Science and Technology.** Tél. : +1 (202) 944.6032. Fax : +1 (202) 944.6244.
E-mail : veronique.huguet@amb-wash.fr

Nouveaux produits

ISEA® : une nouvelle gamme de décapants

Atofina a développé une gamme de décapants peintures pour façades destinée aux professionnels du bâtiment. Formulée à partir de DMSO, de co-solvants organiques, d'activateurs et de charges minérales, ces nouveaux solvants agissent sur un large spectre de peintures et sont étiquetés non toxiques et respectueux de l'environnement. De plus, ils n'ont aucune action sur les matériaux de construction (PVC, profilés aluminium...). Ils attaquent rapidement (en 1 à 3 heures) le revêtement et le décolle en le faisant cloquer.

Diffraction des rayons X : D8 DISCOVER avec GADDS pour chimie combinatoire

Ce nouveau système de Bruker AXS (Advanced X-Ray Solutions) a été spécialement conçu pour le criblage rapide des banques de données. Le D8 DISCOVER, couplé au logiciel GADDS, est destiné à une analyse rapide et automatisée des composés, rapport amorphe/cristallin, taille des cristallites, pour les catalyseurs, polymères, composés pharmaceutiques et biochimiques, batteries, semi-conducteurs et matériaux pour l'optoélectronique.

- <http://www.bruker.fr>

Enseignement : lancement d'une nouvelle rubrique

Nous souhaitons créer une nouvelle rubrique sur l'enseignement pratique de la chimie, en publiant chaque mois un ou deux protocoles expérimentaux. L'objectif de cette rubrique est de permettre un échange entre enseignants d'universités, de classes préparatoires aux grandes écoles, de BTS, d'IUT, d'écoles d'ingénieurs et aussi du secondaire.

Pour cela, nous vous sollicitons et vous demandons de nous envoyer les sujets de TP que vous réalisez avec vos étudiants tant en chimie analytique, inorganique, qu'organique. Le sujet devra être accompagné d'une courte introduction : niveau du TP, public visé, temps du TP, notions illustrées, techniques employées, commentaires sur le déroulement de la séance, problèmes éventuels, rendement, techniques d'analyse s'il s'agit d'une synthèse et, si possible, les spectres RMN, IR, UV-visible joints au texte. Il faudrait y faire figurer la liste du matériel ainsi que les produits utilisés, les risques et le coût de la ou des manipulations (éventuellement). Il serait intéressant de trouver également les questions relatives à ce TP. Enfin, si vous pouvez fournir une bibliographie : origine de la manipulation, complément bibliographique sur la manipulation et son exploitation.

D'avance nous vous remercions pour votre participation et nous espérons que cette rubrique sera un moyen d'échange fructueux entre collègues et aidera chacun au renouvellement et à l'enrichissement de ces séances de TP.

Pour le comité de rédaction : Nicolas Cheymol.

L'Actualité Chimique, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60.

Fax : 01.40.46.71.61. E-mail : nd.cheymol@infonie.fr

DIOXINE : DE LA CRISE À LA RÉALITÉ

120 pages, 83 F
Les Éditions de l'université de Liège

Ce petit livre a pour but d'apporter des éléments de compréhension, de réflexion, de décision peut-être à la suite de ce que les auteurs appellent la crise de la dioxine. Sept articles et onze auteurs s'attachent à fournir des informations, des explications et des analyses accessibles à un public assez large, contributions au débat démocratique. Ce n'est donc pas un livre sur la dioxine mais bien sur la crise liée à la contamination d'aliments pour les animaux par des huiles contenant des dioxines.

Ceci dit, il présente pour près de la moitié de ses 120 pages de solides et très pédagogiques exposés sur les dioxines et les furannes, les conditions de leur formation, leur stabilité dans l'environnement, les techniques analytiques appropriées, leur toxicité et les risques pour les humains. Les analyses sur la toxicité humaine et les risques associés font part des incertitudes actuelles qui peuvent provenir de plusieurs causes : il est difficile de passer des modèles animaux à l'homme ; l'exposition aux dioxines, sauf situations exceptionnelles (Seveso par exemple), est à très faible dose et les effets sont plus stochastiques que déterministes ; les sources de dioxines sont multiples, l'exposition est diffuse et les dioxines peuvent n'être qu'une partie d'un ensemble complexe de contaminants. C'est solidement argumenté, mais ceux qui ont eu l'occasion de travailler avec des collègues vietnamiens s'étonneront que le cas du Vietnam ne soit que très peu mentionné (à deux reprises sauf erreur) et pas exploité. Il y a dans ce pays une situation d'école, malheureusement : épandage systématique et prolongé de dioxines, sous-produits de fabrication contenus dans l'agent orange (plusieurs dizaines de kg) ; dioxines produites à partir des molécules constitutives de l'agent orange dans les incendies saisonniers dans les zones défoliées. Il est vrai que les études épidémiologiques, environnementales, médicales faites au Vietnam sont encore insuffisantes, mais il est évident qu'elles pourraient en se développant apporter des connaissances nouvelles sur les risques liés aux expositions à la

dioxine. Il est vrai aussi qu'il existe là-bas des situations sanitaires (excès de certains types de cancer, de malformations et de handicaps mentaux) bien corrélées semble-t-il aux expositions. Cette remarque est un appel aux chercheurs, de la Communauté européenne notamment.

La partie qui traite plus spécifiquement de la crise est bien naturellement très orientée par la situation belge. L'impact économique sur la production et la commercialisation des produits animaux est étudié à partir de données locales, mais c'est un exemple qui peut venir conforter des études faites dans d'autres pays. D'autres « accidents » dans le monde sont en effet comparés à la crise belge par leur origine, leur déroulement et leurs conséquences. Le livre enfin ouvre une réflexion sur un nouveau mode de gestion de la sécurité alimentaire.

Il est assez remarquable que des spécialistes de plusieurs disciplines s'assemblent pour donner un éclairage multiple sur un événement qui préoccupe par ses causes comme par ses conséquences une partie importante de la population. Ils donnent ainsi des éléments pour étayer une intervention citoyenne. C'est un exemple à suivre en Belgique, en France et ailleurs. Mais si les analyses et les avis des experts sont indispensables, ils ne peuvent clore le sujet. La vie de la communauté, comme celle de l'individu, sont concernées et c'est bien de politique qu'il s'agit. Le citoyen est en la matière l'égal de l'expert le plus compétent. Il peut apparaître que des solutions techniques, juridiques, gestionnaires peuvent permettre de sortir d'une crise ; donnent-elles l'assurance que d'autres du même type ne pourront survenir ? Quand des crises s'enchaînent, la dioxine, la vache folle, peut-être demain certains OGM, n'y a-t-il pas en amont des facteurs de crise dont il faudrait faire aussi l'analyse ? Ce sera certainement l'objet d'un autre livre et d'un nouveau débat.

Pierre Vermeulin

RADIOCHIMIE : MATIÈRE RADIOACTIVE ET RAYONNEMENTS IONISANTS

Rapport sur la science et la technologie
n° 4, juillet 2000

382 pages, 400 F
Éditions Tec & Doc

Ce livre est le quatrième d'un ensemble de onze, suivi d'un douzième donnant une synthèse globale, qui est la réponse à la demande faite en juillet 1998 à l'Académie des sciences par le gouvernement d'un rapport bisannuel sur l'état de la science et de la technologie. C'est donc un élément du rapport 1998-2000.

Ce livre, comme les autres, a été élaboré par un groupe de travail, formé des spécialistes du domaine. Sur la radiochimie ont donc travaillé, sous la direction de Robert Guillaumont, des chercheurs, enseignants ou décideurs du CEA, du CNRS, de l'université, des agences ou industries de la filière électronucléaire. C'est certainement le meilleur ensemble de compétences que l'on puisse rassembler actuellement.

Le livre est divisé en deux parties. La première, bilingue français-anglais, est une présentation de la radiochimie, ses rapports avec la chimie, son état présent, la recherche et les enjeux du futur, les moyens à mettre en œuvre. En une cinquantaine de pages, on a une vision d'une discipline qui a pris son essor en France, qui s'est développée ici et à l'étranger dans un contexte industriel lié au développement des applications civiles et militaires mais qui, depuis quelques décennies, connaît des difficultés aussi bien dans les organismes de recherche que dans les universités malgré les besoins qu'impliquent, notamment, la maîtrise de la filière électronucléaire et les applications médicales ou environnementales de la radioactivité.

La seconde partie est une reprise thème par thème de l'analyse globale, état de la discipline, recherches cognitives, environnement et vivant, recherches technologiques et propositions pour développer la discipline et pour former les spécialistes indispensables.

Le tout est dans un langage clair, accessible aux non-spécialistes, qui donne une vue, sinon exhaustive du moins très large, d'un état de la discipline, des enjeux économiques, industriels, sociétaux de son maintien et de son développement, qui permet et appelle des décisions concrètes de ceux, les ministères concernés, qui ont commandité le rapport.

Deux propositions sont faites concrètement. La première est de constituer un consortium français de recherche en

radiochimie qui coordonnerait les recherches, établirait les priorités en matière de programmes et de moyens de recherche. La seconde est de dynamiser la formation de spécialistes en radiochimie et dans ses applications dans les universités et les écoles d'ingénieurs. La nécessité de donner dans l'enseignement, à tous niveaux, une culture du nucléaire est aussi et heureusement soulignée : les décisions à prendre dans un proche futur sur l'avenir de la filière électronucléaire demandent que les citoyens soient largement et rigoureusement informés.

Ce rapport a été soumis à l'Académie des sciences et approuvé en mai 2000. Il a été transmis au ministre de la Recherche en octobre 2000.

Ce serait très dommageable qu'un tel travail reste un document de bibliothèque, aussi précieux soit-il. Les auteurs demandent qu'un chargé de mission soit rapidement désigné pour proposer les suites à lui donner. C'est une demande citoyenne. *L'Actualité Chimique* se ferait un devoir et un plaisir de se faire l'écho de ces suites. Nous reviendrons prochainement dans le journal sur la chimie et la gestion des déchets radioactifs, ce sera une contribution à un débat bien nécessaire.

Pierre Vermeulin

TERRE & EAU, AIR & FEU

Pierre Laszlo
Éditions Le Pommier
250 F

Il y a fort à parier que Pierre Laszlo enfant passait le soir de longs moments à contempler au travers des rideaux de sa chambre les étoiles produites par les lumières de la rue. Il a dû se mouiller les pieds pour admirer les irisations des taches d'huile de vidange dans les flaques d'eau. Et si la famille Laszlo aimait le

chou rouge, ce qui n'est pas prouvé malgré nos recherches, il avait bien dû observer que le jus pouvait en certaines circonstances changer de couleur. Le petit Laszlo devait avoir le don de s'émerveiller et de s'étonner. Et avec l'âge, ça ne lui a pas passé. Il a gagné en plus la passion de comprendre et de faire comprendre.

Voici un livre qui n'a pas pour objet la vulgarisation scientifique, même s'il nous donne à connaître avec des mots à la portée de tous des faits, des hypothèses, des réponses à des questions que l'on croit à la lecture s'être toujours posées. C'est bien plus : une promenade sur des itinéraires où l'auteur à plaisir à nous emmener. Chemin faisant, on y trouve de la chimie bien sûr, mais aussi des réflexions sur le passé des faits rencontrés, sur leurs résonances dans la vie des gens, des évocations artistiques qu'ils font naître. Pierre Laszlo s'arrête parfois à un point de vue pour nous dire ses doutes et ses certitudes, ses coups de cœur et ses humeurs, bonnes et mauvaises. C'est le compagnon qui connaît bien sa route, qui voit bien au-delà des pierres du chemin et qui nous invite à lever le nez, nous aussi.

Pour tracer ses itinéraires, Pierre Laszlo a choisi les quatre éléments d'Empédocle, constitutifs de la matière, la terre, l'eau, l'air, le feu. Manière de montrer que l'auteur veut couvrir tout le champ, non de la connaissance - il est trop vaste et trop complexe -, mais de ce que peut être un scientifique, avec ses savoirs et ses ignorances, ses doutes et ses certitudes, sa sensibilité, sa culture.

Pierre Laszlo peut quand même être pris en flagrant délit d'angélisme quand il assure dans sa conclusion que les pratiques des scientifiques pourraient être le fondement d'une morale nouvelle venant en relais de celle dont nous sentons les limites. Il est trop plongé dans le milieu pour ignorer les petits arrangements avec

la rectitude que peuvent provoquer l'ambition et la soif de pouvoir de certains de nos collègues. Les scientifiques sont des hommes comme les autres, ni plus ni moins vertueux. Mais il est vrai qu'une culture s'appuyant aussi sur la formation scientifique de tous pourrait induire de nouvelles exigences morales.

Nous avons voulu tester la méthode expérimentale en matière d'appréciation littéraire. Nous avons choisi une personne se disant résolument réfractaire à tout ce qui est scientifique et notamment à la chimie, ça existe malheureusement. Nous lui avons fait lire le livre. Elle est allée jusqu'au bout et elle a aimé. Preuve, à condition de reproduire l'expérience, que Pierre Laszlo a bien atteint le but qu'il visait.

Lisez donc ce livre, il est bon. Mieux offrez-le, car il est aussi beau que bon avec une illustration remarquable.

Pierre Vermeulin

A signaler

- **Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data**
E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter
3rd édition, 421 p., 298 FF, avec CD-Rom. Springer-Verlag, 2000
- **Décharges : quel avenir ?**
Gérard Bertolini, 108 p., 125 FF
Société Alpine de Publications
- **Handbook of hydroxybenzophenones**
Robert Martin, 664 p., 305 \$, Kluwer Academic Publishers, 2000
- **A life of magic chemistry : autobiographical reflections of Nobel Prize winner**
Georges A. Olah, 25,50 £
John Wiley & Sons Ltd, février 2001
- **Métrologie en chimie de l'environnement**
Philippe Quevauviller, 272 p., 300 F
Éditions Tec & Doc, janvier 2001

Revue

COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Numéros spéciaux :

- Série IIc-Chimie : spécial René Poilblanc (n° 4 et 5/6, 1999) : 240 F

- Série IIc-Chimie : spécial Yves

Jeannin (n° 2 et 3, 2000) : 300 F

• <http://www.elsevier.fr/direct/1387-1609>

HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES

Sciences Humaines, hors série n° 31 réalisé

avec le département des Sciences de l'homme et de la société du CNRS, décembre 2000/janvier 2001, 66 p., 48 F

Ce numéro est développé suivant trois grands axes : les grandes étapes de la science, les communautés scientifiques, les démarches de la science.

BUP (BULLETIN DE L'UNION DES PHYSICIENS)

Sommaire du n° 830, janvier 2001 Cahier n° 1

- Pour saluer notre entrée dans le troisième millénaire et plus modestement dans le nouveau siècle, par Josette Maurel.
- Il y a 100 ans, Henri Becquerel confirmait l'existence de la radioactivité qu'il découvrit en 1896 par Michel Barquins.
- « Mesurer » une courbe dérivée, par Christian Petitfaux, Jacky Bouillot.
- Pendule quasi simple pour acquisition informatisée, par Jacques Royer.
- La mesure des distances astronomiques, par Jean-Luc Colas.
- Le ciel en 2001, par Jean-Pierre Caussil, Philippe Simonnet.
- Sciences et technologies : pourquoi les filles ?, par Madeleine Sonnevile.
- Quelques réflexions à propos de l'orientation vers les disciplines scientifiques à l'université et en particulier celle des jeunes filles, par Huguette Delavault.
- BUPDOC3, un outil de recherche documentaire pour l'enseignement de la physique et de la chimie : utilisations pratiques, par Bernard Montfort et le groupe « Base de données ».
- Collège autour d'un thème
 - Les matériaux et la chimie de troisième, par Dany Launer.
 - La poudre d'aluminium et l'échec d'expériences classiques, par Jean-Louis Vignes et al.
 - Les matériaux dans l'environnement, par Jean Jourdain.
 - Chimie et canettes de boissons..., par Christian Westphal.
 - La corrosion, par Sébastien Duval.

- Passage du courant dans un métal et dans une solution, par Jean Jourdain.
- Le fer peut-il brûler dans l'air ?, par Jean Jourdain.
- Lors des combustions, la masse change-t-elle ?, par Roger Marical, Jacques Bouret.
- Réactions de quelques matériaux avec l'air, par Jean Jourdain.
- Le thermoformage, par Roger Marical.
- Distinguer les plastiques : à quoi bon ?, par Dany Launier.
- Essais sur six matières plastiques, par Jean-Charles Lapostolle, Denis Pouzet.
- Matériaux et emballages : quelques ressources, par Serge Betton, Jean Jourdain.
- Des emballages pour des boissons, par Daniel Taverne.
- Vu sur le site de l'UdP.
- Épreuve du diplôme national du brevet.
- Jeu de sept familles : grandeurs, unités, appareils de mesure, par Anne Goube.
- Sciences à l'école
 - De la physique en école maternelle, par Patrice Schiller.
 - Du questionnement à la connaissance en passant par l'expérience, par Jean-Pierre Sarmant.
 - Présentation du Plan de rénovation de l'enseignement des sciences et de la technologie à l'école, par Jean-Pierre Sarmant.
 - De l'opération « La main à la pâte » au Plan de rénovation de l'enseignement des sciences et de la technologie à l'école.
- **Olympiades de la chimie**
 - Charte du concours national des olympiades nationales de la chimie, par Michel Boyer.
- **Vu au laboratoire**
 - Expérience de mesure de la vitesse de

la lumière dans une fibre optique, par Georges Dravet.

Cahier n° 2

• Physique

- Recherche de modèles expérimentaux : mise en œuvre de la méthode de Levenberg-Marquardt à l'aide d'Excel, par Christian Achard, Maurice Schwing.
- La déviation horizontale de la chute des corps : peut-on mesurer une déviation vers le Sud ?, par Elie Belorizky, Jean Sivardière.
- Utilisation de la matrice de rotation des angles d'Euler dans l'étude de problèmes de dimension 3, par Thierry Duhoo.
- Calculs simples de pH : diagramme d'utilisation des formules d'approximation, par Léopold Hünenberger.
- Extension de la notion de potentiel vecteur, par Bruno Jech.
- De l'importance du potentiel vecteur magnétique, par Bruno Jech.
- Potentiels et champs dipolaires, par Bruno Jech.
- Courants électriques et potentiel vecteur, par Bruno Jech.
- Autour du modèle de l'électron élastiquement lié, par Olivier Joachim.
- Effet de peau dans une bobine : modélisation-bilan énergétique d'un circuit RLC série, par Michel Krob.
- Causalité en physique : KO ça I Lé ?, par Malik Mamode.
- Chimie
 - Tracés de courbes avec Implicitplot de Maple®, par Jean-Michel Toledano.
 - Synthèse et caractérisation électrochimique du poly(3,4-éthylènedioxythiophène), par Alexandre Lima, Saïd Sadki.

Multimédias

CD-ROM

Catalyse, chimie et ordinateurs

Les chercheurs du groupe « Théorie et modélisation » du CNRS ont accédé à des systèmes non descriptibles par des équations algébriques. Ils ont pu traiter des systèmes non séparables sur une machine de 16 000 processeurs. Les résultats leur ont permis de constituer une bibliothèque sur CD-Rom de modèles mathématiques appliqués aux expériences catalytiques.

Le CD-Rom contient plus de 5 000 fichiers. Il est disponible auprès de Yves

Boudeville, Institut de recherche sur la catalyse, Groupe « Théorie et modélisation », CNRS-ENS de Lyon.

• Tél. : 04.72.44.53.49. E-mail :

Yves.Boudeville@catalyse.univ-lyon1.fr

INTERNET

Plate-forme européenne de services dédiés aux professionnels du laboratoire

En février dernier, Labgeneration a annoncé le lancement officiel du site www.labgeneration.com en France et en Allemagne. Destiné à devenir la première plate-forme européenne indépendante

d'information et de services dédiés aux professionnels du laboratoire, il s'adresse à l'ensemble des chercheurs, des acheteurs, des fabricants et des distributeurs.

La plate-forme met en relation tous les intervenants, mais ne vend aucun matériel. Les fournisseurs bénéficient d'une palette de services comprenant des offres de promotions et de lancement de nouveaux produits ainsi que des services de déstockage et de matériel d'occasion. Les laboratoires peuvent, quant à eux, obtenir les meilleurs prix par l'organisation de contre-enchères.

La 14^e Conférence annuelle de l'ECIS* ou les Jeux olympiques des physico-chimistes européens

Patras, 17-24 septembre 2000

Gilbert Schorsch**

1. Généralités

A égale distance d'Olympie et de Delphes, Patras a accueilli cette année la 14^e Conférence annuelle de l'ECIS. Unité de lieu, mais aussi de temps : la conférence s'est tenue au moment où débutaient à Sydney les Jeux olympiques d'été.

Après Dubrovnik et Dublin, c'était donc au tour de l'équipe du professeur Petros Koutsoukos, de l'Institut de Génie Chimique de l'université de Patras, d'organiser la manifestation.

Mais les efforts des organisateurs n'ont été que partiellement récompensés. Après l'embellie de Dublin, la participation au colloque (185 participants) n'a été que légèrement supérieure à celle enregistrée à Dubrovnik en 1998 (165 participants), pourtant pénalisée par les affrontements ethniques dans l'ancienne Yougoslavie. Et comme les années précédentes, la participation industrielle sur la scène grecque s'est réduite à une pâle figuration (une seule conférence industrielle par Aventis, et moins de 10 % des participants !).

Une nouvelle fois, les absents ont eu tort car le niveau et l'intérêt des diverses présentations ne se démentent pas. La conférence aborde en effet des problèmes de formulation des milieux dispersés qui ne concernent pas seulement les industries traditionnelles (encres, peintures, adhésifs...), mais aussi les sciences de la vie, plus por-

Retour aux sources

La visite d'Olympie

Les Jeux panhelléniques, célébrés en l'honneur de Zeus à Olympie, sont certainement bien antérieurs à 776 av. J.-C., date de la première Olympiade.

Pour la plus grande fête du monde grec, les participants s'affrontaient pendant trois jours consécutifs dans des courses à pied, des courses de chars et de chevaux montés sur l'hippodrome et, enfin, dans la lutte et le pentathlon, à nouveau dans le stade.

Les vainqueurs, véritables héros, de retour dans leur cité, étaient proclamés citoyens à vie.

Les Jeux olympiques ancienne formule dégénérent au moment de la conquête de la Grèce par les Romains et furent supprimés en 394 par l'empereur Théodose.

Le site d'Olympie revit grâce aux fouilles archéologiques du XIX^e siècle, d'abord françaises mais surtout allemandes, qui se poursuivent d'ailleurs toujours.

Honneur aux fondateurs

La création de l'ECIS est nettement plus récente (1985). Une poignée de professeurs européens, dont B. Lindman (Lund), M. Corti (Milan) et H. Hoffmann (Bayreuth), toujours très impliqués, voulaient offrir aux jeunes chercheurs européens, universitaires et industriels, une tribune annuelle pour présenter et discuter leurs résultats... Clin d'œil de l'histoire, le comité directeur de l'ECIS a profité de la Conférence à Patras pour nommer membres à vie la demi-douzaine de pères fondateurs.

Mais, à l'instar de la renaissance des Jeux olympiques à Athènes en 1904, les conférences de l'ECIS, sous peine de disparaître, devront rapidement se moderniser. Victimes de leur succès, elle se sont progressivement et exclusivement transformées en tribune de présentations purement universitaires, destinées à étoffer les CV des futurs enseignants-chercheurs. Parmi les 185 participants de cette année, 165 présentaient une conférence, une communication ou un poster. Si les prochains organisateurs n'y prennent garde, les prochaines conférences de l'ECIS risquent de se transformer en Jeux olympiques sans commissaires et sans spectateurs.

* ECIS : European Colloid and Interface Society

** E-mail : cgschorsch@aol.com

teurs actuellement (agroalimentaire, cosmétique, pharmaceutique...).

2.

Les préoccupations

A l'examen des thèmes des sessions et des titres des conférences invitées (tableau I), trois grandes lignes de préoccupations se précisent simultanément :

- **L'approfondissement des mécanismes moléculaires d'interactions entre tensioactifs et polymères naturels et synthétiques**, non seulement en solution, mais aussi à l'état concentré, comme aux interfaces ou dans les phases organisées (cristaux liquides, phases lamellaires ou liposomes...). Ces interactions sont étudiées en faisant appel à l'arsenal complet des

techniques, de l'échelle moléculaire (biréfringence, RMN, absorption de fluorescence...) au macroscopique (diagramme de phase, rhéologie...) en passant par le mésoscopique (cryo-TEM, RX, SANS...). Nous passons d'une époque - où une technique analytique bien maîtrisée était utilisée à la chaîne, et appliquée, sans scrupule, à un grand nombre de systèmes différents - à la période actuelle, où un nombre de plus en plus limité de systèmes modèles sont soumis à un nombre croissant de techniques complémentaires. D'ailleurs, les laboratoires se groupent de plus en plus pour partager leurs expériences. Ce glissement a ainsi, et fort heureusement, permis de mettre en évidence les artefacts des différentes techniques. Ces phénomènes intéressent particulièrement l'industrie pharmaceutique pour le

ciblage des molécules à activités biologiques (protéines, ADN...).

- **Le perfectionnement des techniques de caractérisation des milieux dispersés** : les techniques optiques - diffusion/diffraction de rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde et l'angle d'observation sont adaptés à la taille des objets à visualiser - constituent toujours des techniques de choix. Les travaux en cours s'orientent autant vers l'adaptation des techniques existantes (ex. cuve de détection de faible épaisseur pour l'étude par diffusion d'émulsions concentrées huile dans eau par l'équipe d'O. Glatter, université de Graz) que vers la prise de conscience de la complémentarité des techniques. L'étude des suspensions concentrées, au cœur des préoccupations industrielles, a précipité la mise en évidence

Tableau I - Les sessions

Auto-assemblage d'amphiphiles

Président : **B. Lindman (Lund, Suède)**

- *Interactions entre vésicules à base de tensioactifs cationiques et de polymères de charges opposées*, par M. Miguel (Coimbra, Portugal)
- *Mécanismes d'association des polymères et leurs interactions avec des tensioactifs*, par J. Iliopoulos (Paris, France)

Interactions polymères/tensioactifs

Président : **B. Lindman (Lund, Suède)**

- *Interactions entre polymères et petites molécules en solution*, par H. Diamant (Chicago, États-Unis)
- *Cristallisation de substances minérales dans des mélanges de polymères et de tensioactifs en solution*, par E. Leontidis (Chypre)

Caractérisation des suspensions concentrées

Président : **P. Schurtenberger (Fribourg, Suisse)**

- *Dynamique des milieux colloïdaux au voisinage de la transition vitreuse par observation 3D*, par E. Weeks (Cambridge, États-Unis)
- *Comment lever le brouillard de la diffusion multiple ?*, par G. Wegdam (Amsterdam, Hollande)

Interactions moléculaires dans les films minces

Président : **J. Rosenholm (Helsinki, Finlande)**

- *Réactions enzymatiques aux interfaces*, G. Brezesinski (Postdam, Allemagne)

- *Transition de phases induites par l'adsorption de tensioactifs*, par D. Vollhardt (Postdam, Allemagne)

Tendances dans les techniques de caractérisation,

Président : **O. Glatter (Graz, Autriche)**

- *Eau libre et liée par DSC*, par N. Garti (Jérusalem, Israël)

Les colloïdes dans les applications biologiques

- *Contraste de phase et forces moléculaires dans les phases lamellaires, de phospholipides modifiées par des sucres*, par T. Zemb (Saclay, France)
- *Nanoparticules polymériques pour le relargage de médicaments*, par M.T. Peracchia (Vitry, France)
- *Relargage d'ADN dans les cellules eukaryotes à l'aide de liposomes*, par G. Mossa (Rome, Italie)

Biocolloïdes

Président : **E. Melo**

- *Étude des interactions protéines/tensioactifs par les techniques microscopiques*, par V.J. Morris (Norwich, Angleterre)

Rhéologie

Président : **H. Hoffmann (Bayreuth, Allemagne)**

- *Diffusion induite par cisaillement*, par J. Mellema (Twente, Hollande)
- *Structure hors équilibre de suspensions colloïdales cisillées*, par T. Palberg (Mayence, Allemagne)

de cette réelle complémentarité. La conférence de G. Wegdam l'a parfaitement illustrée. Ainsi, deux voies sont actuellement connues pour s'affranchir de la diffusion multiple dans les milieux denses :

- l'utilisation d'une source cohérente de RX, type synchrotron, à cause du faible contraste,

- le recours à la diffusion de lumière croisée.

En combinant les deux techniques, il est possible d'extraire toutes les informations statiques et dynamiques en fonction du vecteur d'onde, pour décrire le comportement de particules de silice dans un mélange eau/glycérol.

- **Les applications des colloïdes, en particulier dans le domaine pharmaceutique** où nanoparticules, microcapsules ou liposomes sont de plus en plus utilisés pour la vectorisation des principes actifs. Ceux-ci posent à la fois des problèmes de fabrication et de stabilité, dont la résolution passe par la maîtrise des interactions (voir ci-dessus).

3. La distribution des prix

Actualité oblige, une attribution de médailles remplacera fort à propos le compte rendu détaillé de la manifestation (tableau II). Les raisons majeures du choix proposé sont résumées dans les commentaires suivants.

Les médailles par équipe

C'est incontestablement la **session consacrée à la caractérisation des milieux concentrés** qui s'est avérée la

plus riche. L'actualité du sujet, la compétence des intervenants - dont deux médailles d'or individuelles (voir ci-dessous) -, la qualité des discussions expliquent ce choix.

Les équipes du département de Physique de l'université de Fribourg (P. Schurtenberger), de l'Institut de Chimie de l'université de Graz (O. Glatter), de l'Institut de Physique de l'université de Mayence, auxquelles il faut associer G.H. Wegdam (Amsterdam) et P. Levitz (CNRS, Orléans) ont présenté des conférences de qualité sur la caractérisation des milieux concentrés et l'étude des transitions de phases (sol/gel, verre/cristal...) dont l'industrie européenne ne profite pas assez. A chaque fois, les présentateurs n'ont pas hésité à revenir sur les bases physiques et les théories d'interprétation de leurs expériences. Ils ont été plus discrets sur la description et la préparation de leurs systèmes d'étude...

Sur l'ensemble du colloque, les équipes de l'école scandinave, autour de B. Lindman (université de Lund) et de J. Rosenholm (université de Helsinki), et celles de l'école allemande (des universités ou des Max Plank de Mayence, Bayreuth ou Postdam) restent toujours bien présentes et actives. Mais c'est aux **chercheurs de l'Irish Center for Colloid Science and Biomatériaux** que revient cette année la palme de la meilleure prestation d'ensemble avec plus d'une douzaine de présentations. La tenue de cette conférence à Dublin, en 1999, n'est certainement pas étrangère à cette montée en puissance. Cette médaille confirme le rôle moteur que peut jouer l'ECIS dans la motivation des équipes.

Les médailles individuelles

Celle d'**Éric Weeks** récompense une avancée dans la visualisation du déplacement des particules au voisinage de la transition vitreuse par microscopie confocale et traitement d'image. Les déplacements sont très coopératifs et la taille des clusters en mouvement croît au fur et à mesure que l'on s'approche de la transition (voir *Science* 287, 627 du 28/1/2000).

Celle de **G.H. Wegdam** reconnaît l'originalité, pour ne pas dire le caractère un peu provocateur de la présentation. Le retour aux phénomènes physiques et aux théories de base dans l'interprétation des mesures de diffusion ont conduit le conférencier à combiner source cohérente de RX et diffusion croisée de la lumière pour étudier des systèmes concentrés (voir ci-dessus).

Dans une manifestation destinée essentiellement aux jeunes, le côté pédagogique des présentations doit être recherché. L'étude de l'action d'une phospholipase sur l'hydrolyse d'énantiomères phospholipidiques par microscopie de fluorescence en monocouches par **G. Brezesinski** peut être citée comme un modèle du genre. En commençant, à chaque stade de la démonstration, par analyser et par formuler la question posée, et en sélectionnant ensuite la technique et l'expérience en conséquence, le conférencier a certainement suscité des vocations de chercheur...

Par une caractérisation physico-chimique minutieuse de l'adsorption de polymères statistiques ou bloc (des polyisobuténylsuccinimides) sur du noir de carbone ou sur de la poudre d'aluminium (par isotherme d'adsorption, microcalorimétrie et diffusion de

Tableau II - Le palmarès (par le rédacteur de l'article).

| | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|--|
| Médailles par équipes | • Meilleure session | La caractérisation des suspensions concentrées (président P. Schurtenberger) |
| | • Meilleure prestation d'ensemble | Irish Center for Colloid Science and Biomatériaux (K.A. Dawson, V. Buckin) |
| Médailles individuelles | • Innovation | E. Weeks (Division of Engineering and Applied Science, Cambridge, États-Unis) |
| | • Originalité | G.H. Wegdam (Van der Waals-Zeeman Institute, Amsterdam, Pays-Bas) |
| | • Pédagogie | Ex æquo : G. Brezesinski (Max Plank, Potsdam, Allemagne) Y. Chevalier (CNRS, Vernaison, France) |

neutrons), **Y. Chevalier** a mis en évidence deux régimes d'adsorption - l'un irréversible en milieu dilué, l'autre réversible à forte concentration et lié à la formation d'hémi-micelle. La manière de présenter la démarche a été aussi intéressante à suivre que le résultat obtenu.

Conclusion

Les travaux présentés lors des conférences de l'ECIS concernent directement les industriels. Prévue initialement pour des présentations de jeunes chercheurs, la manifestation a acquis une crédibilité mais elle doit se professionnaliser à l'image des Jeux

olympiques modernes. Elle doit se transformer en une confrontation élargie entre industriels et universitaires. Les deux protagonistes auraient certainement tout à gagner de cette confrontation. La compétitivité de l'industrie chimique européenne est en cause. Une prise de conscience de la responsabilité des deux communautés est nécessaire.

Interrogations sur l'avenir des conférences de l'ECIS

Nous avons profité de la proximité de Delphes pour interroger la Pythie.

Si nous avons bien interprété ses prophéties, elles peuvent se résumer en trois points :

• L'intérêt de l'ECIS

L'ECIS a le mérite de rassembler des communautés aux compétences complémentaires (physico-chimistes, physiciens, biologistes... voir article) qui - en dehors de l'association mondiale correspondante, l'ACIS (Association of Colloid and Interface Scientists) ne se réunissant que tous les 4 ans -, n'ont guère l'occasion de se rencontrer. Elle comble un vide et répond à un véritable besoin.

Ce carrefour doit non seulement être préservé, mais aménagé, car il mérite mieux et peut offrir plus qu'une simple tribune d'échange de publications universitaires. Les sujets abordés traitent des problèmes scientifiques, en amont du développement de formulation.

• Leur dérive

Au fil des ans, des désaffections ont progressivement réduit la participation et ainsi tari une véritable confrontation des idées.

- Les industriels furent les premiers à bouder (40 à 50 % d'industriels pour une participation de 300/400 personnes les premières années). La présentation de thématiques trop spécialisées ou l'utilisation d'un jargon trop technique dans un premier temps et, plus récemment, un manque de temps ou de matière pour préparer et présenter des conférences industrielles valables expliquent cette défection.

- L'absence d'équipes universitaires très représentatives a été remarquée par la suite (Bristol, Wageningen, ICS Strasbourg ou CRPP Bordeaux...). Abondance de colloques ou rivalités d'équipes ?

Les conférences ne motivent donc plus qu'un cercle limité de spécialistes qui risquent de tourner en rond.

• Les propositions pour redynamiser les conférences

Elles portent simultanément dans trois directions :

• Une meilleure information

Une meilleure information préalable sur les problèmes scientifiques et pratiques abordés, une plus grande rigueur dans la préparation du programme et dans le contenu des conférences plénières et invitées, attireront certainement davantage de participants industriels.

• Une réflexion de fond sur les véritables objectifs de la conférence

Échange sur les avancées de recherche (prises en charge par les grandes équipes européennes) ?

Partage, dissémination des connaissances et motivation de nouvelles équipes dans les pays européens où les moyens d'étude ne sont pas aussi développés ?

Les moyens de prendre en compte ces deux axes peuvent être trouvés facilement. Une aide pourrait certainement être recherchée auprès de la Commission européenne pour l'organisation de ce type de réunions.

• Un appel à la responsabilité des parties prenantes

L'échange des avancées ou le partage des connaissances exigent qu'industriels et équipes universitaires de renommée acceptent de participer activement à cette discussion. Il y va de la compétitivité de l'industrie européenne et du maintien de la compétence de ses équipes de recherche.

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

Séminaires de chimie organique

Caen
Section Normandie
- 27/04 : B. Crousse
(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 51)
• M.-Cl. Lasne. Tél. : 02.31.45.28.92.
E-mail : lasne@ismra.fr

Séminaires mensuels d'électrochimie 2001

Bordeaux
- 10 mai à 14 h : *Ultramicro-électrodes, nouvelles perspectives et nouveaux enjeux*, par Christian Amatore (ENS).
- 21 juin à 14 h : *Croissance électrochimique de films métalliques à l'interface air/liquide*, par Raphaël Saliba, CRPP.
(*L'Act. Chim.*, déc. 2000, p. 51)
• Alexander Kuhn.
Tél. : 05.56.84.65.73.
E-mail : kuhn@enscpb.u-bordeaux.fr
<http://www.enscpb.u-bordeaux.fr/lacrem>

Conférences de chimie organique de l'IRCOF

Section Normandie
(*L'Act. Chim.*, février 2001, p. 62)
- 29 mars : François Natt
- 12 avril : Chantal Andraud
- 3 mai : Fabrice Chemla
- 22 mai : Mark Bradley
• Gérard Plé. Tél. : 02.35.52.24.48.
E-mail : gerard.ple@univ-rouen.fr

27 mars 2001

Journée de printemps

Paris
Division Chimie organique
(*L'Act. Chim.*, février 2001, p. 61)
• Éric Fouquet. Tél. : 05.56.84.28.29.
E-mail : e.fouquet@lcoo.u-bordeaux.fr

2-4 avril 2001

Journées communes des divisions Catalyse/

Chimie de coordination

Villeneuve d'Ascq
(*L'Act. Chim.*, février 2001, p. 61)
• E-mail : cocat@univ-lille1.fr
<http://www.ensc-lille.fr/recherche/congres/cocat.html>

3-5 avril 2001

3^e Colloque Science et technologie des poudres

Nancy
(*L'Act. Chim.*, oct 2000, p. 57)
• Hervé Muhr. Tél. : 03.83.17.51.90.
E-mail : cpic@ensic.u-nancy.fr

19 avril 2001

Journée de printemps

Le Bourget du Lac
Section Rhône-Alpes
(*L'Act. Chim.*, février 2001, p. 62)
• D. Sinou. Tél. : 04.72.44.62.63.
E-mail : sinou@univ-lyon1.fr

3-4 mai 2001

Journées scientifiques 2001

La Pommeraye-sur-Loire
Section Bretagne-Pays de Loire
(*L'Act. Chim.*, février 2001, p. 61)
• Jack Cousseau. Tél. : 02.41.73.53.75.
E-mail : SFC2001@univ-angers.fr

13-18 mai 2001

Gecom-Concoord 2001

Albé
(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 51)
• Univ. Louis Pasteur.
Tél. : 03.88.41.62.90. E-mail : gecomconcoord@chimie.u-strasbg.fr
<http://gecomconcoord.u-strasbg.fr>

15-17 mai 2001

VIM 2001 : visualisation, image, modélisation

Nancy
(*L'Act. Chim.*, oct. 2000, p. 57)
• Claude Poulain. Fax : 03.83.17.52.15.
www.ensic.u-nancy.fr/VIM2001/

28-29 mai 2001

Journées de l'AMAC

Besançon

Section Bourgogne-Franche-Comté
(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 50)
• C. Dubois, J. Vebrel.
Tél. : 03.81.66.65.02.
E-mail : claude.dubois@univ-fcomte.fr

30 mai-1er juin 2001

18^e JIREC-10^e MIEC

Nice
Commission interdivisions Enseignement
(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 50)
• J.-P. Rabine. Tél. : 04.92.07.61.23.
<http://www.unice.fr/cdiect/>

5-9 juin 2001

Journées d'électrochimie 2001

Marrakech (Maroc)
Groupe Electrochimie
(*L'Act. Chim.*, février 2001, p. 62)
• Secrétariat des JE'01.
Tél./Fax : + 212 (7) 77 54 40.
E-mail : je01@fsr.ac.ma

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.

2-6 juillet 2001

10th ISHHC : International Symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis

Villeurbanne
(*L'Act. Chim.*, oct. 2000, p. 57)
• Catherine Santini.
Tél. : 04.72.43.18.10.
<http://www.cpe.fr/lcoms/shhc10/>

15-18 juillet 2001

Fast reactions in solution meeting : FRIS 2001

Versailles

(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 49)
• F. Terrier. Tél. : 01.39.25.44.50.
E-mail : fris01@chimie.uvsq.fr
<http://www.uvsq.fr/rech/colloques/010715fris.html>

11-13 septembre 2001

Journées de chimie organique JCO 2001

Palaiseau
Division Chimie organique
(Droits d'inscription réduits avant le 10 mai 2001)
(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 50)
• M. Pereyre. Tél. : 05.56.84.64.41.
E-mail : m.pereyre@lcoo.u-bordeaux.fr

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)
• E-mail : bozio@chfi.unipd.it

13-16 octobre 2001

Formula III

La Grande Motte
Groupe Formulation
(*L'Act. Chim.*, février 2001, p. 63)
• Chantal Ianarelli, C2S.
Tél. : 01.47.71.90.04.
E-mail : c2s@club-internet.fr

27-29 novembre 2001

31^e Colloque annuel du GFP dans le cadre du colloque SAGE 2001

Bordeaux
Division Matériaux polymères et élastomères
(*L'Act. Chim.*, janv. 2001, p. 50)
• LCPO, ENSCPB. Tél. : 05.56.84.84.86.
E-mail : sage2001@enscpb.u-bordeaux.fr
www.enscpb.u-bordeaux.fr/lcpo/fr/sage.htm

Calendrier des manifestations à venir

25-30 mars 2001

6th European Conference on liquid crystals

Halle/Saale (Allemagne)
• Renseignements : H. Kresse, Martin-

Luther Universität Halle-Wittenberg,
Institut für Physikalische Chemie,
Mühlpforte 1, 06108 Halle/Saale
(Allemagne).
Tél. : +49 345 552 58 46.
Fax : +49 345 552 71 57.

E-mail : kresse@chemie.uni-halle.de
<http://phys.chemie.uni-halle.de/events/eclc2001/index.html>

26-28 mars 2001

Color cosmetics summit 2001

Nice

• Renseignements : Intertech,
19 Northbrook Drive, ME 04105
Portland (États-Unis).
Tél. : +1 (207) 781 9800.
Fax : +1 (207) 781 2150.

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

26-30 mars 2001

École de printemps 2001 - La couleur des matériaux

Roussillon

- Renseignements : Yannick Baduel, Association Okhra, 84220 Roussillon. Tél. : 04.90.05.66.69. Fax : 04.90.05.66.69. E-mail : Mbarrois@aol.com

27 mars 2001

Journée d'information : actualités réglementation transport marchandises dangereuses

Paris

- Renseignements : Dominique Rain, Union des Industries Chimiques, Le Diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex. Fax : 01.46.53.11.04.

27-28 mars 2001

Caractérisation et propriétés d'usage des poudres

Paris

- Renseignements : Estelle Pauchard, Euroforum, 35, rue Greneta, 75002 Paris. Tél. : 01.44.88.14.97. Fax : 01.44.88.16.75. E-mail : infoindustrie@euroforum.fr http://www.euroforum.fr

27-29 mars 2001

Les Journées européennes des composites 2001

Paris La Défense

- Renseignements : Sika, 84, rue Edouard Vaillant, BP 104, 93351 Le Bourget Cedex. Tél. : 01.49.92.80.33. Fax : 01.49.92.80.97.

28-29 mars 2001

Les outils biologiques dans les procédés et les techniques d'analyse

Dijon

- Renseignements : Agoral, 1, avenue des Olympiades, 91744 Massy Cedex. Tél. : 01.69.93.50.81. Fax : 01.69.93.50.44. E-mail : agoral@ensia.inra.fr

28 mars - 1 avril 2001

1st EFCATS School on catalysis : new trends in catalysis research and application

Prague (Rép. Tchèque)

- Renseignements : Jiri Dedecek, EFCATS School on catalysis, J. Heyrovsky Institute of Physical

Chemistry, Dolejskova 3, CZ-18223 Prague 8 (Rép. Tchèque).
E-mail : SCHOOL@jh-inst.cas.cz
http://www.jh-inst.cas.cz/school

29 mars 2001

Corps plastiques creux et microbiologie

Rouen

- 5^e Journée de travail du Groupe Corps plastique creux.
- Renseignements : Claude Kirsche, Service des relations industrielles, INSA de Rouen. Tél. : 02.35.52.83.07. Fax : 02.35.52.84.17. E-mail : Claude.Kirsche@insa-rouen.fr

3 avril 2001

Séminaires du service des molécules marquées

Saclay

- Les séminaires ont lieu à 11 h à la bibliothèque du bât. 547 du CEA/Saclay.
- Effets de groupes fluoroalkylés sur les propriétés biologiques de composés naturels : exemple de l'artémisinine, par J.-P. Bégue (Faculté de Pharmacie/CNRS, Châtenay-Malabry).
- Renseignements : Contacter le secrétariat du SMM en téléphonant au 01.69.08.52.55.

4-5 avril 2001

Les enzymes : de la production à l'évolution moléculaire

Paris

- Renseignements : Société Française de Microbiologie, 287, rue du Docteur Roux, 75724 Paris Cedex 15. Tél. : 01.45.68.81.79. Fax : 01.45.67.46.98. E-mail : cmurphy@pasteur.fr http://www.sfm.asso.fr

22-25 avril 2001

3rd International Symposium Reaction kinetics and the development and operation of catalytic processes

Ostende (Belgique)

- Renseignements : Rita Peys, Reaction Kinetics, c/o TI zwv, Ingenieurshuis, Desguinlei 214, B-2018 Antwerpen (Belgique). Tél. : +32 (3) 216 09 96. Fax : +32 (3) 216 06 89. E-mail : kine@conferencet.ti.kviv.be http://www.ti.kviv.be/conf/kinetics.htm

25-26 avril 2001

III^e Journées sur les polymères organiques et leurs applications (JPOA III)

Marrakech (Maroc)

- Renseignements : Secrétariat des JPOA III, MM. Raihane et Kaddami, Faculté des Sciences et Techniques-Guéliz, département de Chimie, BP 618, 40000 Marrakech (Maroc). Tél. : +212 (4) 43 46 88. Fax : +212 (4) 43 31 70. E-mail : jpoa3@fstg-marrakech.ac.ma

25-27 avril 2001

3^e Conférence francophone de modélisation et simulation

Troyes

- Renseignements : Secrétariat du MOSIM'01, Dépt. d'ingénierie industrielle, Université de Technologie de Troyes, 12, rue Marie Curie, 10010 Troyes Cedex. E-mail : mosim01@univ-troyes.fr http://www.univ-troyes.fr/mosim01

3-4 mai 2001

3rd European Workshop on environmental catalysis

Maiori (Italie)

- Manifestation organisée par le groupe Catalyse de la Société Chimique Italienne.
- Renseignements : Paolo Ciambelli, Dip. Ingegneria chimica e alimentare, Università di Salerno, 84084 Fisciano (SA) (Italie). Tél. : +39 (89) 964151. Fax : +39 (89) 964057. E-mail : ciambelli@dica.unisa.it

8-10 mai 2001

15th French-Japanese Symposium on medicinal and fine chemistry

Nara (Japon)

- Renseignements : Henri-Philippe Husson, Faculté de pharmacie, Laboratoire de Chimie thérapeutique, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06. E-mail : husson@pharmacie.univ-paris5.fr

9-11 mai 2001

8^e Séminaire international sur les élastomères

Le Mans

- Renseignements : Luce Caytan, Centre de Transfert de Technologie du Mans, 20, rue Thalès de Milet, 72000 Le Mans. Tél. : 02.43.39.46.44. Fax : 02.43.39.46.47. E-mail : lcaytan@cttm-lemans.com

14-17 mai 2001

A+A 2001 : sécurité et santé au travail

Düsseldorf (Allemagne)

- Renseignements : Messe Düsseldorf GmbH, Postfach 10 10 06, 40001 Düsseldorf (Allemagne). Tél. : +49 (211) 45 60 01. Fax : +49 (211) 45 60 668. http://www.messe-duesseldorf.de

14-17 mai 2001

Envitec : salon international de l'approvisionnement et du recyclage

Düsseldorf (Allemagne)

- Renseignements : Messe Düsseldorf GmbH, Postfach 10 10 06, 40001 Düsseldorf (Allemagne). Tél. : +49 (211) 45 60 01. Fax : +49 (211) 45 60 668. http://www.messe-duesseldorf.de

15 mai 2001

Séminaires du service des molécules marquées

Saclay

- Les séminaires ont lieu à 11 h à la bibliothèque du CEA/Saclay.
- Les dendrimères : du design aux applications, par D. Astruc (Bordeaux I).
- Renseignements : Secrétariat du SMM. Tél. : 01.69.08.52.55.

25-27 septembre 2001

Eurocoat 2001 : peintures et adhésifs dans le transport et ses infrastructures

Lyon

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

24-27 septembre 2002

3^e Congrès mondial de l'émulsion

Lyon

- Renseignements : CME, 50, place Marcel Pagnol, 92100 Boulogne-Billancourt. Tél. : 01.47.61.76.89. Fax : 01.47.61.74.65. E-mail : alain.lecoroller@wanadoo.fr http://www.cme-emulsion.com

Renouvellement du Conseil d'administration de la Société Française de Chimie

Appel à candidatures

La Société Française de Chimie procédera, en juin 2001, au renouvellement de la moitié des administrateurs élus de son conseil d'administration, soit six membres (article 6 des statuts). Le vote de l'Assemblée générale se fera, comme de coutume, par correspondance.

Tous les membres de la Société Française de Chimie, à jour de leur cotisation, peuvent proposer leur candidature. Ils adresseront une lettre d'intention, accompagnée d'un curriculum vitae (limité à 25 lignes). Ces candidatures seront présentées au conseil d'administration d'avril 2001.

La date limite de réception des candidatures au secrétariat général de la Société Française de Chimie (250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris) est fixée au **13 avril 2001**, dernier délai (date de la poste).

DIVISIONS

Chimie analytique

Prix 2000 de la division

Le prix 2000 de la division Chimie analytique a été décerné à **Alain Walcarius**.

Chargé de recherche au CNRS, A. Walcarius est depuis 1995 au Laboratoire de chimie physique pour l'environnement (LCPE) à Nancy, dans l'équipe de chimie et électrochimie analytiques de J. Bessière (UMR 7564-CNRS, université Henri Poincaré, Nancy I).

Après sa thèse de doctorat dans le laboratoire de L. Lamberts à Namur, il effectue un stage post-doctoral à la New Mexico State University (États-Unis) dans le laboratoire de J. Wang.

Ses recherches menées au LCPE visent à montrer comment les raisonnements et les méthodes de la chimie analytique en général et de l'électrochimie en particulier permettent d'appréhender les réactions de transfert de matière aux interfaces minéral/solution qui jouent un rôle primordial dans le transport des polluants dans l'environnement. Elles se traduisent également par un développement méthodologique en analyse électrochimique avec des applications potentielles dans le domaine des procédés et des nouveaux systèmes de détection. Ses recherches ont fait l'objet de 43 publications et d'une soixantaine de communications.

Journées d'électrochimie 2001 : attribution de 2 bourses

A l'occasion de la tenue des Journées d'électrochimie du 5 au 8 juin à Marrakech, et afin d'encourager les doctorants à participer à cette manifestation, la division Chimie analytique attribuera 2 bourses de 2 500 francs chacune à titre de participation aux frais de déplacement de deux thésards présentant une communication orale.

Les candidats doivent envoyer leur CV, un résumé de la communication et la photocopie de leur carte d'étudiant au bureau de la division Chimie

analytique, SFC, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, avant le **13 avril 2001 inclus**.

Après la sélection des deux candidats, l'attribution de la bourse se fera dès la présentation d'un justificatif de paiement effectué par l'étudiant (billet d'avion, frais d'inscription, frais de séjour, etc.).

- Renseignements : Patrick Arpino.
E-mail : p.arpino@sfc.fr

Chimie de coordination

Prix 2000 de la division

Le prix 2000 de la division Chimie de coordination de la SFC a été attribué à **Jean-Jacques Girerd**, professeur à l'université Paris XI.

Ce prix récompense son activité de recherche sur la modélisation du site d'oxydation de l'eau à quatre manganèses dans la photosynthèse et ses travaux récents sur l'utilisation de complexes mono- et dinucléaires en chimie bioinorganique. Depuis plusieurs années, il anime avec enthousiasme le Laboratoire de chimie inorganique de l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay.

Ce prix lui sera remis lors de la réunion commune des divisions Chimie de coordination et Catalyse de la SFC qui aura lieu à Lille du 2 au 4 avril 2001.

SECTIONS

Alsace

Assemblée générale de l'antenne de Mulhouse

(Extraits du procès verbal de la séance du 7 décembre 2000 (ENSCMU, Mulhouse))

Après discussion sur le regroupement des deux sections Alsace (Strasbourg et Mulhouse) et après un vote, l'assemblée décide d'élire le comité qui ira négocier les modalités de la fusion des deux sections. Ont été élus : MM. Allonas, Carpentier, Fleury, Paillaud et Mlle Simon.

En conséquence, l'assemblée élit un bureau provisoire jusqu'à la fusion des sections :

Président : M. Fleury
Trésorière : Mlle Chaumeil
Secrétaire : M. Paillaud.

- J.-P. Fleury, ENSCMu, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. Tél. : 03.89.33.68.00.
Fax : 03.89.33.68.05.

Alsace/Lorraine/ Champagne-Ardennes

29-30 mars 2001

SFC Grand Est II

Nancy

Cette réunion fait suite aux journées SFC Grand Est organisées à Strasbourg en janvier 1999. Elle se fixe pour objectif de réunir l'ensemble des chimistes de la région Grand Est afin de leur permettre de présenter leurs travaux dans les différents domaines de la chimie, prise au sens le plus large. Elle se tiendra à la faculté des sciences de l'université Henri Poincaré Nancy I (Vandœuvre-lès-Nancy).

Les communications seront présentées soit par affiche, soit sous forme orale.

Huit conférences sur invitation sont d'ores et déjà prévues : Janine Cossy (Paris), Christian Cros (Bordeaux), Georges Guillermin (Reims), Jean-Yves Laronze (Reims), Michel Marraud (Nancy), Jean-Louis Rivail (Nancy), Francis Taulelle (Strasbourg), Raymond Ziessel (Strasbourg).

- Renseignements : Claire Hérold, Laboratoire de chimie du solide minéral, Université Henri Poincaré Nancy I, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex.
Tél. : 03.83.91.21.68.
E-mail : sflorraine@m6net.fr

Centre/Centre-Ouest

Compte rendu de la réunion scientifique des sections régionales Centre et Centre-Ouest

Cette réunion s'est déroulée le 17 janvier sur le campus de l'université de Poitiers.

La journée avait pour but principal de donner l'occasion aux étudiants en thèse des différents laboratoires de la section de présenter leurs travaux les plus récents et de se faire connaître. Pour cette raison, les communications orales ont été réservées en priorité aux doctorants et post-doctorants. Les posters, ouverts à tout le monde, ont fait l'objet d'une courte présentation orale de 5 minutes et 3 transparents. Une large place a été accordée à la discussion de ces présentations.

Le thème retenu pour cette année était « chimie fine et chimie douce ».

Une conférence plénière « *Environmental catalysis ; challenges and opportunities* » a été donnée par Michaël D. Amiridis (Department of Chemical engineering, University of South Carolina, Columbia, SC, États-Unis). Cette conférence a été suivie d'une présentation des activités du Laboratoire de chimie organique (UPRES EA 3169) de la Rochelle par Thierry Besson. Les conférences suivantes étaient centrées sur la préparation de produits à haute valeur ajoutée dans le domaine de la chimie organique, de la chimie des matériaux, des biomolécules et des principes actifs.

- Renseignements et résumés des communications disponibles auprès de D. Lemordant, Université de Tours, Faculté des Sciences, parc de Grandmont, 37200 Tours (lemordant@univ-tours.fr) ou de C. Kappenstein, LACCO, Université de Poitiers (Charles.Kappenstein@univ-poitiers.fr).

Lorraine

Nouveau bureau

Président : Philippe Lagrange

Vice-président : Yves Fort

Secrétaire : Claire Hérold

Membres : Anne Jonquière, Jean-Marie Daubenfeld, Gilbert Kirsch, Alain Marsura, André Merlin.

- Philippe Lagrange, Université Henri Poincaré, Nancy I, BP 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex. E-mail : Philippe.Lagrange@eeigm.inpl-nancy.fr

Normandie

La section Normandie et l'IRCOF (Institut de Recherche en Chimie Organique Fine) organisent les conférences suivantes qui se tiendront à 10 h 30 à la faculté des sciences de Rouen (IRCOF, amphitheâtre J.-M. Poirier).

- 29 mars 2001 : *Les oligonucléotides synthétiques dans l'industrie pharmaceutique*, par F. Natt (Novartis, Bâle, Suisse).

- 12 avril 2001 : Chantal Andraud (ENS Lyon) (titre non communiqué).

- 3 mai 2001 : *Synthèses diastéréosélectives de motifs propargyliques et homopropargyliques*, par F. Chemla (Paris VI).

- 22 mai 2001 (précédemment annoncée le 17 mai) : M. Bradley (université de Southampton, Grande-Bretagne) (titre non communiqué).

- Renseignements : Gérard Plé, Université de Rouen, Faculté des Sciences, IRCOF, UMR 6014 CNRS, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex. Tél. : 02.35.52.24.10. Fax : 02.35.52.29.71. E-mail : Gerard.Ple@univ-rouen.fr

31 mai 2001

Journée de conférences « Synthèse organique : stratégies et méthodes »

Rouen

Cette journée se tiendra à la faculté des sciences de Rouen (amphi Langevin) et sera animée par les conférenciers suivants : Mouâd Alami (faculté de pharmacie, Châtenay-Malabry), Ojvind Davidsson (université de Göteborg, Suède), Maurice Petitou (Sanofi Synthelabo), Patrick Rollin (université d'Orléans), Richard R. Schrock (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, États-Unis), Joëlle Vidal (université de Rennes I).

- Renseignements : Gérard Plé, Université de Rouen, Faculté des Sciences, IRCOF, UMR 6014 CNRS, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex. Tél. : 02.35.52.24.10. Fax : 02.35.52.29.71. E-mail : Gerard.Ple@univ-rouen.fr

PARRAINAGES

10 avril 2001

La contamination en milieu industriel

Saint Etienne du Rouvray

Cette journée scientifique, qui se déroulera à l'INSA de Rouen, est organisée en collaboration avec l'UIC Normandie et la Société des Experts Chimistes de France.

Des spécialistes particulièrement qualifiés aborderont le problème de la contamination de l'eau, de l'air et du sol, et l'un des juristes spécialisés dans les problèmes de contamination de l'environnement traitera des liens existant entre le droit et les études d'impact sur l'environnement.

Cette journée s'adresse aux industriels confrontés quotidiennement à ces problèmes, aux laboratoires de contrôle, aux universitaires et étudiants. Date limite d'inscription : 30 mars 2001.

- Renseignements : C. Letourneur, SECF, 23, rue du Cdt Jean Duhail, 94210 Fontenay-sous-Bois. Tél. : 01.48.76.17.24. Fax : 01.48.76.60.15. E-mail : chimexpert@chimexpert.org http://www.chimexpert.org

4-5 mai 2001

3^e Rencontres franco-belges de chimie organique

Houffalize (Belgique)

Manifestation organisée par la Société Royale de Chimie et la Société Française de Chimie.

Au programme :

- Vendredi 4 mai : - 9 h : accueil. - 10 h : *Substitution nucléophile aromatique en série arénetricarbonyl-chrome ou manganèse et réactivité des arènes-métaux*, par E. Rose (Paris VI).

- 11 h : *Nouvelles voies d'approche pour l'obtention de dérivés aminoalkyl- et aminoarylphosphoniques*, par N. Defacqz (univ. Catholique de Louvain-la-Neuve).

- 11 h 30 : *Machines moléculaires : de la molécule en solution vers l'espèce immobilisée*, par J.-M. Kern (Strasbourg).

- 12 h : Lunch, accrochage des affiches.

- 14 h : *Synthèse de nouvelles architectures macromoléculaires : implication de la polymérisation par ouverture de cycle*, par P. Dubois (Mons-Hainaut, Belgique).

- 15 h : *Synthèse de glycosyl-amino acides et de glycopeptides à partir de lactones dérivées de sucres*, par C. Taillefumier (Nancy).

- 15 h 30 : *Réactions radicalaires catalysées par des complexes de ruthénium*, par A. Demonceau (université de Liège).

- 16 h : pause café, séance de présentation des affiches.

- 16 h 30 : 5 brèves communications et présentation d'affiches.

- 19 h 30 : repas du soir.

• Samedi 5 mai :

- 9 h : *Reconnaissance de cations métalliques par des fluoroionophores. Comment améliorer la sélectivité*, par J.-L. Habib Jiwan (université Catholique de Louvain-la-Neuve).

- 10 h : *Acylsilanes dérivés de sucres. Synthèse et applications diverses*, par R. Plantier-Royon (Université de Reims).

- 10 h 30 : pause café.

- 11 h : *Synthèse et propriétés biologiques de 1^γ-2,4,6-thiatriazines*, par A. Stoller (Syngenta, Bâle).

Date limite des inscriptions : 1^{er} avril 2001

- Renseignements : Jean-Claude Braekman, Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, Service de chimie organique, CP 160/06, 50, av. F. Roosevelt, 1050 Bruxelles (Belgique). Tél. : +32 (2) 650 29 61. Fax : +32 (2) 650 27 98. E-mail : braekman@ulb.ac.be

10-11 juillet 2001

(précédemment annoncé les 11-12 juillet 2001)

Colloque sur les matériaux bifonctionnels

Strasbourg

Ce colloque, qui se tiendra à l'occasion du congrès de la Société Française de Physique SFP 2001, associera la communauté des chimistes et physiciens de l'état solide et des matériaux.

Ce colloque se propose de faire le point sur les méthodes d'élaboration et de caractérisation de nouveaux matériaux associant au moins deux propriétés physiques qui peuvent être couplées - magnéto-transport, magnéto-optique, photosensibilité, photoréactivité, piézoactivité...

Le souci des organisateurs sera de mettre en avant, pour chaque thème, la synergie entre chimie et physique, tant sur le plan expérimental que théorique.

- Renseignements : Marc Drillon, IPCMS, 23, rue du Loess, 67037 Strasbourg. Tél. : 03.88.10.71.31. E-mail : drillon@ipcms.u-strasbg.fr

Départ de Thérèse Chaudron

Thérèse Chaudron quitte la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Après ses études d'ingénieur chimiste à l'ESCOM, Mlle Chaudron a travaillé depuis 1967 pour les sociétés savantes SCI, puis coopération SCI-SFC et SFC.

Depuis 1990, elle exerce les fonctions de rédacteur en chef adjoint de *L'Actualité Chimique*, étant plus précisément chargée des relations avec les auteurs et de la rédaction des rubriques Informations générales, Manifestations et Activités de la SFC.

Discrètement efficace, Thérèse Chaudron séduisait par sa gentillesse, et l'équipe de rédaction n'oubliera pas, en outre, qu'elle est la mémoire de *L'Actualité Chimique*, se souvenant avec une grande précision de ce qui avait été publié dans le passé.

Je suis l'interprète de l'équipe de la SFC, permanents et bénévoles, pour l'assurer de nos sentiments amicaux et de tous nos souhaits pour sa nouvelle vie.

Bernard Sillion
Rédacteur en chef



Nouveau catalogue AVOCADO 2000/2001 !!!

11 000 molécules organiques ou inorganiques pour la Recherche et le Développement.
Quantités disponibles : du gramme à la tonne (nous consulter).

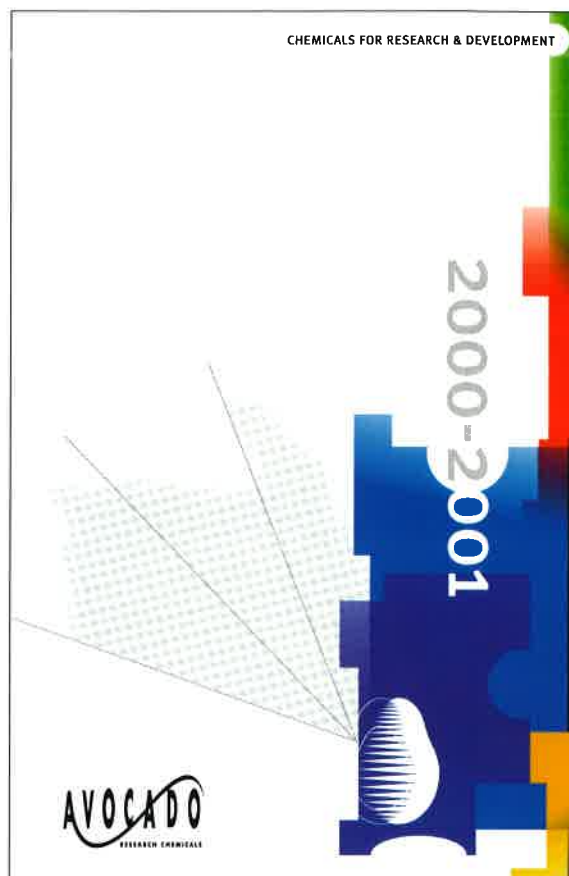
Des livraisons très rapides (en 24 h) franco de port et d'emballage depuis notre stock en région Rhône-Alpes.

Des offres de prix pour des quantités spéciales ou en multipacks.

Contactez-nous !!!

Tél. : 0800 777 133

Fax : 0800 575 123



Nos laboratoires de recherche et de production sont situés en Angleterre.

Nos équipes de chimistes expérimentées sont prêtes à étudier toutes vos demandes en quantités semi-bulk et bulk.

AVOCADO vous offre également un service performant de synthèse à façon dans la plus grande confidentialité.

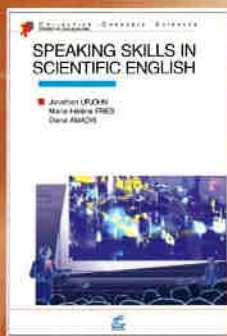


Contactez-nous !!!

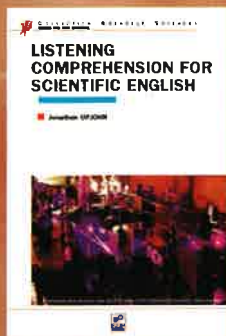
Tél. : 0800 777 133

Fax : 0800 575 123

ANGLAIS SCIENTIFIQUE



2-86883-457-4 • 160 p.
38,11€ (250 FF)



2-86883-444-2 • 88 p.
18,29 € (120 FF)

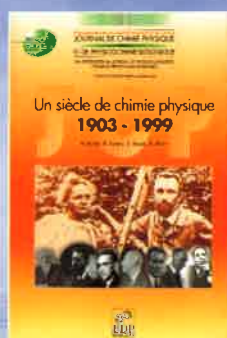


Livre : 2-86883-445-0 • 256 p.
16,77€ (110 FF)
Livre + 2 K7 audio : 2-86883-496-5
35,06€ (230 FF)

CHIMIE



2-86883-493-0 • 552 p.
44,21€ (290 FF)



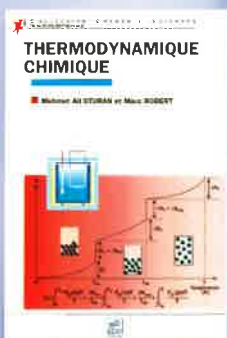
2-86883-434-5 • 344 p.
42,69€ (280 FF)



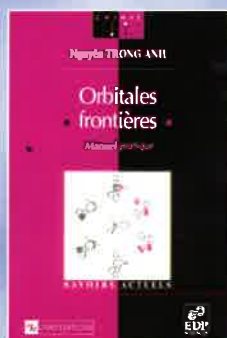
2-86883-462-0 • 392 p.
35,06€ (230 FF)



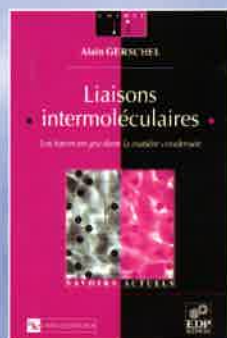
2-86883-372-1 • 456 p.
47,26€ (310 FF)



2-86883-458-2 • 260 p.
25,92€ (170 FF)



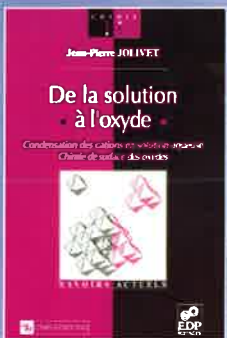
2-86883-378-0 • 272 p.
34,30€ (225 FF)



2-86883-376-4 • 288 p.
32,01€ (210 FF)



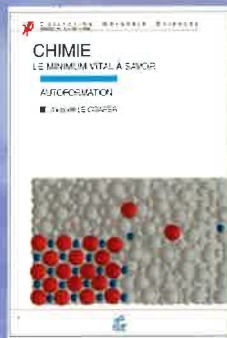
2-86883-373-X • 316 p.
36,59€ (240 FF)



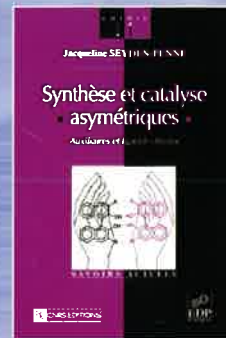
2-86883-371-3 • 400 p.
48,78€ (320 FF)



2-86883-447-7 • 440 p.
24,39€ (160 FF)



2-86883-446-9 • 164 p.
14,94€ (98 FF)



2-86883-367-5 • 568 p.
51,83€ (340 FF)