

Mensuel  
numéro

3

Mars 2003

# l'actualité chimique

Les lessives,  
comment ça marche ?



sfc  
société  
française  
de chimie

# EurJIC

European Journal of  
Inorganic Chemistry

## Your Journal

**NEW in 2003:** doubled frequency:  
now with 24 issues

**Higher ISI Impact Factor: 2.475**

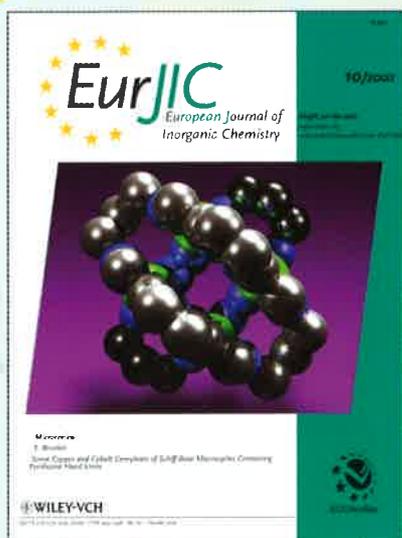
- Easy online submission through the Web
- Rapid publication times, especially for short communications

EurJIC is owned and supported by 13 national chemical societies: Austria, Belgium, Czech Republic, France, Germany, Greece, Hungary – together with the Hungarian Academy of Sciences – Italy, The Netherlands, Portugal, Spain and Sweden.

- Members benefit from attractive personal subscription rates

For more information please see [www.EurJIC.org](http://www.EurJIC.org)

## European Journal of Inorganic Chemistry



Wiley-VCH  
2003 24 issues  
ISSN Print 1434-1948  
ISSN Electronic 1099-0682

The *European Journal of Inorganic Chemistry* publishes full papers, short communications and microreviews on the entire spectrum of inorganic, bioinorganic, organometallic and solid-state chemistry.

Chairman of the Editorial Board:  
Ivano Bertini (Italy)  
Editor: Karen Hindson

## Order your copy now

Just fill in and fax to:  
+49 (0) 6201 606 172

- Please send a FREE sample copy
- Please enter our/my 2003 subscription to the *European Journal of Inorganic Chemistry*  
ISSN print 1434-1948  
ISSN electronic 1099-0682

### Institutional rates:

print or electronic  
Europe  € 2148  
Switzerland  sFr 3838  
All other countries  US\$ 2498  
Institutions can also choose both print and electronic access for only 5% more.

### Personal rates for members of the owner societies:

Europe  € 228  
Switzerland  sFr 478  
All other countries  US\$ 258

Prices include postage and handling charges.

Please tick:  private  business

Name \_\_\_\_\_

Address \_\_\_\_\_

City/Postcode \_\_\_\_\_

Country \_\_\_\_\_

Membership-No. \_\_\_\_\_

Date/Signature \_\_\_\_\_

Please return this order to your local subscription agent or to:

**Customers in Germany, Austria and Switzerland:**

Wiley-VCH Reader Service  
P.O. Box 10 11 61,  
D-69451 Weinheim, Germany  
Phone: +49 (0) 6201-606 147  
Fax: +49 (0) 6201-606 172  
e-mail: [subservice@wiley-vch.de](mailto:subservice@wiley-vch.de)

**Customers in all other areas:**

John Wiley & Sons, Ltd.  
Journals Administration Department  
1 Oldlands Way  
Bognor Regis West Sussex, PO22 9SA,  
England  
Phone: +44 (0) 1243-779 777  
Fax: +44 (0) 1243-843 232  
e-mail: [cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)

### FREE SAMPLE COPY

*European Journal of Inorganic Chemistry* is available online through Wiley InterScience: [www.Interscience.wiley.com](http://www.Interscience.wiley.com)

Register to browse the FREE online sample copy and receive FREE Tables of Contents automatically by E-mail.

14702093\_gu

WILEY-VCH

## RÉDACTION

**Rédacteur en chef :** Bernard Sillion  
**Rédactrice en chef adjointe :** Séverine Bléneau-Serdel  
**Secrétaire de rédaction, maquettiste, webmaster :** Évelyne Girard  
**Secrétaire de rédaction, activités de la SFC, manifestations :** Roselyne Messal  
**Chargés de rubrique :** Lydia Bonazzola (Enseignement), Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)  
**Comité de rédaction :** P. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), A. Audibert-Hayet (IFP), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), M. Blondel-Mégrelis (club Histoire), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SQI), M. Carrega (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-C. Daniel (groupe Formulation, GFP), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), Y. Gauduel (div. Chim. phys.), J.-S. Girardon (club des jeunes), G. Gros (chimie des procédés), J.-F. Lambert (div. Cat.), P. Pichat (ADT), A. Picot (Prévention des risques chimiques), P. Rigny (exp. scient.), Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), M. Verdaguier (UPMC), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide)  
**Journaliste stagiaire :** Colin Droniou  
 Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL

## ÉDITION

Société Française de Chimie  
 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
 Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61  
 E-mail : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr  
**Directeur de la publication :** François Mathey, président de la Société Française de Chimie  
**Imprimerie :** SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy  
**Maquettage articles :** e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Angle RS 114 et CT 1029, Casablanca (Maroc)  
 ISSN 0151 9093

## PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort  
 Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00  
 edif@wanadoo.fr  
 Index des annonceurs : p. 42

© SFC 2003 - Tous droits réservés  
 Dépôt légal : mars 2003

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

## TARIFS 2003 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)  
**Particuliers :** France 85 € - Étranger 90 €  
**Institutions :** France 183 € - Étranger 195 €  
**Membres de la SFC :**  
 abonnement inclus dans la cotisation  
**Abonnement :** SFC, Nadine Colliot  
 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
 Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61  
 adhesion@sfc.fr  
 Prix de vente au numéro : 18 € (port inclus)

<b>Éditorial</b>	<b>2</b>
Comment ça marche ?, par <b>B. Sillion</b>	2
<b>Comment ça marche ?</b>	<b>3</b>
Les lessives en poudre : un siècle d'innovations pour éliminer les taches, par <b>V. Nardello-Rataj, L. Ho Tan Tai et J.-M. Aubry</b>	3
<b>Recherche</b>	<b>11</b>
Material discovery and formulation optimization using high throughput methods, par <b>D. Charmot</b>	11
<b>Industrie</b>	<b>17</b>
De Chibret à Merck Sharp & Dohme : chimie et pharmacie font bon ménage en Auvergne, par <b>G. Schorsch</b>	17
<b>Enseignement</b>	<b>23</b>
L'expérience contre-intuitive, un outil au service de l'apprendre ?, par <b>R.-E. Eastes et F. Pellaud</b>	23
<i>Les travaux pratiques</i>	
Synthèse d'une coumarine, par <b>J. Lalande et A. Parenty</b>	27
Étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température et de la salinité. Introduction expérimentale du coefficient d'activité et de la relation de Van't Hoff, par <b>S. Mathé et J.-N. Foussard</b>	31
<b>Histoire de la chimie</b>	<b>36</b>
L'histoire de l'acétone à l'aube de la chimie organique, par <b>J.-D. Bourzat</b>	36
<b>Sociétés savantes</b>	<b>40</b>
L'EFB, Fédération Européenne de Biotechnologie	40
<b>En direct de l'UIC</b>	<b>41</b>
<b>Brèves scientifiques</b>	<b>43</b>
<b>Informations générales</b>	<b>45</b>
<b>Livres et médias</b>	<b>49</b>
<b>Manifestations</b>	<b>53</b>
8 <sup>e</sup> Rencontre des chimistes théoriciens francophones. Strasbourg, 16-20 septembre 2002, par <b>A. Dedieu</b>	53
Nouveaux développements en SEC et HPLC des polymères. Compte rendu de l'atelier GFP-UMPC, Paris, 30 septembre 2002, par <b>P. Castignolles</b>	55
En direct de l'Union des Physiciens (UdP). Clermont-Ferrand, 26-29 octobre 2002, par <b>M.-C. Vitorge</b>	56
Filières et recyclage 2002. Compte rendu du colloque de l'Ademe, Paris, 12-13 novembre 2002, par <b>Y. Dubosc</b>	57
Calendrier	59
<b>Activités de la SFC</b>	<b>61</b>
<b>Courrier des lecteurs</b>	<b>64</b>

## Comment ça marche ?

La journée commence... dentifrice, brosse à dents, shampoing... chimie ! La serviette de bain est douce... chimie ; il faut changer bébé... chimie ; votre pantalon n'a pas besoin de repassage... chimie ; vos vêtements sont chauds, imperméables, ils ne se tachent pas... chimie ; votre voiture consomme moins parce que plus légère (12 % de polymères)... chimie ; votre carburant n'encrasse pas le circuit, votre huile permet d'espacer les vidanges... chimie ; le bitume est silencieux... chimie ; l'écran de votre ordinateur ou de votre téléviseur s'illumine... chimie ; vous pratiquez un sport (ski, tennis, vélo, navigation...), matériels et vêtements sont plus résistants, plus légers, plus ergonomiques... la chimie est encore passée par là !

De l'industrie du bâtiment à la médecine ou à la chirurgie la plus sophistiquée, la chimie est là, bien que son rôle soit inconnu la plupart du temps.

Le paradoxe de la chimie, c'est qu'il y a une demande de plus en plus forte en produits chimiques dans le monde moderne pour satisfaire aux exigences les plus diverses en vue d'améliorer les produits de la vie courante, alors que la chimie n'est pas reconnue comme un facteur de progrès.

On le voit grâce à une enquête menée en 2000 dans plusieurs pays d'Europe pour évaluer l'image de la chimie en exprimant le rapport des impressions négatives sur les impressions favorables. Les résultats sont intéressants : en Allemagne, l'impression positive l'emporte, alors qu'en Suède, en France, en Espagne et en Belgique, les rapports « négatif sur favorable » sont respectivement de 2,8 ; 2,2 ; 1,5 et 1,3. Or, on sait que l'Allemagne, avec un mouvement « Vert » puissant, possède la première industrie chimique d'Europe. Que faut-il en conclure ? Les Verts allemands sont-ils plus clairvoyants que les autres ou l'industrie chimique allemande sait-elle mieux communiquer ?



Quoiqu'il en soit, il nous semble que la SFC doit jouer un rôle pour renverser la perception qu'ont la plupart de nos concitoyens de notre discipline.

Pour y contribuer, nous avons donc décidé d'ouvrir une nouvelle rubrique – *Comment ça marche ?* – pour illustrer l'importance de la chimie dans l'amélioration de la qualité de notre vie quotidienne. Cette rubrique n'est pas une revue sur un sujet destiné aux spécialistes. Elle doit pouvoir être lue de deux manières. Les non chimistes, les enseignants, les journalistes..., doivent pouvoir y puiser des réponses à des questions « grand public ». Mais sa lecture doit aussi apporter des informations à des scientifiques spécialisés dans d'autres domaines grâce à des encadrés rappelant des principes et des formules.

Nous avons choisi volontairement un exemple un peu provocant, celui des lessives, car pour beaucoup, la science n'y est pas très importante et le marketing est l'élément dominant. Lisez et tirez vos conclusions...

Ce sont nos amis du groupe Formulation qui ont apporté cette première contribution et qui sont des soutiens efficaces à cette nouvelle rubrique, tant il est vrai qu'un produit chimique est rarement vendu pur et que pour remplir une fonction, il doit être formulé pour couvrir un ensemble de propriétés.

Chers lecteurs, soyez attentifs à cette rubrique. Faites la vivre par vos critiques, vos suggestions et vos propositions.

**Bernard Sillion**  
Rédacteur en chef

# Les lessives en poudre

## Un siècle d'innovations pour éliminer les taches

Véronique Nardello-Rataj, Louis Ho Tan Tai et Jean-Marie Aubry

### Summary

#### Powder detergents. A century of innovations to remove stains

Everybody keeps in mind the famous « enzymes gloutons » and the « Omo's chimpanzees » but very few chemists suspect the complexity of detergent formulations. Actually, they take advantage of the most recent scientific discoveries in various fields: physical-chemistry of surfactants and hydrophilic polymers, enzymology, selective catalytic oxidation, photophysics and photochemistry. On the other hand, formulations are also in constant evolution on account of both increasingly constraining regulations and expectations of the consumers in terms of efficacy, security and practicality.

### Mots-clés

**Lessive, détergent, formulation, blanchiment, tensioactif, enzyme, peroxyde.**

### Key-words

**Detergent, formulation, bleaching, surfactant, enzyme, peroxide.**

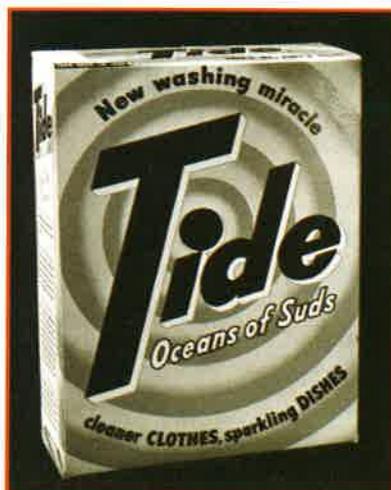


Figure 1 - TIDE, l'ancêtre des lessives modernes, dans lequel le savon, sensible au calcaire, avait été remplacé par un tensioactif de synthèse [1].

d'ailleurs si élevé que seules quelques grandes sociétés sont à même de maîtriser leur formulation, leur mise en forme et leur distribution à l'échelle mondiale (encadré 2).

Cet article a pour objectif de montrer, sur l'exemple des lessives en poudre pour lave-linge les plus utilisées en Europe actuellement (encadré 3), comment le chimiste de formulation a dû mettre en œuvre une variété de processus physiques, chimiques et biochimiques pour éliminer les salissures les plus rebelles.

### Une lessive en poudre : pour faire quoi ?

Les lessives en poudre représentent aujourd'hui environ 50 % de la production mondiale des lessives. Bien que leur fonction principale soit de nettoyer le linge, le consommateur attend bien d'autres qualités de sa poudre à laver. Tous ces critères techniques, réglementaires, environnementaux et économiques constituent le *cahier des charges* que le formulateur doit respecter lors de la conception du produit.

Les *critères techniques* concernent à la fois les *fonctions d'usage* et les *contraintes de procédé*. La fonction d'usage principale d'une lessive est le nettoyage du linge, autrement dit, l'élimination de tous les types de salissures et les odeurs corporelles adsorbées sur les fibres textiles. Les fonctions *secondaires* correspondent à des performances techniques moins essentielles mais que le consommateur attend de la part d'un produit évolué. Ainsi, pour une lessive, on cherchera à conserver ou à restaurer la souplesse au linge, à raviver les couleurs ou à empêcher le transfert des couleurs d'un article à l'autre. Les fonctions *tertiaires* sont qualifiées d'*hédoniques* car elles sont associées au plaisir que le consommateur peut éprouver au moment ou après l'utilisation du produit, par exemple l'odeur « de propre » subsistant sur le linge lavé et séché, mais aussi à la satisfaction de contribuer au respect de l'environnement en achetant un produit formulé à partir d'ingrédients complètement biodégradables et élaborés à partir de ressources végétales renouvelables. Les *contraintes de procédé* concernent aussi bien la préparation (homogénéité

Chacun s'accorde pour reconnaître l'utilité et l'efficacité des lessives destinées au lavage du linge. Cependant, leur utilisation quasi quotidienne et l'apparente naïveté des publicités relatives à ce type de produits ne laissent rien présuser du foisonnement d'innovations technologiques qu'elles dissimulent (encadré 1). Qui plus est, elles laissent croire aux utilisateurs et aux chimistes eux-mêmes, qu'il s'agit d'un produit simple, banal et dont la technologie est pratiquement figée.

Or, la réalité est tout autre car les fabricants de détergents, non seulement proposent aux consommateurs des formes de produits toujours plus pratiques à utiliser, mais imposent également une évolution permanente aux formulations de lessive en incorporant de nouveaux ingrédients permettant d'éliminer les taches plus efficacement, à plus basse température, tout en respectant mieux le linge et l'environnement. Le niveau technologique des lessives est

Encadré 1.

### Quelques exemples de publicités et d'innovations technologiques dans le domaine des lessives [2]

Dates	Innovations	Marques
1907	1 <sup>er</sup> détergent à base de <b>PER</b> borate et de <b>SIL</b> icate mélangés à du savon en poudre : « lave tout seul »	<b>PERSIL</b> (Henkel)
1946	1 <sup>er</sup> détergent de synthèse lancé aux États-Unis à base d' <b>alkylbenzènesulfonate (ABS)</b> : « un océan de mousse »	<b>TIDE</b> (P & G)
1952	Agents complexants ou « builders » : les <b>tripolyphosphates de sodium (STPP)</b>	<b>OMO</b> (Unilever)
1959	1 <sup>ère</sup> lessive en poudre non moussante : « recommandé par 49 marques de machines à laver »	<b>SKIP</b> (Unilever)
1964	L'écologie voit le jour : remplacement des ABS par les <b>LAS (linear alkylbenzene sulfonate)</b> en Allemagne puis en France, en Italie et au Japon	toutes les marques selon la réglementation
1968	1 <sup>ères</sup> lessives biologiques <b>en poudre</b> contenant des <b>enzymes</b> dégradant les taches protéiniques à basse température : « enzymes glutons »	<b>ARIEL poudre</b> (P & G) <b>ALA</b> (Unilever)
1978	Activateur du perborate : le <b>tétraacétyléthylènediamine (TAED)</b>	<b>SKIP</b> (Unilever)
1982	Lessives liquides isotropes à dissolution rapide dans l'eau	<b>VIZIR</b> (P & G)
1983	<b>Lessives liquides structurées</b> à base de <b>liposomes</b> permettant d'incorporer un taux important de STPP 1 <sup>ère</sup> lessive concentrée pour tous lavages	<b>WISK</b> (Unilever)
1987	1 <sup>ère</sup> <b>lessive en poudre compacte</b> lancée au Japon : « 10 fois plus concentrée »	<b>ATTACK</b> (Kao Corporation)
1989	1 <sup>ère</sup> lessive à base de <b>zéolithes</b> en remplacement des phosphates : « la propreté éclatante et la contribution à un meilleur environnement »	<b>LE CHAT</b> (Henkel)
1994	1 <sup>ère</sup> lessive à base de <b>catalyseur au manganèse</b> permettant d'éliminer les taches à basse température : « un concentré d'innovations »	<b>SKIP power</b> (Unilever)
1998	1 <sup>ère</sup> lessives en <b>pastilles</b> : « la propreté au meilleur de sa forme »	<b>SKIP tablets</b> (Le Chat Tabs)

Encadré 2.

### L'industrie des détergents

Marché de masse par excellence (20 millions de tonnes/an mondial) et de haute technologie, l'industrie des détergents est dominée par quatre sociétés multinationales, à côté de quelques opérateurs locaux dont le marché reste national [2].

#### Parts de marché européen par société en 1998

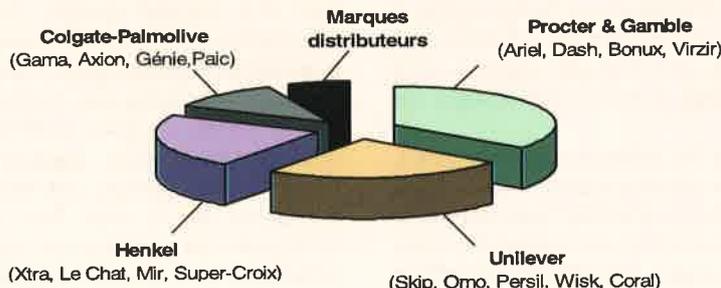






Figure 2.

du tensioactif dépend d'un grand nombre de facteurs (température de lavage, type de textile, forme du produit...), mais les deux paramètres essentiels pour obtenir une détergence optimale sont la *solubilité* du tensioactif et sa *concentration micellaire critique* (CMC). En Europe, on utilise généralement une combinai-

son de tensioactifs anioniques et non ioniques. Les premiers sont plus efficaces vis-à-vis des salissures polaires et particulaires, tandis que les seconds sont mieux adaptés à l'élimination des salissures grasses à des températures légèrement supérieures à leur point de trouble. La longueur moyenne des chaînes hydrocarbonées des tensioactifs employés varie entre  $\text{C}_{10}$  et  $\text{C}_{15}$ . Pour les tensioactifs non ioniques, appartenant le plus souvent à la famille des alcools gras éthoxylés, le nombre de motifs oxyde d'éthylène varie entre 5 et 9.

Les *alkylbenzène sulfonates de sodium* (ABS) sont les tensioactifs anioniques les plus utilisés (figure 2). Aujourd'hui, pour améliorer leur biodégradabilité et éviter ainsi la formation de mousse dans les rivières, les chaînes alkyles sont linéaires. De tous les tensioactifs anioniques de synthèse, ces « *linear alkyl sulfonates* » (LAS) sont les plus sensibles aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  présents dans les eaux dures. En conséquence, si la quantité d'agents anticalcaires est insuffisante, des sels de calcium peuvent précipiter et diminuer l'efficacité de la détergence. En termes de volume, les LAS sont les plus importants dans les détergents en poudre. L'utilisation des PAS (« *primary alkyl sulfate* »), moins sensibles aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  et plus biodégradables, se généralise, surtout dans les poudres concentrées (figure 2). Enfin, en Europe, les savons, ou carboxylates de sodium d'acides gras à chaîne longue ( $\text{C}_{16}-\text{C}_{22}$ ) d'origine naturelle, ne sont plus utilisés dans les poudres détergentes que comme anti-mousses grâce à leurs propriétés complexantes vis-à-vis des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

L'enlèvement des salissures grasses fixées sur le tissu fait intervenir plusieurs mécanismes dont le plus important est le *rolling-up*. En s'adsorbant sur la fibre et la salissure, les tensioactifs diminuent les tensions interfaciales entre le liquide lessiviel et la salissure. L'étalement de la salissure sur le tissu, caractérisé par « *l'angle de contact* »  $\theta$  diminue. Ce phénomène physico-chimique renforcé par l'agitation mécanique du lave-linge provoque le décollement de la salissure qui est ensuite maintenue dans le bain lessiviel par solubilisation au sein des micelles de tensioactifs ou par émulsification. Enfin, des agents d'antiredéposition, tels que la carboxyméthylcellulose de sodium, vont compléter le rôle des tensioactifs en modifiant d'une part la charge électrique

## Mécanismes d'élimination des salissures [3-5]

### Enlèvement des salissures grasses : mécanisme du rolling-up [6]

Les tensioactifs assurent le décollement des salissures et leur maintien en suspension dans le bain lessiviel. Le choix

de la poudre) que l'utilisation (cohésion, coulabilité, dispersion rapide dans l'eau de la poudre). Le cahier des charges inclut également des *critères réglementaires* (absence d'irritation cutanée et respiratoire, dégradation rapide en station d'épuration) et *économiques* (compétitivité vis-à-vis des produits concurrents). Dans cet article, nous n'aborderons que les fonctions d'usage principales des lessives en poudre. Pour élaborer la formule, il faut tout d'abord comprendre ce que le consommateur considère comme étant du linge sale. Cette notion recouvre des perceptions sensorielles objectives telles que l'observation de taches ou la détection d'odeurs désagréables et des habitudes culturelles plus spécifiques qui exigent, par exemple, qu'un vêtement ayant été porté pendant une durée déterminée soit lavé. Se pose ensuite la question de connaître l'origine et la nature des salissures qui souillent le linge. On les classe habituellement en salissures (i) *grasses* (graisses, cosmétiques, hydrocarbures), (ii) *maigres* (thé, vin, herbe, fruits, encre), (iii) *particulaires* (terre, poussière, suie) et (iv) *corporelles* (sébum, transpiration, sang). Ensuite, on recense tous les processus connus : *chimiques* (saponification, oxydation), *physico-chimiques* (« *rolling-up* », solubilisation, micellisation, émulsification), *physiques* (fluorescence) ou *biochimiques* (dégradation enzymatique) que le formateur pourra mettre en œuvre pour éliminer chaque type de taches.

Enfin, on peut choisir les ingrédients de la formule qui assureront le nettoyage du linge. Ce travail aboutit à l'élaboration de la formule simplifiée présentée dans l'encadré 4. Elle est scindée en deux parties : la première rassemble les « *matières actives* » qui participent directement au nettoyage ou au blanchiment du linge et la seconde les « *auxiliaires de formulation* » dont le rôle consiste à exalter l'efficacité des matières actives ou à remplir les fonctions secondaires et tertiaires du cahier des charges.

L'enlèvement des salissures grasses fixées sur le tissu fait intervenir plusieurs mécanismes dont le plus important est le *rolling-up*. En s'adsorbant sur la fibre et la salissure, les tensioactifs diminuent les tensions interfaciales entre le liquide lessiviel et la salissure. L'étalement de la salissure sur le tissu, caractérisé par « *l'angle de contact* »  $\theta$  diminue. Ce phénomène physico-chimique renforcé par l'agitation mécanique du lave-linge provoque le décollement de la salissure qui est ensuite maintenue dans le bain lessiviel par solubilisation au sein des micelles de tensioactifs ou par émulsification. Enfin, des agents d'antiredéposition, tels que la carboxyméthylcellulose de sodium, vont compléter le rôle des tensioactifs en modifiant d'une part la charge électrique

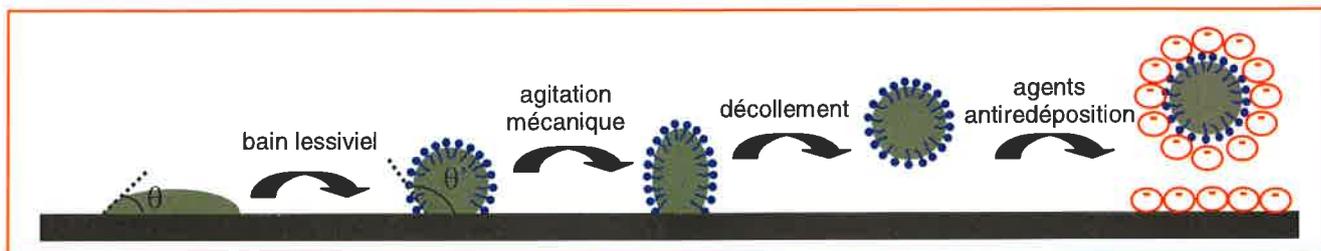


Figure 3.

des particules en suspension par adsorption à l'interface solide-liquide, et d'autre part, les propriétés électriques stériques de la surface des fibres par adsorption sur le tissu (figure 3).

### Saponification des graisses

Certains composés minéraux tels que le silicate, le carbonate et le perborate de sodium permettent d'obtenir une certaine alcalinité (pH ≈ 10). Le bain lessiviel, basique et chaud, est alors capable de saponifier les corps gras naturels (triglycérides) pour les convertir en savons de sodium solubles dans l'eau (figure 4).

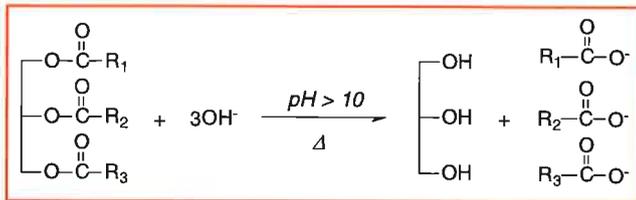


Figure 4.

### Oxydation des taches colorées [7]

Beaucoup de taches colorées ou de salissures maigres (café, thé, encre) ne peuvent pas être détachées du tissu par « rolling-up ». Elles doivent être éliminées par action d'agents de blanchiment, capables de décolorer des composés organiques insaturés via une réaction chimique, le plus souvent une oxydation. Les produits chlorés, comme l'eau de javel, ont ainsi été les premiers agents de blanchiment utilisés dans les années 1930. Cependant, bien qu'efficaces à basse température et à faible concentration, les produits chlorés sont à l'origine de réactions secondaires car ils oxydent également les colorants, les azurants optiques et certains textiles eux-mêmes. Aujourd'hui, les agents de blanchiment les plus utilisés sont des composés capables de libérer *in situ* des formes « activées » de l'oxygène, notamment de l'eau oxygénée. Ainsi, l'incorporation du perborate de sodium, utilisé en Europe depuis 1907 dans les lessives en poudre, n'a cessé de croître notamment avec le développement des machines à laver dont la température des cycles de lavage peut atteindre 80-90 °C. Par dissolution dans l'eau, le perborate de sodium s'hydrolyse en eau oxygénée et métaborate de sodium. L'anion perhydroxyl, HOO<sup>-</sup>, qui est l'oxydant efficace, est ensuite engendré dans le milieu par déprotonation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu alcalin (figure 5).

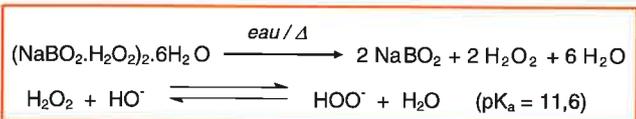


Figure 5.

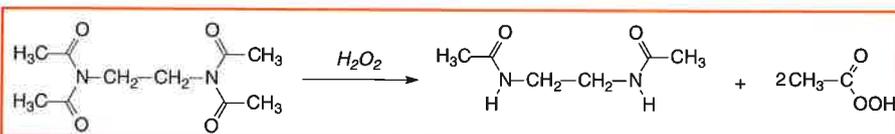


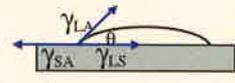
Figure 6.

### Encadré 5 - Quelques définitions.

**Tensioactifs** : molécules amphiphiles constituées d'une chaîne carbonée hydrophobe liée de façon covalente à un groupe polaire anionique, cationique, neutre ou zwitterionique.

**Concentration Micellaire Critique (CMC)** : concentration à partir de laquelle se forme la première micelle de tensioactifs dans l'eau.

**Angle de contact θ** : angle avec lequel un liquide rejoint le solide sur lequel il est déposé. Il définit le mouillage et s'exprime par la relation d'Young :



$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LA}}$$

où γ<sub>IJ</sub> désigne la tension de surface entre les phases I et J.

Le percarbonate de sodium, 2Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, peut également être utilisé comme précurseur d'eau oxygénée. Il n'est malheureusement pas stable dans une poudre conventionnelle contenant des zéolithes.

Toutefois, le peroxyde d'hydrogène seul n'est pas efficace à des températures inférieures à 60 °C. Il est donc nécessaire de l'utiliser en combinaison avec un *activateur*, c'est-à-dire une molécule capable de réagir avec HOO<sup>-</sup> conduisant à la formation d'un peracide, plus efficace à basse température. Les deux activateurs les plus couramment utilisés sont le *N,N,N',N'*-tétraacétyl éthylène diamine ou *TAED*, qui conduit à la formation d'*acide peracétique* (figure 6) et le nonanoyloxybenzène sulfonate de sodium ou *NOBS*, qui produit, avec HOO<sup>-</sup>, de l'*acide pernonanoïque*. Le *TAED*, utilisé pour la première fois en 1978, est aujourd'hui présent dans plus de 50 % des détergents de l'Europe de l'Ouest. Enfin, précisons que si le rôle principal du peracide est le blanchiment, son activité antibactérienne a également clairement été démontrée.

Outre les activateurs stœchiométriques cités ci-dessus, certains complexes métalliques à base de métaux de transition tels que le manganèse ou le fer catalysent la décomposition des peroxydes organiques ou inorganiques, à basse température, en formant des intermédiaires oxydants plus réactifs. En 1994, un complexe de manganèse, l'hexafluorophosphate de 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (*MeTACN*) a été introduit comme « *super activateur* » dans certaines poudres à laver.

Après son introduction dans les lessives commerciales, ce composé a fait l'objet d'une vive controverse entre les deux géants des détergents, Unilever et Procter & Gamble, ce dernier accusant cet activateur de provoquer une dégradation accélérée des fibres cellulosiques (encadré 6).

### Dégradation enzymatique des salissures naturelles [8-9]

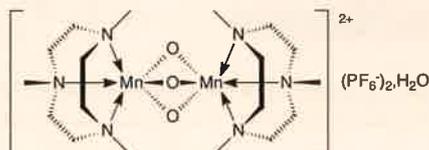
L'idée d'utiliser des enzymes en détergence remonte à 1913, quand Otto Röhm breveta l'utilisation des enzymes pancréatiques pour l'élimination des taches de sang.

Cependant, elles ne sont réellement devenues des additifs importants dans les détergents ménagers qu'à partir de 1968. Les enzymes sont des biocatalyseurs puissants, d'origines animale ou végétale, capables de dégrader rapidement et à basse température les salissures d'origine

## Encadré 6.

**La saga du « super activateur » de blanchiment au manganèse**

Été 1994 : Unilever lance le nouveau Persil Power, à base d'un catalyseur au manganèse, accélérateur de blanchiment à basses températures. Ce composé miracle se révèle agressif vis-à-vis de certains colorants et articles dans des conditions extrêmes. Il est très vite retiré du marché. Il est alors utilisé efficacement pour d'autres formulations, telles que celles des produits de lavage-vaisselle.



Hexafluorophosphate de 1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane (MeTACN)

Cet échec n'a heureusement pas arrêté les travaux de recherches dans ce domaine. On peut même dire que cet épisode a constitué le point de départ d'une course contre la montre pour trouver des catalyseurs aussi efficaces mais encore plus sélectifs.

biologique. Les *protéases* dégradent les taches protéiniques telles que le sang, l'œuf, le lait ou la kératine. Les *lipases* agissent sur les salissures grasses en catalysant l'hydrolyse des triglycérides insolubles comme le sébum, les huiles végétales ou les cosmétiques. Les *amylases* scindent les liaisons  $\alpha$ -1,4 des molécules d'amidon rencontrées dans les pâtes ou les pommes de terre. Enfin, les *cellulases* dégradent les microfibrilles qui apparaissent sur le coton au fil des lavages. En effet, à la longue, ces microfibrilles s'enchevêtrent entre elles, provoquant les « bouloches », la rêcheur du linge et emprisonnant des salissures particulières et des graisses polymérisées.

**Azurants optiques**

La recherche du « blanc », synonyme de propreté et d'hygiène, remonte assez loin dans le temps. Un premier pas dans cette voie a été fait lorsque les teinturiers observèrent que le léger nuançage à l'aide d'un colorant bleu redonnait aux articles devenus jaunâtres un aspect plus blanc. Cette constatation avait conduit à la mise sur le marché des célèbres « boules bleues » (Reckitt). En réalité, ce procédé ne restitue pas la blancheur originelle du tissu. En effet, le colorant bleu déposé sur le tissu absorbe légèrement la partie du spectre complémentaire du jaune. Le spectre de réflectance du tissu ainsi traité est lissé sur l'ensemble du rayonnement visible. Ceci se traduit par un aspect gris très pâle plus flatteur à l'œil qu'une teinte jaunâtre. Grâce à l'expérience de Kraus qui, en 1929, rendit un tissu de lin plus blanc en l'imprégnant d'extrait de marron d'Inde (principe actif : l'esculine), le premier brevet concernant l'utilisation de composés fluorescents pour blanchir le textile fut déposé en 1935. Depuis, le développement industriel des azurants optiques n'a cessé de croître, conduisant aujourd'hui à plus de mille molécules différentes.

Les substances fluorescentes sont incolores mais possèdent la propriété d'absorber la lumière située dans le proche UV émise par le soleil ou par certaines sources lumineuses artificielles. L'état excité ainsi obtenu perd une partie de son énergie sous forme de chaleur et le reste par

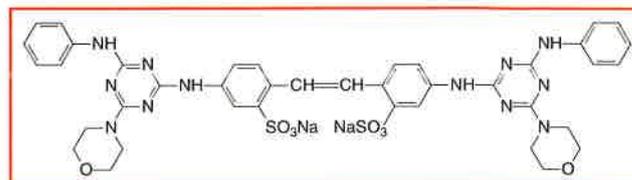


Figure 7 - 4,4'-bis-(4-anilino-6-morpholino-5-triazin-2-ylamino)-stilbène-2,2'-disulfonate de disodium.

émission d'un rayonnement lumineux bleu. Par ce mécanisme, on remplace donc la lumière (bleue) absorbée par le tissu jaunâtre par une fluorescence bleue prélevée dans l'UV. Les azurants optiques confèrent donc au tissu un « blanc plus blanc que blanc » selon la formule moquée, à tort, par les humoristes.

Les azurants optiques les plus utilisés dans les poudres détergentes sont les dérivés de l'acide 4,4'-diaminostilbène-2,2'-disulfonique (figure 7). La nature des substituants fixés sur les noyaux aromatiques permet d'obtenir des propriétés particulières telles que l'hydrosolubilité ou l'adsorption de l'azurant sur le tissu (substantivité).

**Les détergents du 3<sup>e</sup> millénaire**

Les fabricants de produits détergents ménagers devront faire face à différentes contraintes ou pressions, conséquences de l'évolution des machines à laver, des attentes des consommateurs et de l'apparition de nouvelles réglementations concernant le respect de l'environnement et la sécurité des consommateurs. En termes d'exigences consommateurs, la préférence va aux produits moins chers, sans sacrifier pour autant les performances jugées au travers des critères relatifs à l'élimination des taches et au respect des articles (couleurs, aspect du neuf conservé plus longtemps). Les propriétés physiques du détergent, qui doit être facile à utiliser (prélèvement, dosage), sont également importantes (écoulement facile, absence de prise en masse). En matière de sécurité, les consommateurs exigent de plus en plus des produits non agressifs pour la peau et sans risque de toxicité ou d'allergie. En ce qui concerne l'environnement, ils sont de plus en plus sensibilisés aux aspects environnementaux. Depuis 1998, les lessiviers se sont engagés auprès de la Commission européenne à réaliser les efforts nécessaires pour réduire l'impact des constituants des lessives sur l'environnement en diminuant le volume de la dose unitaire du détergent, tout en conservant son efficacité, à diminuer le volume des emballages, à abaisser le taux d'ingrédients organiques faiblement biodégradables et à réduire l'énergie nécessaire au lavage.

**De nouveaux ingrédients... toujours « plus verts »****Les tensioactifs**

Les tensioactifs doivent répondre à des critères de plus en plus stricts en matière de biodégradabilité. Désormais, on ne se contente plus d'assurer la biodégradabilité primaire des tensioactifs (disparition des propriétés tensioactives), mais on s'efforce d'obtenir une biodégradation secondaire (conversion totale en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et composés minéraux inoffensifs). L'attrait des consommateurs et des responsables politiques pour les composés chimiques dérivés de ressources naturelles et renouvelables devrait faciliter la mise sur le marché de molécules d'origine totalement végétales telles

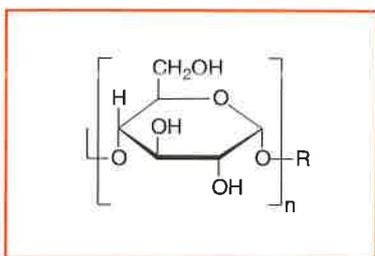


Figure 8 - Alkyl polyglucoside (APG).

que les *alkylpolyglycosides* (APG) (figure 8) présentant de bonnes performances en détergence, mais dont le prix reste encore élevé par rapport à ceux des LAS et PAS.

**Les agents de blanchiment**

Le duo perborate/TAED a encore de beaux jours devant lui comme système de blanchiment des poudres à laver le linge. Cependant, les pressions écologiques concernant les concentrations de bore admises dans les eaux potables risquent de devenir plus contraignantes, ce qui devrait permettre de généraliser l'utilisation du percarbonate de sodium. Par ailleurs, la course au lavage à basses températures se poursuivra dans les décennies à venir. Elle conduira au développement de matières actives plus efficaces (peracides, activateurs, catalyseurs) pour assurer le blanchiment et garantir l'hygiène, dans la mesure où ces nouvelles molécules sauront respecter le linge. Les recherches s'orientent surtout vers des catalyseurs fonctionnant à plus basse température (10-30 °C) que les activateurs classiques (40-60 °C). Les catalyseurs actuels nécessitent tous la présence d'un précurseur d'eau oxygénée. Des recherches sont en cours pour activer directement l'oxygène de l'air ou l'oxygène dissous dans l'eau de lavage. Trouver une réponse à ce problème offrirait en outre une solution élégante à l'un des grands défis de la détergence qui consiste à concevoir un système de blanchiment compatible avec les lessives liquides.

**Les polymères hydrophiles**

Des polymères hydrophiles tels que les homopolymères acryliques et les copolymères acryliques/maléiques sont actuellement utilisés comme co-builders pour réduire les quantités d'agents anticalcaires (builders) dans les formulations. L'utilisation de ce type d'additif devrait continuer à se développer, mais de nouveaux polymères, dérivés par exemple de polyesters, de polyamides tels que les *polyacides L-aspartique* ou de l'oxydation de l'amidon, biodégradables et renouvelables, pourraient être commercialisés (figure 9).

La recherche de nouveaux polymères hydrophiles possédant d'autres fonctions d'usage (anti-transfert de couleurs, anti-redéposition des salissures, conditionneurs, fixateurs de parfums...) fait l'objet d'une intense activité car, dans le

cadre des nouvelles réglementations européennes, les autorisations pour introduire un nouveau composé dans une formulation sont beaucoup plus faciles à obtenir pour un polymère que pour un composé organique.

**Les enzymes**

En raison du développement des lessives compactes et de l'abaissement des températures de lavage, les enzymes représentent très certainement les *ingrédients de l'avenir* pour la formulation des détergents de demain. Elles sont en effet efficaces à des taux extrêmement faibles et à température modérée (20-40 °C) vis-à-vis de certaines taches particulièrement difficiles à éliminer par d'autres mécanismes. De plus, elles possèdent intrinsèquement une excellente biodégradabilité et les problèmes d'irritation cutanée qu'elles occasionnent parfois peuvent désormais être évités par microencapsulation. Par ailleurs, les progrès du génie génétique permettront bientôt de produire des enzymes « sur mesure » possédant les caractéristiques désirées : les oxydases et peroxydases, capables de décolorer les taches oxydables, aujourd'hui éliminées par des agents de blanchiment chimiques, et des enzymes fonctionnant dans des conditions difficiles : basses températures, pH élevé, durée d'action réduite, taux de tensioactifs faibles.

**Les parfums**

La coexistence dans une lessive des molécules de parfum avec des enzymes et des agents oxydants constitue un défi pour le formulateur et le parfumeur. Les recherches actuelles concernent la sélection et la combinaison de molécules parfumées immarcescibles, la préservation de parfums complexes par microencapsulation et la protection des fonctions chimiques sensibles par dérivatisation.

**Mondialisation du marché des détergents**

La mondialisation et les bouleversements géopolitiques intervenus à la fin du XX<sup>e</sup> siècle ont profondément modifié les stratégies industrielles des multinationales de l'industrie de la détergence. Il est vital pour ces sociétés de maintenir un haut niveau d'innovation pour tenter d'accroître leur part de marché dans les pays développés et pour acquérir des positions fortes sur les marchés émergents. A cet égard, l'ouverture du marché chinois, le développement économique des pays du sud-est asiatique et l'intégration dans la Communauté européenne de dix pays de l'ex-empire soviétique constituent autant d'opportunités qu'il convient de saisir en tenant compte des niveaux de vie, des réglementations et des habitudes culturelles de chaque pays. Les enjeux économiques sont considérables car en Europe du Nord, aux États-Unis, au Canada et au Japon, le marché des lessives est pratiquement saturé et un nouveau produit y fait nécessairement sa place au détriment de produits déjà

en place. On peut donc prédire que dans les pays développés et riches, on verra apparaître des détergents de plus en plus sophistiqués dans un marché globalement stagnant. En revanche, en

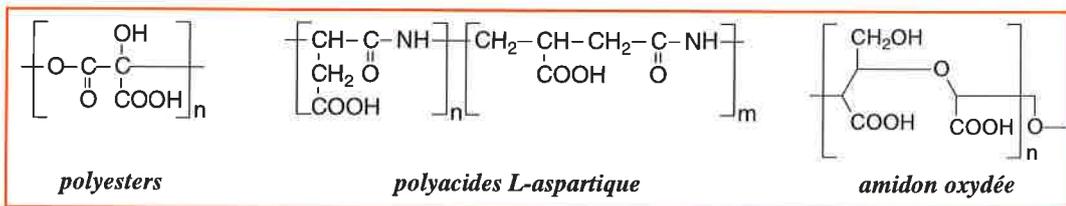


Figure 9.

Europe du Sud et de l'Est, en Amérique latine, en Afrique et en Asie, on devrait assister à des progressions importantes du volume de production de lessives formulées plus simplement à partir de matières premières bon marché et/ou disponibles localement qui permettront une amélioration notable des conditions d'hygiène des habitants de la planète.

### Remerciements

Les auteurs de l'article tiennent à remercier les sociétés Unilever, Procter & Gamble et Henkel pour les renseignements et documents fournis.

### Références

- [1] Soaps and detergents, *Chemical & Engineering News*, January 20, 2003, p. 15.
- [2] <http://www.unilever.com>, <http://www.perso.wanadoo.fr/cgt.lever>, <http://www.fr.pg.com>, <http://www.henkel.com>.
- [3] Louis Ho Tan Tai, *Formulating detergents and personal care products, A complete guide to product development*, AOCSS Press, 2000.
- [4] Powdered detergents, *Surfactant science series*, vol. 71, Ed. M.S. Showell, 1998.
- [5] Handbook of detergents, part A: properties, *Surfactant science series*, vol. 82, Ed. G. Broze, 1999.
- [6] Aubry J.-M., Carette A., Formulation et modifications de surfaces, *Cahiers de formulation*, EDP Sciences, vol. 8, 2000.
- [7] Milne N.J., Oxygen bleaching systems in domestic laundry, *J. of Surfactants and Detergents*, 1(2), 1998, p. 253.

- [8] La catalyse enzymatique, *L'Act. Chim.*, 8-9, août-sept. 2002.
- [9] Olsen H.S., The role of enzymes in modern detergency, *J. of Surfactants and Detergents*, 1(4), 1998, p. 555.



V. Nardello-Rataj

**Véronique Nardello-Rataj<sup>1</sup>** est maître de conférence à l'université de Lille\*.

**Jean-Marie Aubry<sup>2</sup>** est professeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille\*.



J.-M. Aubry



L. Ho Tan Tai

**Louis Ho Tan Tai<sup>3</sup>** est un ancien ingénieur d'Unilever, chef de service R & D Lever France.

\* Laboratoire d'oxydation et de formulation, LCOM, UMR CNRS 8009, bât. C6, 59655 Villeneuve d'Ascq.

<sup>1</sup> Tél./Fax : 03 20 33 63 69.

E-mail : veronique.rataj@univ-lille1.fr

<sup>2</sup> Tél./Fax : 03 20 33 63 64.

E-mail : jean-marie.aubry@univ-lille1.fr

<sup>3</sup> 195 avenue du Maréchal Leclerc, 59130 Lambersart.

E-mail : lhotantai@free.fr



# Material discovery and formulation optimization using high throughput methods

Dominique Charmot

## Résumé

### Découverte de matériaux et formulations par criblage haut-débit

Les méthodes de criblage haut-débit ont largement dépassé le domaine pharmaceutique et sont maintenant utilisées dans la chimie des grands intermédiaires et des spécialités. Symyx Technology Inc., pionnier en la matière, a développé cette science à un niveau tel qu'il est dorénavant possible de synthétiser, analyser et mesurer les performances de milliers de matériaux en un temps record. Des plates-formes de criblage permettent d'explorer les espaces de formulation dans des applications très variées, telles que les mélanges de polymères, pigments, émulsions, nanodispersions et formulation d'actifs pharmaceutiques. Contrairement à la thérapeutique humaine, la recherche haut-débit appliquée aux matériaux et formulations requiert tout un ensemble de méthodes de criblage pour décrire l'enveloppe de propriétés que constitue la valeur d'usage. Les procédures de criblage haut-débit sont devenues sophistiquées et égalent, sinon dépassent, la qualité des tests traditionnels. Ces ensembles intégrés de préparation et de criblage de formulations génèrent des bases de données que nul n'aurait pu suspecter il y a seulement quelques années, et constituent aujourd'hui un outil incontournable de la recherche et du développement.

## Mots-clés

**Formulation, criblage haut-débit, chimie combinatoire, polymères, pigment, émulsions, propriétés mécaniques.**

## Key-words

**Formulation, high throughput, combinatorial chemistry, polymers, pigment, emulsions, mechanical properties.**

In one original connotation, combinatorial chemistry referred to methods where pharmaceutical compounds were pooled together and screened for a specific activity at which point the signal was deconvoluted to identify the compound(s) of interest. When applied to polymer formulation discovery, the term *combinatorial* is improperly used since there is no deconvolution process taking place in hit identification. However, in contrast with the drug discovery approach, a property's space in formulation is always multidimensional and continuous in nature. One looks at combinations of materials, such as polymers, fillers, pigments, additives, processing aids, etc., and formulation process variables to achieve the best compromise in terms of performance and cost. Although extended in this context, the combinatorial term describes a set of high throughput synthesis, formulation, and screening techniques to search for optimal multicomponent formulations in a short period of time. Formulation is one of the most important aspects of material development. To quote the Association of Formulation Chemists (<http://www.afc-us.org>): « *With rare exceptions, e.g., as intermediates for the synthesis of other chemicals, molecules have no utility until they are formulated into products that have desirable properties. Once formulated, however, the end-products become extremely valuable: they become our foods, medicines, paints, coatings, cosmetics, packaging materials, adhesives, inks, crop protection agents, and many other functional items that are essential to modern life* ». With the high development cost of new chemical substances and the growing difficulties to register them in chemical inventories (with the notable exception of polymers), companies prefer to revert to formulation as a flexible and quick way to respond to the market demand or

new or improved products. From the supplier viewpoint, a comprehensive understanding of the application properties of a new formulation additive is critical, not only to react immediately to the customer needs, but also to capture the widest coverage of intellectual property. From the user point of view, formulation skills and knowledge is a key factor of product differentiation in a fast moving market. Despite recent progress in formulation science and informatics, the day to day formulation work remains tedious and relatively cost inefficient. Molecular modeling today is still limited to model systems and is inadequate to predict properties of fully formulated systems with the required accuracy. On the other hand, statistical analysis and design of experiments (DOE) are enjoying a fast growing success among users. To develop this approach even further, there is a need to generate in quasi real time a large body of data that formulators can use to solve the problem at hand. In that respect, combinatorial tools are becoming ubiquitous. In the following, we will describe high throughput synthesis and characterization tools geared towards polymer materials, and discovery platforms related to formulation issues.

## High throughput synthesis and characterization of polymers

Polymers are an essential component in formulations in general and are purposely taken as a backdrop in this paper for the sake of illustration. To some extent, polymer synthesis can be thought as a formulation problem where the building blocks are commercially available monomers and the process variables dictate the polymer macro and microstructure and its properties.

### General infrastructure in high-speed synthesis and screening

For high throughput polymer synthesis, several 96 reactor blocks are used in parallel and operated in a batch mode. The library design is generated by Library Studio<sup>®</sup> [3] software that offers various options to create a plurality of polymer compositions across the library plate and has built-in functions to check for recipe consistency. Library Studio<sup>®</sup> manipulates any kind of variable, not necessarily reagents, and can quickly propose several strategies to map out not only a given chemical composition space, but also a formulation space. The library layout is then transferred to a second piece of software, Impressionist<sup>®</sup> [4] that uses this information to automatically dispense the individual components to each library element using solid and liquid handling robotics. The reaction is then carried out and the libraries transferred to the screening platforms. A typical throughput for this synthesis system is about 5,000 polymers per week per operator. For secondary screening, where more information or material is required or when more sophisticated processes are sought, a Semi Continuous Parallel Polymerization Reactor, SCPPR<sup>™</sup>, is used. This has about the same capability as a state-of-the-art fully automated bench reactor with the difference being that from 24 to 96 reactions are run in parallel [5]. Each reactor has mechanical agitation and temperature control, and is connected to up to 12 individual feed lines of fluid reagents. Both temperature and reagent feed profiles are individually programmed and executed under computer control. Gaseous reactants, e.g., ethylene, can be used at a pressure of up to 1 500 psi. When real time polymerization kinetic data are needed, a solenoid valve system monitors the pressure of each vessel within a specified range by adjusting the flux of gas and thus measuring the uptake of ethylene. Lately, parallel Raman on line monitoring has been added as a feature to track down reaction kinetics. While the frame body of the SCPPR<sup>™</sup> is stainless steel, the polymerization is actually carried out in glass vials, and both vials and stirrer paddles are disposed of to avoid the burden of cleaning and any risk of material contamination. These parallel reactors were designed and built to run polymer discovery programs but have been used at Symyx to prepare blends, pastes, and emulsions by a careful re-engineering of the agitation design.

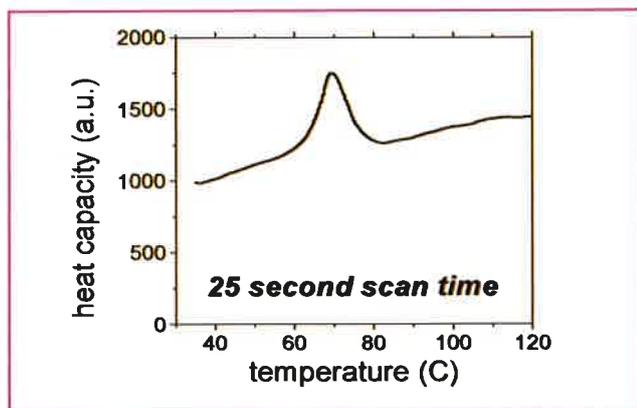


Figure 1 - Thermogram of a melting point of a polyethylene sample (Mw = 4000 g/mol) obtained on one of the 128 channels of the SAMMS<sup>™</sup> instrument.

### Screening of generic polymer properties

Molecular weight, glass temperature and chemical composition are measured by a set of tools: Rapid GPC<sup>™</sup> [6], Rapid FT-IR<sup>™</sup> and SAMMS<sup>™</sup> [7] respectively. All of them operate in a fast serial mode and give analytical data at typical speeds of 0.5 to 4 minutes per sample. Rapid GPC<sup>™</sup> provides molecular weight averages in a few seconds for homopolymers or up to a few minutes if the full molecular weight distribution is required or more complex samples are to be analyzed. The Rapid FT-IR<sup>™</sup> system uses a commercial spectrometer hooked up to a robotic system that transfers polymer samples from the library plate to a specially prepared silicon wafer substrate on which the reflectance spectra are taken. SAMMS<sup>™</sup>, an acronym for Sensor Array for Modular Measurements System, is an array of electronically addressable sensors. It permits a number of different measurements depending on its configuration: for thermal analysis, a layout of microcalorimeters is micromachined on a silicon wafer or microfabricated on the polymer support confined in a high vacuum. The small size of the samples and the quasi absence of thermal loss to the environment allows one to scan in temperature at a much faster rate than that which is possible in a commercial DSC, as shown in *figure 1*. Interestingly, the high speed of analysis reduces neither the accuracy nor the resolution: the Tg's of a reference library of known polymer materials measured with SAMMS<sup>™</sup> match well to the data acquired with a commercial DSC instrument. The sample preparation is critical and requires considerable attention to control the amount, thickness, and homogeneity of the deposited material, or the absence of residual solvent when solvent casting is used. Once those conditions are determined, the robotic environment is reliable enough to guarantee reproducibility and consistency within and between libraries. Moreover, these tools have such a high throughput that some of the wells on each plate can be sacrificed to run reference samples for internal calibration.

### Software environment

Software plays a major role in tying together and synchronizing the various pieces of hardware, as much as, in managing the flow of information generated along the different phases of the workflow. Symyx has developed a whole suite of informatic tools incorporated in the Renaissance<sup>™</sup> package: from library design to execution control of screening protocols, processing data in readable formats, storing, handling data with a central database, visualization and data mining. Still the amount of data can be quickly overwhelming. A typical program that produces about 500 materials/formulations a week can easily generate several thousands of data points and then the data mining can become challenging. What was formerly rewarding for the scientist, *i.e.*, extracting information from a limited dataset and providing guidance for the following set of experiments, can be a daunting task when not properly handled. Several commercial software packages now provide ways of sorting out data and performing statistical analysis and are didactic enough to be good decision aids. Along the same vein, DOE and SAR techniques are being used more and more to help sample the experimental space and build knowledge models in a relatively short period of time. It is not uncommon to tackle a formulation problem with 5 different functional ingredients, each being selected from an archive of 50 elements. Add to this 5 concentration levels

and 3 formulation process variables (e.g., temperature, shear mixing, order of addition) and one ends up with as many as 37,500 formulated materials, and more likely 50,000 if one includes duplicates for reproducibility. Assuming that we screen for three formulation attributes then we are talking about 150,000 data points! Clearly the library design has to be handled differently whether the purpose of the study is to build up a knowledge database, regardless of any performance criteria (i.e., formulation tool), or whether a specific target is contemplated. In the latter case the use of DOE and data modeling maybe useful.

## Selection of formulation platforms

### Preformulation of pharmaceutical actives

In drug discovery, small compound archives are screened for a particular biological target. Once lead compounds have been identified, a comprehensive and costly program is then initiated to bring the drug candidate to the market place. This includes toxicology studies, clinical trials, and manufacturing and formulation processes. The latter encompasses the identification of crystal polymorphs and the solubilization profile of the active as well as the mode of delivery (oral, IV, etc.). The early identification of all the crystal polymorphs is important since usually the most stable form will be selected for commercial development and FDA registration. Interestingly, while the vast majority of drug companies have heavily invested in combinatorial chemistry and highspeed biological assays to fuel the discovery effort, relatively few, if any, have brought drug formulation into a high throughput regime. Symyx has identified this as a bottleneck in the time to market as well as in the lifecycle management of the drug; we thus created a complete infrastructure to accelerate and systematize drug pre-formulation research and development. In a nutshell, the platforms consist of a set of tools geared towards the selection of salts and crystallization conditions, coupled with several characterization techniques of crystalline solids. The crystallization platform executes in parallel a set of typical chemical engineering operations such as blending, solubilization, filtration, crystallization, decanting, and centrifugation in miniaturized devices. This micro chemical plant occupies the deck of a robotic system of modest dimensions (1.5 meters long) with a throughput of several hundred reactions/crystallizations per day. A grid of solvents and counter ions, various cooling and evaporation rates are predefined to create thousands of process conditions to form crystals which are then analyzed in a secondary screening by their birefringence, melting points, low angle X-ray scattering, and Raman spectra. Log P values (partition coefficients of the drug between water and 1-octanol) that characterize the hydrophilicity of the active are measured by high speed HPLC. The entire approach is integrated and is carried out in a fraction of the time and using a fraction of the material needed for a conventional polymorph study. *Figure 2* gives a snapshot of the birefringence pattern of a drug under various crystallization conditions.

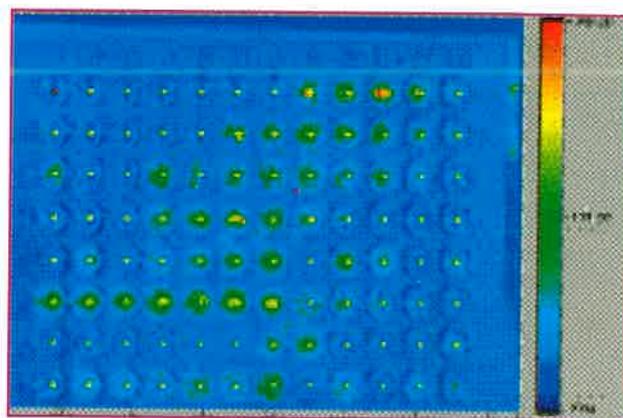


Figure 2 - Color enhanced birefringence image of a crystallisation microtiter plate of a commercial Non Steroid Non Inflammatory Drug.

compounds. For instance, certain pigments mixed in a particular stoichiometric ratio can form co-crystals, whose color characteristics are not the mere additive combination of the spectra of starting pigments but reflect the new crystalline lattice of the co-crystal. In a joint project with Ciba Chemicals, Symyx undertook a discovery program aimed at novel pigment combinations selected from a 20 element repertory of known pigments, and examined their properties in paint formulations (essentially color coordinates and light fastness under weathering conditions). A full workflow has been developed which includes:

- paint formulation,
- paint patch generation,
- reflection spectroscopy,
- color calculations,
- X-rays diffraction acquisition and analysis,
- fade, migration, luminescence.

The pigments are prepared by a wet solution process and milled to submicron size. X-ray diffraction data are acquired by a rapid transmission mode using a 6 kW/mm<sup>2</sup> copper anode able to record 96 spectra in approximately 2 hours. Once formulated with a solvent borne binder in a parallel blender, the paint samples are then drawn down with a specially designed knife to an approximately 1 mil. thick pigmented film arrayed on a polyester substrate (see *figure 3*). An integrating sphere mounted on an X-Y arm robot scans the paint library and collects the reflectance spectra. The software then compares the actual spectra of the pigment composition with the spectra calculated from a simple combination, and automatically signals pigment compositions which depart from the additivity rule. The same process is applied with the high throughput X-ray diffraction system. This high throughput approach has led to the identification of novel pigment compositions in a timeframe about 10 times shorter than in a conventional « one at a time » method. This infrastructure also serves other purposes such as the characterization of new binders and additives in paint formulations.

### Organic pigment optimization

Organic pigments are obtained through multistep organic synthesis and, for reasons briefly outlined above, pigment manufacturers are reluctant to develop new chemical substances while materials with novel color properties can be developed through smart formulations of existing

### Nanodispersions and emulsions

Dispersion and emulsification are two basic techniques broadly used in modern formulation. Even though the colloid science has greatly evolved during the last decades, this remains mostly based on know-how and trial and error, and makes it an ideal case study for high throughput

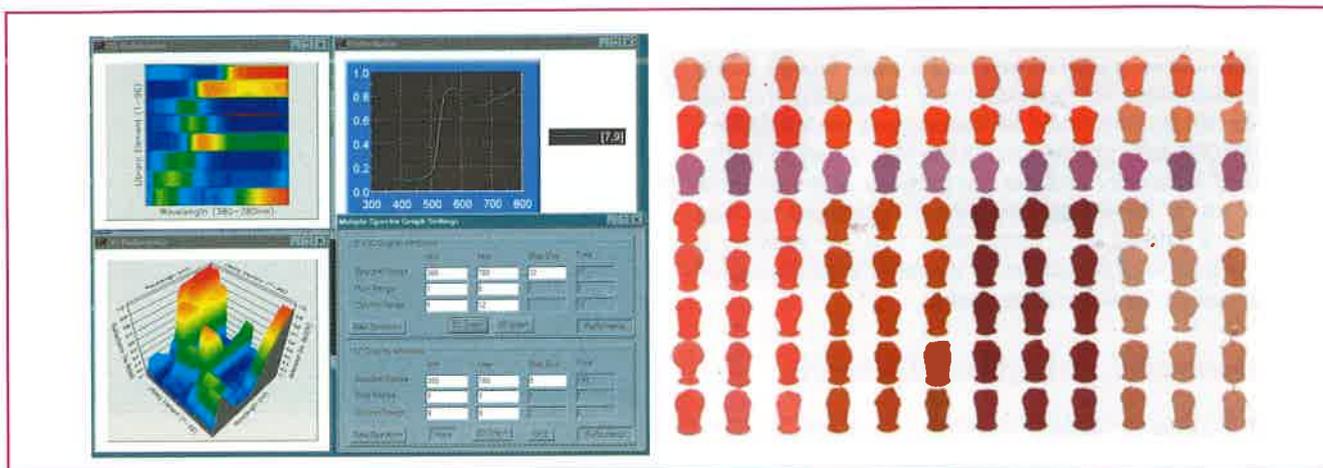


Figure 3 - Right: pigmented paint library. Left: high throughput spectral analysis and pigment color visualization.

experimentation and combinatorial methodologies. A suite of tools has been built to formulate, disperse, and emulsify using various processes, and also characterize the final dispersion or emulsion as is or after being submitted to diverse stresses. Each workflow is different and customized to the particular material and application target in view. Below is a panorama of high throughput formulation processes and characterization screens in place that may tackle a whole set of formulation needs in fields as diverse as paints, cosmetics, lubricants, and agrochemicals to name a few.

#### Formulation design and execution

- Library studio<sup>®</sup>, Impressionist<sup>™</sup> software,
- High throughput robotics liquid and solid dispensing.

#### Processing

- Solid solution redispersion,
- Uncontrolled precipitation,
- Emulsification (high shear homogenizer, ultrasonic probe),
- Controlled precipitation,
- Milling,
- Drying.

#### Screening

- Solids content,
- Thin layer chromatography (TLC),

- pH,
- Thermal analysis,
- Molecular weight analysis,
- Spectroscopic analysis (FT-IR, Raman),
- Composition analysis,
- Image analysis,
- Viscosity,
- Stability (vs. shear, electrolyte...),
- Particle size analysis.

Particle sizing is an important aspect and several techniques have been developed. For very high throughput and dispersions with particle size in the submicron range, a dynamic light scattering instrument has been built that probes the upper surface of the liquid samples (see figure 4). The accuracy and precision of particle size for standards (polystyrene calibrated latex) across a microtiter plate is better than 5% for a 8 sec. time of analysis per sample, including data processing and reporting. When the full particle size distribution is needed, commercial instruments such as laser diffraction and capillary hydrodynamic fractionation particle sizers are automated with Symyx's software and robotic platforms. Two examples illustrate the capability of this infrastructure: water nanodispersions and emulsions.

These water nanodispersions include an aqueous vehicle and nanoparticles made of a small molecule active stabilized

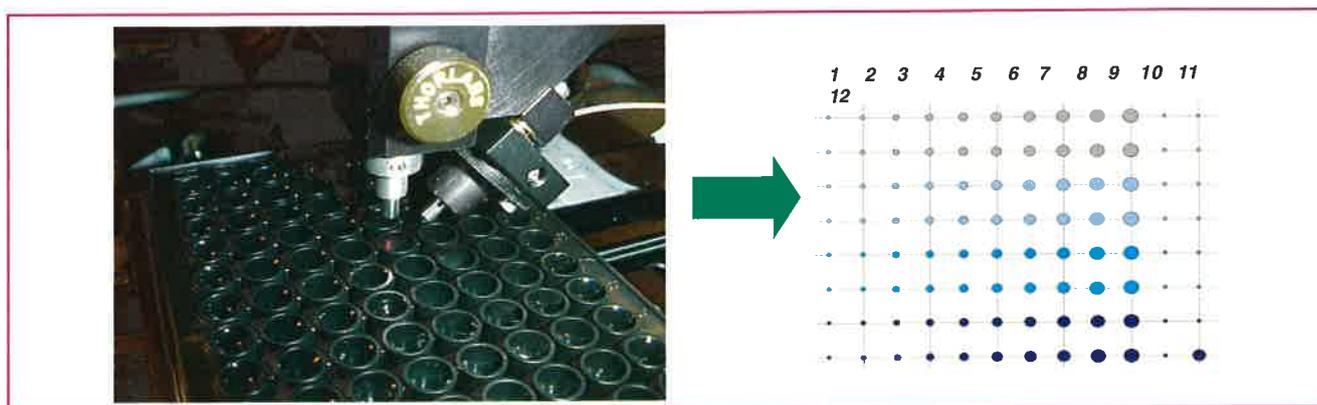


Figure 4 - Left: high throughput dynamic light scattering instrument. Right: particle size mapping of a 96 elements library (the spot size is proportional to the hydrodynamic diameter of the particles).

by a synthetic polymer; the set of specifications includes particle size range, minimum of active percent solids in dispersion, and a good colloidal stability under specified conditions. The process is based on a solid solution route wherein a polymer is intimately mixed with the active and solvent and then reduced to a solid solution by parallel drying, followed by redispersion in water. The main variable is the composition and architecture design of the polymer used as a dispersing aid: the combinatorial space is composed of a set on monomers (up to 100, selected among hydrophobic, hydrophilic, charged, neutral, acidic, basic, etc.) and the workflow in this particular configuration generates and screens 15,000 formulations per week. Given narrowly defined criteria, a limited polymer compositional space accommodates the delicate balance of solubility/interaction between the solvent and the active to provide a good dispersibility. This appears quite clearly in *figure 5* where the hits are materialized in a pseudo quaternary space domain of polymer composition ABCD.

In a second example, two phase emulsions are optimized through the combination of several surfactant packages and phase to phase ratios and screened for several attributes. One key performance criterion is to minimize the settling upon standing at different temperatures after a given period of time. It is also critical to accurately reduce in a ml. volume the emulsification conditions that prevail in large scale in order to produce the same particle size distribution. This was made possible by using a modified version of the SCPPR™ described previously. The conventional approach to estimate the emulsion stability is to visually inspect the emulsion settling pattern and rank it according to a predetermined scale. The method is converted in a fully automated protocol whereby an image of each dispersion-containing vial is captured and analyzed by Symyx proprietary form recognition software to quantify the settling pattern. As this is often the case in combinatorial chemistry, a validation phase is necessary to insure that the high throughput screen output is, if not identical, at least statistically related to the conventional measurement output. This was indeed the case for this study where the emulsion libraries were made and screened and confronted with a reduced set of data acquired through conventional characterization techniques.

### Bulk formulation of polymers

Polymer blends are used in daily life in the forms of thermoplastics for food packaging, engineering plastics in textiles and sportswear, and rubbers in tires, carpets, and hot melt adhesives, to name a few. These industries rely heavily in the art of compounding to offer various property profiles using commercial polymer grades and a range of additives. Applying a combinatorial approach to polymer compounding makes sense as long as one masters some important aspects such as blending and mechanical property testing. The former has been solved at Symyx by pursuing different blending options. The latter has resulted several methods and tools being conceived and built that are now routinely used in discovery programs aimed at the development of novel thermoplastic elastomers. A parallel Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) [8] instrument

measures the elastic and loss moduli versus temperature under controlled relative humidity of 96 polymer samples at a time. These samples are robotically deposited on a polyimide membrane with a controlled thickness monitored by laser profilometry. The plate supporting the membrane is translated in the Z direction and brought in contact with an array of 96 probe sensors. A metal pin mounted on the force sensor is touching on the reverse side of the membrane and records the stiffness on a static or harmonic mode. The set up is, by and large, equivalent to a three point fixture mechanical testing system and provides elastic and loss moduli in a three decade frequency range. A typical plot of modulus vs. temperature is given in *figure 6* and witnesses of the remarkable sensitivity of the instrument, comparable with a state-of-the-art bench DMTA. Interestingly, this device can serve different purposes by switching to other configurations and allowing for tack and strength to failure measurements as well. This mechanical screen was instrumental in the development of a new generation of hydrophilic thermoplastic elastomers using living free radical polymerization [9]. Melt rheology is also screened in a parallel manner with a concept that utilizes a micromachined wafer with embedded microsensors whose details are given in *figure 7*. Each polymer sample is sandwiched between a fixed plate (sensor) and a moving plate and the force needed to keep the fixed plate stationary as the moving plate oscillates is recorded. This measures fluid moduli as functions of frequency, strain, time, and environmental characteristics (e.g., temperature) and has an operating range in the frequency domain and a moduli range comparable to those of conventional instruments (*figure 8*). Both instruments operate in a truly parallel mode that is particularly valuable for low frequency measurements, as opposed to conventional methods operating in sequence which are extremely time consuming.

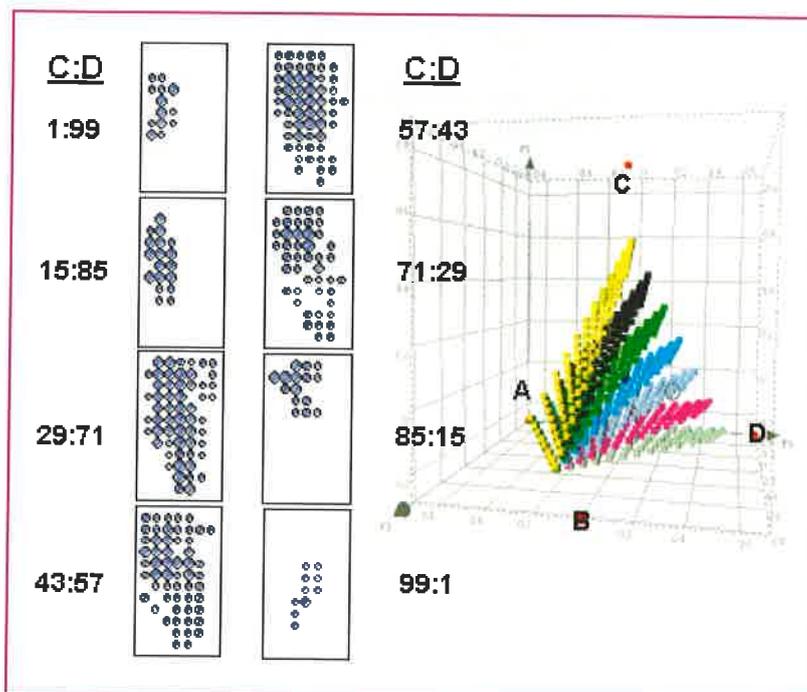


Figure 5 - Hit representation of polymer dispersants for nanodispersions.

The polymer are prepared by free radical polymerization of monomers A, B, C and D. Left: particle sizes of nanodispersion as a function of polymer composition A/B for a given ratio C/D (the spot size is inversely proportional to the hydrodynamic diameter of the particles). Right: library design in a pseudo quaternary representation.

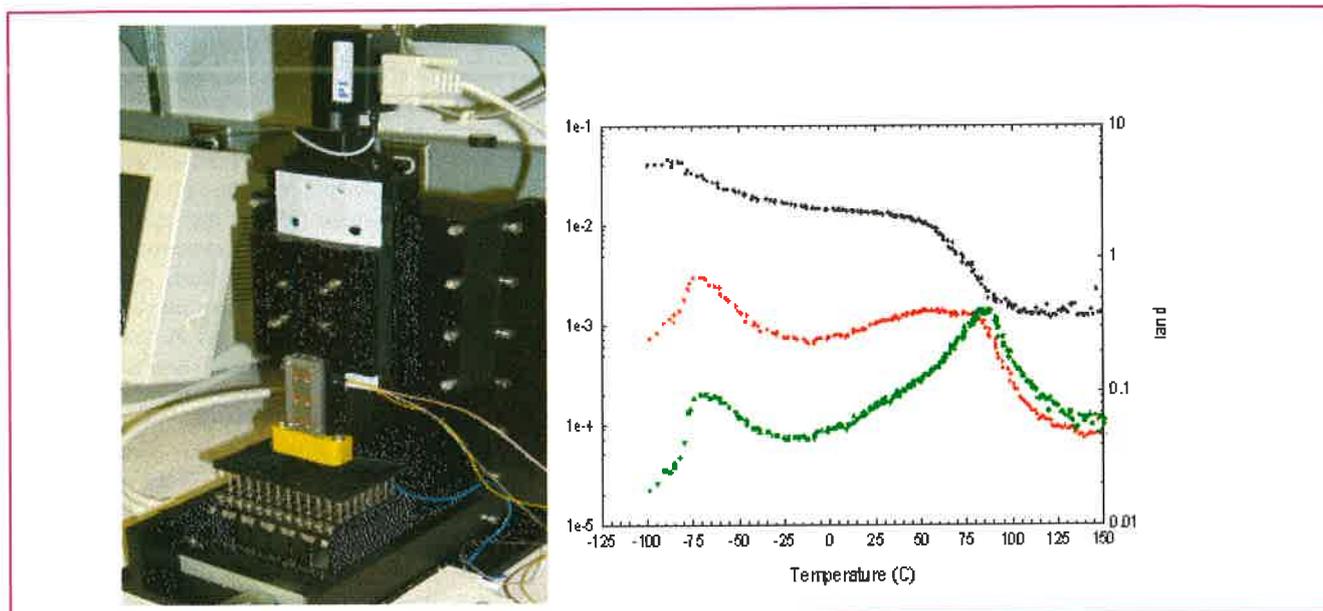


Figure 6 - Left: 96 channels Parallel Dynamic Mechanical Analysis instrument. Left: DMA spectrum of a thermoplastic elastomer material averaged out of the 96 library elements.

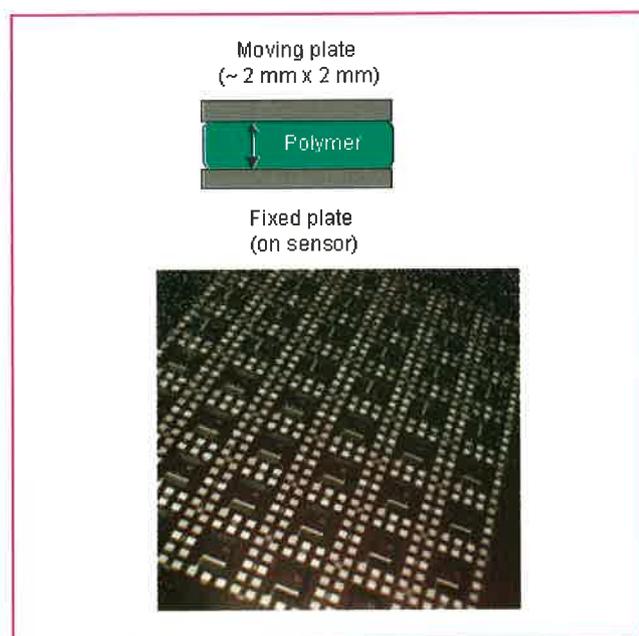


Figure 7 - Prototype of a 48 channels parallel rheometer.

## Acknowledgments

I would like to thank all the people at Symyx who have conceived and built this infrastructure and thus given the substance to this paper, in particular Dr. Eric Carlson, Dr. Han Ting Chang, Dr. Damian Hajduk, Dr. Oleg Kolosov, Dr. Sigrid Kubler, Dr. Paul Mansky, Dr. Miroslav Petro, Dr. Adam Safir and Dr. Tom McWaid.

## References

- [1] Engstrom J.R., Weinberg W.H., *AIChE J.*, 38 (17), 2000, 461, p. 2.
- [2] Jandeleit B., Shafer D.J., Power T.S., Turner H.W., Weinberg W.H., *Angew. Chem.*, 1999, 111, p. 2648.

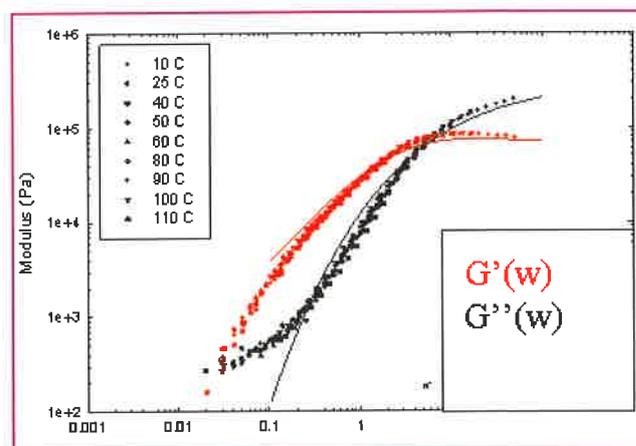


Figure 8 - Rheology master curves of polymer samples obtained on the parallel rheometer.

- [3] Lacy S., *PCT Int. Appl.*, 2000, WO 00/23931.
- [4] Rust W., *PCT Int. Appl.*, 2000, WO 00/67086.
- [5] Nielsen R.B., Safir A., Tiede R., McWaid T., Vanerden L., *PCT Int. Appl.*, 2001, WO 01/93998.
- [6] Petro M., Safir A.L., Nielsen R.B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1999, 40 (2), p. 702.
- [7] Mansky P., Bennett J., *PCT Int. Appl.*, 2000, WO 00/36410.
- [8] Hajduk D.A., EP 1158290.
- [9] Hajduk D.A., Abstracts of Papers, 222<sup>nd</sup> ACS National Meeting, Chicago (IL, USA), August 26-30, 2001, Poly-338.



### Dominique Charmot

est Directeur de recherches des polymères chez Symyx Technologies Inc.\*

- \* Symyx Technologies Inc., Santa Clara, CA 95051, États-Unis.  
E-mail : dcharmot@symyx.com  
<http://www.symyx.com>

# De Chibret à Merck Sharp & Dohme

## Chimie et pharmacie font bon ménage en Auvergne

Gilbert Schorsch

### La domination technologique américaine

Depuis la démolition du Mur de Berlin et l'effondrement de l'empire soviétique, les États-Unis dominent la scène mondiale et cherchent à imposer leurs vues. Mais il n'y a pas qu'en politique que les États-Unis font la course en tête. Dans les domaines économique et industriel parfois aussi, la domination américaine suscite irritation et admiration. Les indicateurs de R & D de la Commission européenne que nous avons analysés récemment placent les États-Unis largement en tête de l'innovation technologique (*L'Act. Chim.*, janv. 2003, p. 26).

La chimie européenne tient, certes encore, une place prépondérante et, pour le moment, domine la chimie américaine.

C'est pour percer le secret des recettes de quelques réussites industrielles américaines, que nous avons donné suite, coup sur coup, aux invitations de **deux sociétés américaines bien connues, dont l'histoire et la stratégie sont particulièrement intéressantes à suivre.**

La première émanait de **Merck Sharp & Dohme (MSD), société pharmaceutique** américaine, qui vient de lancer en France la fabrication d'un nouvel antibiotique, l'Invanz. Occasion d'inviter la presse technique pour une visite du site de Mirabel, à proximité de Clermont-Ferrand.

De même, **3M France** profitait du 100<sup>e</sup> anniversaire de la fondation du groupe, spécialisé dans la **vente de produits de grande consommation** et pas seulement du « Post-it », pour organiser à Paris une conférence de presse, au cours de laquelle une visite du site de Beauchamp dans l'Oise nous a été proposée par son PDG, Stig Erikson. Pareille invitation

ne se refuse pas ! Nous en rendrons compte dans un prochain numéro.

### MSD : un leader reconnu et un partenaire recherché

Comme celle de bon nombre de sociétés chimiques et pharmaceutiques européennes, l'histoire de MSD débute dans une pharmacie. En 1668, Friedrich Merck achète la pharmacie de l'Ange à Darmstadt. Ses héritiers la transforment, 150 ans plus tard, en fabrique de médicaments. Suite à l'entrée en guerre des États-Unis contre l'Allemagne, la filiale américaine de Merck, fondée dès 1881, doit se séparer en 1917 de la maison mère allemande (*tableau I*). Depuis, elle mène ses activités – dans les matières actives pharmaceutiques – indépendamment de Merck Darmstadt, sa cousine chimique allemande. Comme le fait d'ailleurs, pour les mêmes raisons, Schering-Plough aux États-Unis, l'ancienne filiale de Schering à Berlin. Progressivement, à partir de 1930, Merck & Co prend une part active au développement de l'industrie pharmaceutique mondiale en fabriquant, pour prévenir les maladies, des vitamines (*B1 et B12...*) et des vaccins (*rougeole, méningite, pneumonie dans l'ordre chronologique...*), ainsi que des médicaments pour les soigner (*Diuril, Indocid, et Timoptol*, découvertes majeures, entre 1950-1970 pour les traitements respectifs de l'hypertension, de l'arthrose et du glaucome...). C'est d'ailleurs cette dernière pathologie qui entraîne Merck Sharp & Dohme à s'intéresser de près, dès 1960, aux activités d'un laboratoire clermontois, Chibret, fondé en 1902 pour le développement de produits ophtalmologiques.

Tableau I - Retour aux sources.

1668	Friedrich Merck achète la pharmacie de l'Ange à Darmstadt.
1818	Heinrich Merck transforme sa pharmacie en fabrique de médicaments et de produits chimiques.
1891	Georg Merck s'installe aux États-Unis pour y développer Merck & Co.
1902	Création par Paul Chibret (1846-1911) des Laboratoires Chibret à Clermont-Ferrand (produits ophtalmologiques).
1917	L'entrée en guerre des États-Unis oblige la filiale américaine à se séparer de la branche allemande.
1945	Merck fusionne avec Sharp & Dohme pour donner naissance à Merck Sharp & Dohme (MSD).
1961	Construction du site de Clémentel pour la fabrication de formes stériles.
1964	Prise de participation de MSD dans le capital des laboratoires Chibret.
1977	Construction du site de Mirabel.
1978	Fusion des deux sociétés.
1979	Ouverture du Centre de Recherche de Mirabel.
1996	Mirabel devient Centre mondial pour la fabrication de médicaments stériles.

Tableau II - Classement mondial des sociétés pharmaceutiques.

(ventes juin 2001-juin 2002, milliards \$). Sources IMS.

Rang	Société	CA
1	Pfizer	26
2	GlaxoSmithKline	25
3	Merck & Co.	19
4	AstraZeneca	17
5	Johnson & Johnson	15
6	Novartis	14
7	Bristol-Myers Squibb	13
8	Aventis	12
9	Pharmacia	11
10	Wyeth	10
<b>Total mondial</b>		<b>326</b>

Prise de participation d'abord, fusion ensuite des deux sociétés en 1978.

Progressivement, Merck Sharp & Dohme se développe et s'impose, vers le début des années 1990, comme le leader mondial de la profession. MSD se trouve actuellement relégué en 3<sup>e</sup> position mondiale pour les ventes, derrière Pfizer et GlaxoSmithKline. En effet, le groupe veut rester volontairement à l'écart des grandes manœuvres de l'industrie pharmaceutique des années 1990-2000. « *On ne fait pas une fusion pour combler une année ou deux* » et « *Augmenter la taille pour découvrir des médicaments n'est pas une solution appropriée* », martelait, en septembre dernier, Ray Gilmartin, l'actuel PDG du groupe.

Son groupe représente 6 % d'un marché pharmaceutique mondial encore très fragmenté (tableau II). Il emploie

actuellement **78 100 personnes**, et réalise un **chiffre d'affaires de 47,7 milliards de \$ en 2001** dans le monde entier.

Si l'on soustrait de ce chiffre le chiffre d'affaires de Merck-Medco, filiale acquise en 1993 et chargée des ventes de produits pharmaceutiques à des organismes de prévention et de soins sanitaires, les **dépenses de R & D** représentent près de **13 % du CA**, un chiffre normal dans la pharmacie. Depuis 1992, leur **taux de croissance annuel** a été en moyenne de **10 %**, preuve de la confiance des dirigeants dans la capacité d'innovation de leur personnel.

MSD se concentre actuellement sur **plusieurs domaines thérapeutiques majeurs**, notamment le cardiovasculaire, la rhumatologie, la pneumologie dans lesquelles **cinq familles de principes actifs au fort potentiel assurent 66 % des ventes** (tableau III). Une telle focalisation est intéressante sur le plan économique. Elle l'est moins en cas de problème majeur sur l'un de ces produits.

C'est d'ailleurs un hypocholestérolémiant à base de simvastatine, **Zocor**, qui incarne le produit phare de MSD. Il est vendu annuellement à **5,7 milliards de \$** ! Signalons que depuis peu, il est aussi proposé en association avec l'ézétimibe (Ezetrol en Europe), dans le cadre d'un partenariat avec Schering-Plough signé en mai 2000.

La **mise en place d'alliances bien ciblées** fait partie, en effet, de la stratégie de développement du groupe. Il est facile de susciter des partenariats quand on est leader mondial ! MSD avait marqué sa politique de coopération par un accord avec le Suédois **Astra** en 1982, pour le développement du Prilosec, l'**anti-ulcère** bien connu, dont il avait entrevu le potentiel de développement. Signalons tout de suite que MSD a aussi acquis d'Astra, plus récemment, la licence de l'Invanz dont nous reparlerons.

Dans la période 1990-2000, les alliances se succèdent. Mentionnons celle conclue avec **Johnson & Johnson** en

Tableau III - La gamme « phare » de Merck &amp; Co.

Domaines thérapeutiques majeurs	Ventes 2001 (milliards US \$)	Médicaments phares	Principe actif	Ventes prévisions 2002 (milliards US \$)
Cardiovasculaire	11,43	<b>ZOCOR®</b> Hypocholestérolémiant	simvastatine	5,7
		<b>COZAAR/HYZAAR®</b> Anti-hypertenseur	losartan losartan/hydrochlorothiazide	2,2
Rhumatologie	4,39	<b>VIOXX® et ARCOXIA®*</b> Anti-arthrosique	rofécoxib et étoricoxib	2,7
		<b>FOSAMAX®</b> Anti-ostéoporotique	alendronate	2,1
Pneumologie	1,37	<b>SINGULAIR®</b> Anti-asthmatique	montelukast	1,5
Sous-total	17,19			14,2
<b>Total des ventes de médicaments</b> (hors MerckMedco)	21,35			
<b>% domaines thérapeutiques majeurs</b>	80,5 %	<b>% médicaments phares</b>		66 %

\* non commercialisé en France (janvier 2003).

Tableau IV – Le classement des laboratoires en France. Source IMS (sept. 2002).

Part de marché			Taux de croissance		
Rang	Société	Pharmacie 100%	Rang	Société	Pharmacie 3,2%
1	Aventis	11,66 %	1	AstraZeneca	16 %
2	GlaxoSmithKline	6,07 %	2	Johnson & Johnson	11,1 %
3	AstraZeneca	5,92 %	3	<b>Merck &amp; Co.</b>	9 %
4	Sanofi-Synthelabo	5,89 %	4	Servier	8,2 %
5	Pfizer	4,68 %	5	Pfizer	6,5 %
6	<b>Merck &amp; Co.</b>	<b>4,48 %</b>	6	Bristol-Myers Squibb	6 %
7	Novartis	4,28 %	7	GlaxoSmithKline	5 %
8	Servier	3,95 %	8	Sanofi-Synthelabo	4,8 %
9	Bristol-Myers Squibb	3,63 %	9	Novartis	4,8 %
10	Pierre Fabre	2,06 %	10	Pierre Fabre	4,2 %
11	Pharmacia Corp.	2,06 %	11	Aventis	1,6 %
12	Johnson & Johnson	1,88 %	12	Pharmacia Corp.	- 12,6 %

1989 pour les **médicaments OTC** (« over the counter »), et les deux signées respectivement en 1994 avec **Pasteur Mérieux Connaught** dans les **vaccins en Europe**, et en 1997 avec **Aventis** dans les **produits vétérinaires** pour constituer Mérial. Mais la présence en France de MSD ne se limite pas à ces deux accords croisés.

## MSD en France

### Une base technologique auvergnate

Les produits MSD sont vendus en France par sa filiale française, fondée en 1961. Le *tableau IV* donne une idée de la pénétration de MSD sur le marché français. Le groupe n'y occupe pas encore une place conforme à sa réputation. Cependant, le taux de croissance qu'il imprime actuellement à sa présence démontre sa volonté de corriger vite le tir.

Mais la présence de MSD en France n'est pas uniquement commerciale. Elle est aussi industrielle.

Depuis 1961, le site de **Clémentel** à Clermont-Ferrand assurait, pour le compte des Laboratoires Chibret, la **fabrication des formes stériles**, liquides et poudres, pour l'ophtalmologie et l'infectiologie.

Avec la reprise de Chibret par MSD, ce dernier a acquis en 1977 à **Mirabel**, à proximité de Clermont-Ferrand, **un site de 39 hectares** qui est devenu depuis simultanément :

- le centre mondial de MSD pour la fabrication de médicaments stériles,
- le centre de distribution pour le marché France,
- et l'un des dix centres de recherche du groupe, chargé des études de l'innocuité des futurs médicaments. D'ici 2003, Mirabel accueillera l'ensemble des activités de Clémentel.

Ce dispositif clermontois est complété par le site de **St Germain Laprade** (Le Puy), où se situe **l'usine chimique qui fabrique six principes actifs** pour le groupe dont le losartan, matière active des anti-hypertenseurs Cozaar® et Hyzaar®.

En effet, à la différence de la plupart de ses confrères, **MSD tient à rester fidèle à ses origines et à produire, en interne, ses matières actives stratégiques**. C'est ainsi que sur les 2 400 collaborateurs français de MSD, 1 400 sont

établis en Auvergne. Il n'y a donc pas que Michelin à Clermont-Ferrand.

Bien sûr, que ce soit en effectif (3 %) ou en chiffre d'affaires (2 %), le poids de la France reste limité. Mais le site de Mirabel constitue un atout stratégique pour MSD ! Jugeons-en.

### Mirabel, promu Centre mondial de production stérile de MSD

C'est en 1996 qu'est prise la décision de faire du site de Mirabel le centre mondial de production stérile de MSD. Depuis cette date, la production des médicaments contre le glaucome, c'est-à-dire l'hypertension oculaire – tels les *Cosopt*, *Trusopt*, et *Timoptol LP*, à base de maléate de timolol et d'hydrochlorure de dorzolamide –, y a été mise en place.

La visite des lignes de production montre l'importance des technologies et procédures pour garantir la stérilité des produits. La référence technologique actuelle est celle des isolateurs (*figure 1*). Ils protègent le produit de la contamination. Le technicien est en dehors du processus et n'accède au produit que par des boîtes à gants. A la différence de l'industrie nucléaire, pour qui les isolateurs avaient été développés initialement, **il ne s'agit plus de protéger l'homme du produit, mais le produit de l'homme**.

Le conditionnement aussi doit être spécialement adapté. Les collyres sont présentés en « Unit Dose », ou en « Ocumeter Plus » – *une présentation spécialement destinée aux personnes âgées, conçue et brevetée par MSD, elle permet d'utiliser le même collyre à plusieurs reprises avec toujours la bonne dose*.

Les emballages unitaires et les flacons en polyoléfine sont pratiquement injectés et remplis simultanément, pour préserver et assurer la stérilité. 15,3 millions d'« Unit doses » et 39 millions d'unités « Ocumeter Plus » ont été préparés en 2002 sur le site.

Simultanément, en 1996, MSD cherche un site de production pour le nouvel antibiotique, l'Invanz, de la classe des bêta-lactamines, administré par perfusion et réservé à l'usage hospitalier.



Figure 1 - Ligne de production Invanz du site MSD de Mirabel.

Avec une ligne de plus de 70 mètres de long, les isolateurs – avec 112 paires de gants fixés dans la paroi comme dans les couveuses pour enfants prématurés – et le gros lyophilisateur – de 4 m de large et 5 m de haut, capable de contenir jusqu'à 55 000 flacons et d'extraire 800 kilos de glace par cycle – représentent la ligne de production la plus longue et la plus moderne au monde.

Le site de Mirabel s'estime bien placé et pose sa candidature. Il dispose non seulement de sa compétence de la technologie des **isolateurs**, mais également de celle de l'utilisation de **lyophilisateurs**, une technologie déjà utilisée pour la fabrication de collyres. Il faut dire que la matière active de l'Invanz – l'*ertapénem*, dont la formule chimique est donnée dans la figure 2 –, est particulièrement sensible à la température ambiante et à l'eau.

La maîtrise, sur le site, de la double technologie isolateur/lyophilisateur emporte la décision : Mirabel se voit confier, dès 1997, la responsabilité de la fabrication du nouvel antibiotique. Un premier investissement de 120 millions d'euros est accordé pour le lancement de la production. Construite par des entreprises françaises ! – *Usifroid pour le lyophilisateur et La Calhon pour les isolateurs* –, et conduite par des opérateurs et des techniciens recrutés et formés sur place, la ligne a été agréée par les Agences réglementaires française et américaine.

Le premier flacon d'Invanz est parti pour le Mexique en janvier 2002. La décision de construire immédiatement une deuxième ligne, pour un investissement supplémentaire de 91,5 millions d'euros, a été prise dans la foulée.

Avec la construction d'une tour de stockage automatisée pour l'approvisionnement du marché français des médicaments de MSD – *qui contiendrait la cathédrale de Clermont et dont la visite est toujours spectaculaire* –, du laboratoire de contrôle de l'Invanz et des infrastructures, ce sont au total 285 millions d'euros qui auront été investis à Mirabel sur six ans !

Avec à la clé, une embauche de 225 opérateurs de niveau bac pro minimum et de techniciens de niveau BTS ou DUT dans les 18 derniers mois !

Preuve que les sociétés pharmaceutiques étrangères, à l'image de Pfizer à Amboise visité récemment, savent bien profiter et utiliser les compétences disponibles en France !

## Les facteurs de réussite de MSD

Tout au long de la visite du site de Mirabel, nous nous interrogeons : **quelles sont les raisons de la réussite de MSD ?**

### Est-ce l'histoire du groupe ?

C'est-à-dire sa mémoire et sa tradition qui expliquent sa pérennité. En effet, dès le XIX<sup>e</sup> siècle, Merck s'affirme comme un important producteur d'**alcaloïdes** (morphine, codéine, cocaïne...), qu'il exporte déjà vers les États-Unis. Ensuite, durant la Seconde Guerre mondiale, le groupe s'engage dans deux projets dont l'impact est considérable pour son développement futur : ils aboutissent successivement à la **synthèse de la cortisone** et à la **production industrielle de pénicilline** pour les besoins de la guerre. Très vite aussi, les chercheurs de Merck mettent au point la **streptomycine**, utilisée dans le traitement de la tuberculose et contre les germes résistants à la pénicilline. Puis ce furent les percées dans l'athérosclérose, les anti-hypertenseurs et la concentration sur un nombre limité de domaines thérapeutiques que nous avons déjà évoqués. C'est dire que MSD a été présent à toutes les étapes des révolutions technologiques décisives de l'industrie pharmaceutique mondiale.

Peu de sociétés peuvent s'enorgueillir d'un passé aussi riche et d'une présence aussi focalisée, fruits d'une vision stratégique particulièrement pertinente.

### Est-ce son sens de l'éthique ?

Régulièrement, et sous des formes diverses, le groupe met à l'épreuve sa pratique et sa responsabilité de pharmacien, avec ce qu'elle implique de proximité, avec le malade et avec les maladies, ou plutôt les épidémies. La **cession de son brevet sur la streptomycine**, pour des considérations de santé publique, à une fondation de l'université Rutgers en constitue une première illustration.

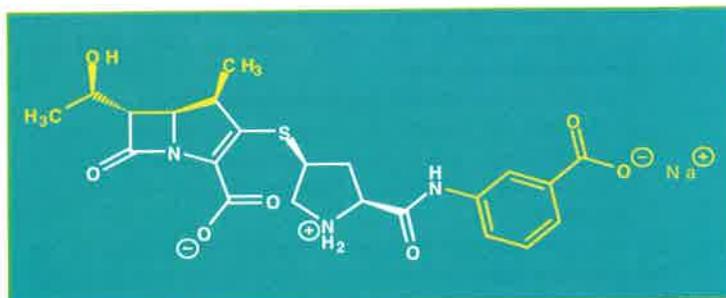


Figure 2 - La molécule d'Invanz (ertapénème sodique).

Fabriquée à Cherokeee en Pennsylvanie, l'ertapénem sodique est acheminée sur le site de Mirabel dans des bidons de 30 kilos à -70 °C. Elle y est stockée à -20 °C ! Décongelée, elle est mise en solution, tamponnée et filtrée stérilement. La solution est alors introduite dans des flacons préalablement stérilisés à 300 °C puis refroidis. Elle doit être lyophilisée en moins de dix heures après la décongélation pour maintenir la stabilité de la matière active.

Plus récemment, en 1987, MSD lance la **donation du Mectizan**, un médicament à base d'ivermectine pour le traitement de l'**onchocercose**<sup>(1)</sup>. En 1998, MSD étend son programme de don, c'est-à-dire de **distribution gratuite de médicaments** pour y inclure aussi le traitement de la **filiariose lymphatique** dans les pays africains<sup>(2)</sup>.

Le don et la distribution des posologies impliquent un partenariat public-privé, associant les organismes de l'ONU, les populations locales et le secteur privé.

MSD s'est bien sûr impliqué aussi dans la **croisade contre le sida**. Dès 1997, très concerné par le traitement, avec notamment ses Crixivan (*Indinavir*) et Stocrin (*Efavirenz*), MSD consent des réductions de prix pour permettre à certains pays d'initier une première approche thérapeutique. En mars 2001, la direction décide de ne pas faire de profits avec ces deux produits dans les pays les plus pauvres, en les vendant à **prix coûtant**, respectivement 600 et 500 \$/patient/an. Des actions ciblées visent ainsi le Botswana et, plus près de nous, la Roumanie.

Certes, MSD n'a pas le privilège et n'est pas la seule société pharmaceutique coutumière de telles actions. Mais, jusqu'à preuve du contraire, aucune ne les pratique à une telle échelle. **En passant de l'officine à l'usine, MSD reste fidèle à sa pratique de pharmacien**. George W. Merck, qui dirigeait le groupe en 1950, ne proclamait-il pas alors : « *N'oublions jamais que les médicaments sont pour les malades et non pour les profits...* ». Mais ne soyons pas trop philanthropes...

<sup>(1)</sup> 100 millions de personnes exposées au risque, 18 millions infectées avec 800 000 malvoyants et 270 000 aveugles selon l'OMS !

<sup>(2)</sup> 1 milliard de personnes exposées, 120 millions de personnes infestées et 44 millions souffrant de malformations diverses.

### Est-ce la compétence scientifique et technologique de son personnel ?

Le choix de Mirabel comme centre d'excellence pour le développement des formes stériles démontre comment progresse une société : **par capitalisation et par amélioration constante des compétences clé**, tout au long du parcours du produit. Il ne suffit pas de découvrir un médicament. Il faut ensuite que l'ensemble de la chaîne de fabrication, de la synthèse de la matière active jusqu'à son emballage – avec la maîtrise des technologies de la plateforme high-tech de Mirabel : *isolateurs/lyophilisateurs/chaîne de conditionnement, bien perceptible lors de la visite* – et celui de la chaîne de commercialisation – *la mise à disposition des médicaments, à temps et selon les divers circuits de distribution* – soient en permanence opérationnels avec les meilleures technologies du moment.

Je n'insiste pas sur ce point qui nous a accompagnés tout au long de la visite.

J'évoquerais davantage une observation tirée de la lecture de la documentation, très professionnelle, qui nous a été distribuée : le **subtil mélange de tradition et de modernité au service du malade**.

Résumons pour la tradition : MSD ne donne pas l'impression d'engager une course effrénée au « nouveau médicament à tout prix ». Il capitalise au maximum sur les **médicaments existants**, pour les rendre **plus efficaces** (association Zocor/Zetia pour la réduction du cholestérol...) et **plus pratiques** (le système « Ocumeter plus » déjà cité ; Fosamax, pour le traitement de l'ostéoporose, formulé et

conditionné pour une seule administration par semaine ; Singulair, médicament contre l'asthme...).

Mais MSD, déjà très innovant par le passé – citons à titre d'exemple la mise sur le marché du vaccin **Recombivax HB**, premier vaccin génétiquement modifié autorisé pour usage humain –, se donne aussi les moyens de **rester dans la course**. Acquisition de **Sibia**, société basée à San Diego, au cœur de la recherche américaine dans les **neurosciences**, et celle, plus récente, de **Rosetta**, dans l'état de Washington, au cœur de la **recherche biotechnologique** américaine. Et cet effort s'accompagne en interne, avec la mise en chantier d'un nouveau centre de recherche à Boston, à proximité de Harvard et du MIT, qui complète le dispositif de recherche américain actuel..., et le recrutement du Dr Dennis W. Choi, professeur à l'École de Médecine de l'Université de Washington.

Preuve de l'**ambition de MSD de rester compétitif, sans se préoccuper des grandes manœuvres qui agitent la profession !**

Aucun des facteurs précédents ne suffit à justifier, à lui tout seul, les performances de MSD. **C'est un mélange, une alchimie subtile de mémoire, d'éthique et de compétences scientifiques et techniques qui explique la place que MSD a conquise et gardera certainement** dans le concert de la pharmacie mondiale. Il ne s'agit plus seulement de « professionnalisme ». La culture humaniste, due à la double racine européenne et familiale, a transformé ce professionnalisme en « militantisme éclairé ».

### Une visite de réconciliation

Terminons ce survol du « MSD illustré » par une constatation plus générale. Cette visite en Auvergne n'a pas seulement été l'occasion de mieux faire connaissance avec MSD.

Elle a aussi contribué à réhabiliter et à donner **une image plus positive de la mondialisation, de la chimie et... de la communication**. Le secteur pharmaceutique s'y prête particulièrement bien, il faut le reconnaître.

D'abord, la mondialisation des échanges, que cet article illustre bien, n'est pas la caricature du libéralisme effréné des critiques actuelles. Pour les besoins de la santé, les produits se développent là où se trouvent réunies, au bon moment, les meilleures conditions. L'Auvergne et la France, en offrant simultanément site, technologies et personnel formé, profitent de l'apport des capitaux américains. L'échange paraît équitable et devrait, en principe, ne souffrir aucun reproche.

Ensuite, l'histoire a réglé pour MSD, depuis plus de 85 ans déjà, le dilemme actuel de la séparation de la chimie et de la pharmacie, qui oppose financiers et industriels. Le schéma d'organisation de MSD est conforme au souhait des milieux financiers, du moins en apparence : la pharmacie aux États-Unis et la chimie en Allemagne – *le fameux catalogue des produits chimiques Merck & Co. en témoigne*. Mais cela ne signifie pas pour autant que MSD ait abandonné la chimie. Bien au contraire... L'Invanz en apporte une preuve éclatante. La synthèse de la cilastatine, matière active du Tienam, est souvent citée comme exemple d'une synthèse chimique parmi les plus complexes que l'on connaisse. Plus consciente des risques, l'industrie pharmaceutique pratique certainement la chimie d'une manière plus propre et plus responsable. **Ce n'est donc pas la chimie qui est en cause, mais davantage la manière de la pratiquer**. Aux responsables de l'industrie chimique d'en tenir compte pour

réhabiliter l'image de la chimie. Ne soyons pas hypocrites ! Il ne peut y avoir de bonne et de mauvaise chimie, ou une « chimie d'en haut » et une « chimie d'en bas », pour reprendre, sous une autre forme, la métaphore de Bernard Sillion dans un de ses récents éditoriaux.

Enfin, nous observons depuis quelques années une dérive dans la manière dont les sociétés chimiques gèrent leurs problèmes de communication. A quelques exceptions près – *vous reconnaîtrez celles qui convient régulièrement L'Actualité Chimique à des réunions techniques* –, elles courtisent davantage la presse financière et la presse généraliste, par souci de la tenue en bourse de leurs actions. Et dans les conférences de presse auxquelles elles convient la presse spécialisée, nombre d'entre elles se bornent toujours à égrener des tableaux de résultats financiers, dont l'actualité nous apprend maintenant que ces analyses peuvent manquer de fiabilité. C'est pourquoi nous privilégions les réunions techniques. Il y en a encore quelques-unes.

### Conclusion : une initiative à poursuivre

Saluons donc l'initiative de MSD qui a convié à Clermont un nombre limité de représentants de la presse technique – *de la pharmacie au conditionnement, en passant par la chimie* – pour des présentations et des discussions d'un bon niveau technique.

Pour corriger l'image de l'industrie chimique, il est urgent que les sociétés responsables ouvrent davantage et plus largement leurs portes, ne serait-ce que pour attirer les jeunes et permettre ainsi d'assurer la relève.

MSD a donné l'exemple. D'autres devraient suivre. En particulier, celles qui affichent les meilleures notations. Parmi

les huit seules sociétés créditées d'un AAA par l'agence de notation Moody, sept font de la chimie : MSD bien sûr, mais également Pfizer, Novartis, Johnson & Johnson, Exxon, Mobil, GE et Nestlé. Le métier de chimiste n'est donc pas aussi à l'index que les marchés boursiers semblent l'afficher. Il faut qu'à l'exemple de MSD, elles soient plus transparentes.

Nous avons été très satisfaits par la disponibilité et le souci de clarté de nos interlocuteurs pendant les deux jours. Dans les anciens bâtiments du domaine de Mirabel, aux noms de salles évocateurs... Pasteur, mais aussi les régionaux de l'étape, Pascal et Chibret, l'ambiance a été particulièrement chaleureuse et franche.

Remercions donc, collectivement, l'ensemble de nos interlocuteurs pour le **bol d'air frais** qu'ils nous ont offert. Nous savons gré au Dr Muriel Haïm, directeur des affaires extérieures et des affaires économiques de MSD France, et à Claude Rouleau de l'agence Together, pour nous y avoir conviés. Ils ont organisé ce déplacement en vrais professionnels. Puissent d'autres suivre leur initiative...



#### Gilbert Schorsch

est conseiller Recherche-Innovation à l'UIC Ile-de-France.

\* Contact : *L'Actualité Chimique*,  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.  
E-mail : ac@sfc.fr



Figure 3 - Groupe de froid du lyophiliseur du site MSD de Mirabel.

# L'expérience contre-intuitive

## Un outil au service de l'apprendre ?

Richard-Emmanuel Eastes et Francine Pellaud

### Summary The counter-intuitive experiment: a tool for learning ?

Among all the spectacular experiments used for both the popularization and teaching of science, we pinpoint a specific category of undeniably relevant pedagogic procedures. The counter-intuitive experiment, as we define it, allows us simultaneously to generate amazement, to disrupt learner conceptions and to motivate learners to acquire more knowledge. However, in order to be counter-intuitive and in order for us to attain such aspired objectives, experiments must take place within an environment which fulfills some essential criteria. Moreover, the analysis of this concept within the framework of the allosteric learning model shows us that a counter-intuitive experiment presented without follow-up can be totally useless, even detrimental, to the learner.

**Mots-clés** Expérience contre-intuitive, conceptions, modèle allostérique, perturbation, motivation, accompagnement.

**Key-words** Counter-intuitive experiment, conceptions, allosteric model, perturbation, motivation, follow-up.

### Au-delà du spectaculaire

L'utilisation des expériences amusantes ou spectaculaires pour mettre en scène la science n'est pas nouvelle. Depuis les « magiciens-scientifiques », bateleurs de foire de tous poils qui proposaient contre quelques pièces les expériences les plus étonnantes au Siècle des Lumières, en passant par Tom-Tit (*alias* Arthur Good) qui, dans les années 1900, regroupa en plusieurs recueils les expériences destinées aux enfants, les expériences amusantes ont été largement employées. On les retrouve dans les musées scientifiques et les animations culturelles de toutes sortes – chimie spectaculaire, physique amusante, jeux de logique, etc. –, mais également en classe, proposées par des enseignants désireux de rendre leurs cours plus attrayants. Leurs objectifs sont multiples : distraire le public ou l'auditoire, l'émerveiller pour le mettre en « appétit de science », dramatiser la présentation d'un cours de science ou d'une conférence pour la rendre plus attractive, susciter l'esprit critique ou le questionnement et, si possible, perturber les conceptions<sup>1</sup> des membres de l'assistance [1]. Ainsi, elles sont choisies pour leur esthétique, leur côté effrayant ou impressionnant, leur degré de technicité ou d'inventivité, à moins qu'elles ne soient simplement démonstratives d'un phénomène ou d'un savoir que l'on souhaite présenter.

Parmi elles, un type d'expérience est particulièrement efficace pour atteindre quasiment tous ces objectifs en une seule fois : l'expérience contre-intuitive. Elle constitue à ce titre un outil de prédilection pour la plupart des vulgarisateurs et médiateurs scientifiques, qui en font un usage immodéré, aussi bien dans les musées que dans les animations-spectacles.

**D'une façon générale, nous choisissons de nommer « expérience contre-intuitive » une expérience qui produit un résultat inverse ou très différent de celui auquel on s'attend, intuitivement, avant que l'expérience ne soit mise en action.**



Figure 1 - Exemple d'expérience contre-intuitive particulièrement spectaculaire : la combustion du fer.

En chimie par exemple, la combustion du sodium<sup>2</sup> que déclenche son immersion dans l'eau est totalement contre-intuitive, qui plus est à double titre : il est en effet communément admis que d'une part « l'eau éteint le feu » et que d'autre part « les métaux ne brûlent pas » (voir également la figure 1). En physique, le phénomène de ségrégation [2] est également hautement contre-intuitif, à double titre encore : secouer un récipient contenant un

mélange de grosses et de petites billes permet non seulement de les séparer au lieu de créer davantage de désordre, mais contre toute attente, ce sont les grosses billes que l'on retrouve « à la surface ».

### Les expériences contre-intuitives : un intérêt indéniable, mais...

Comme toute expérience présentant un caractère spectaculaire, l'expérience contre-intuitive constitue en premier lieu un formidable outil pour susciter l'intérêt ou l'émerveillement. Sans nul doute, le public est plus motivé pour écouter l'explication d'un phénomène physico-chimique complexe après la présentation d'une expérience contre-intuitive, même dans le cadre d'une présentation magistrale. Mais il serait dommage de s'arrêter là. Car, par son caractère inattendu, l'expérience contre-intuitive offre, en matière de médiation scientifique, des possibilités bien plus grandes que la simple expérience spectaculaire. Si cette dernière permet d'émerveiller le public, la première constitue à elle seule un puissant outil didactique dont l'utilisation peut réellement faciliter l'acte d'apprendre [3]. Cependant, on leur octroie peut-être trop facilement la faculté d'être « auto-formatrices », en supposant que leurs résultats inattendus sont suffisants pour permettre à l'apprenant de découvrir les subtilités des phénomènes qui se cachent derrière elles. Qu'en est-il et qu'apporte réellement l'expérience contre-intuitive ?

### A partir de quand une expérience est-elle contre-intuitive ?

Une expérience est rarement contre-intuitive « par nature ». Pour qu'elle le devienne, trois conditions doivent être remplies :

- Pour aller à l'encontre de l'intuition, l'expérience doit avant tout faire appel au vécu du public auquel elle est proposée, ou plus exactement être adaptée à son cadre de référence<sup>3</sup>. Le matériel qu'elle met en jeu doit en particulier pouvoir être facilement identifié et permettre une mobilisation rapide des connaissances antérieures. Par exemple, dans une expérience contre-intuitive basée sur l'effet Venturi (voir *figure 2* et référence [4]), l'utilisation d'un sèche-cheveux plutôt que d'une trompe à eau permettra au public non



Figure 2 - Exemple d'expérience contre-intuitive illustrant l'effet Venturi : la « lévitation » très stable d'une balle dans le flux d'air d'un sèche-cheveux (Ébulliscence, Vaulx-en-Velin, janvier 2001).

spécialiste d'appréhender plus facilement l'expérience proposée. La trompe à eau n'étant pas connue de ce dernier, elle risque en effet de lui apparaître comme une « boîte noire » dont il ne pourra ni comprendre la fonction, ni percevoir le caractère contre-intuitif.

Il en va de même pour les procédures expérimentales et les liens entre les différentes phases de la manipulation qui devront pouvoir être facilement décodés par l'assistance. Dans le même ordre d'idée, l'expérience contre-intuitive nécessite souvent un niveau de connaissances minimal de la part de l'apprenant. Dans l'expérience de la réaction du sodium avec l'eau, il faut d'une part que le public sache ce qu'est un métal et puisse identifier cet élément comme tel – ce qui n'a rien d'évident, tant pour un public d'adultes que d'enfants – et d'autre part, qu'il ait connaissance du fait que les métaux ne brûlent pas dans les conditions habituelles. A ce sujet, nous avons eu l'occasion de remarquer que peu de personnes, même adultes, savent faire la distinction entre la combustion d'un métal et sa fusion.

- Mais si l'expérience doit être adaptée au cadre de référence du public, elle doit en revanche, pour être contre-intuitive, également aller à son encontre. Cela signifie que le public auquel l'expérience est présentée doit s'être déjà fait une idée du résultat qui pourrait survenir. Montrer que la glace carbonique coule lorsqu'on la plonge dans de l'eau ne devient contre-intuitif que si le public a pris conscience du fait que la glace formée d'eau flotte sur l'eau... ce qui, nous avons pu le constater à plusieurs reprises, n'est pas si évident !

Il en va de même pour l'expérience de ségrégation déjà évoquée ci-dessus : en l'absence de questionnement préparatoire, le résultat en est facilement accepté par le public, sans susciter d'interrogation particulière, alors qu'une discussion préalable montre que l'idée que « les billes les plus lourdes tombent au fond du récipient » est la conception dominante.

Pour conserver l'aspect spectaculaire de l'expérience, il convient donc d'offrir à l'apprenant la possibilité d'anticiper son résultat, de se positionner par rapport à elle, de questionner ses propres conceptions.

Il va de soi dans ce cas, que l'utilisation de « boîtes noires » telles que la trompe à eau évoquée ci-dessus, ne permet pas de faire émerger les conditions nécessaires à l'expression de la contre-intuitivité de l'expérience. Si en outre l'objet en question est identifié par le public comme un instrument spécifique de laboratoire, le résultat de l'expérience dans laquelle il intervient en sera plus difficilement perçu comme étonnant, quel qu'en soit le caractère spectaculaire<sup>4</sup> ; après tout, l'objet n'a-t-il pas été « fait pour » ?

- Cette « prise de conscience préalable » à laquelle le public devrait parvenir nous amène à la troisième condition, celle de donner à l'expérience un contexte qui favorise ce questionnement. Ce contexte peut très bien être donné par la réalisation d'une expérience préliminaire, destinée à offrir au public ou aux apprenants la possibilité de prendre conscience du phénomène « normal », allant dans le sens de l'intuition, de manière à ce que l'expérience suivante devienne alors très contre-intuitive.

Dans l'expérience de lévitation de la balle représentée sur la *figure 2* par exemple, il est utile de placer en premier lieu dans le flux d'air, non pas la balle, mais de petits copeaux de polystyrène expansé ou des boules de cotillons, afin que le public se rende bien compte que le phénomène « normal » est l'expulsion des objets hors du courant d'air. De même, avant de placer la limaille de fer sur la flamme du bec Bunsen

(figure 1), on pourra y placer une spatule en fer, incombustible à cette température, car trop compacte.

Durant cette phase, il est important que le public exprime la manière dont il interprète ce qu'il voit. Malheureusement, les expériences de ce type étant souvent trop axées sur le spectaculaire, ce point est généralement totalement oublié, tant par les concepteurs d'expositions que par les enseignants.

De plus, il faut que l'animateur sache maintenir le suspense en ne donnant pas d'emblée l'explication du phénomène. Ce n'est que par ce genre de stratagème que l'expérience contre-intuitive pourra, non seulement motiver le public à en savoir davantage, capturant ainsi son attention et éveillant sa curiosité, mais également perturber ses conceptions, préparant ainsi l'assimilation ultérieure d'éléments nouveaux.

### Perturber ne suffit pas...

Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, dans le contexte plus général de *l'acte d'apprendre* et de l'environnement didactique que propose le *modèle d'apprentissage allostérique* (voir le schéma proposé dans l'article *Faut-il encore enseigner les sciences ?*, *L'Act. Chim.*, juillet 2002, p. 20), une expérience contre-intuitive a une fonction fortement déstabilisatrice face aux conceptions initiales de l'apprenant. Si ce paramètre est un facteur reconnu comme favorable à l'apprendre, car il permet souvent à l'apprenant de se retrouver face aux limites de son propre système explicatif, il faut néanmoins l'utiliser avec modération. En effet, si la perturbation remet trop en cause les convictions profondes de l'observateur sans lui proposer de solution de rechange, elle peut être plus destructrice que formatrice : on s'expose alors davantage au constat d'échec (« *Alors là, je n'y comprends plus rien du tout...* ») qu'à l'illumination soudaine.

Ceci d'autant plus que l'apprenant ne « lâche » pas volontiers ses conceptions, celles-ci étant le seul outil à sa disposition pour donner du sens au monde qui l'entoure [5]. Il s'y accroche et ne les abandonnera que lorsqu'il en aura perçu les limites opérationnelles. C'est pourquoi, même une expérience contre-intuitive peut être analysée par l'apprenant de manière à conforter ses conceptions initiales. Ces dernières jouent un rôle de filtre réducteur, une grille d'interprétation à laquelle l'apprenant tâche d'adapter le réel. En d'autres termes, l'apprenant est capable de donner une explication non rationnelle du point de vue scientifique, mais qui l'est tout à fait du point de vue de ses propres conceptions.

Ainsi, il n'est pas rare d'entendre les apprenants donner des explications qui pour nous peuvent sembler abracadabrantes, afin de conforter leurs conceptions. A titre d'illustration, prenons l'exemple de l'expérience « Plus chaud ou plus froid ? »<sup>5</sup> dans laquelle les apprenants sont face à une boule de feuille d'aluminium, à une chaussette de laine et à un thermomètre à sonde. Dans ce défi, la question consiste à déterminer quel objet possède la température la plus élevée. Pour la plupart des gens, la température la plus élevée sera mesurée dans la laine. Par suite, lorsque le thermomètre leur indique une température semblable dans les deux éléments, de véritables « explications » fusent pour rendre compte de cette constatation imprévue : « *C'est parce que la laine est faite avec de l'aluminium* » ou « *C'est parce qu'on ne peut pas laisser le thermomètre assez longtemps, la laine n'a pas*

*le temps de le chauffer* », ou encore « *La laine chauffe, mais l'aluminium aussi : il capte mieux la chaleur des lampes* ».

Devant l'expérience de « lévitation » de la balle citée plus haut par exemple, les adultes avancent souvent l'explication suivante : « *La balle est maintenue par les lignes de courant de l'écoulement d'air* ». Ainsi leurs conceptions, qui leur font voir les lignes du champ de vitesse de l'écoulement laminaire comme un filet ou une cage qui emprisonne la balle, leur fournissent une explication fautive mais tout à fait satisfaisante. Livrés à eux-mêmes, ils passeront probablement à l'expérience suivante en ayant l'impression d'avoir « compris » cette belle et simple expérience, se promettant en outre de la montrer et de l'expliquer à leurs enfants ou leurs amis... Ces exemples montrent bien qu'une conception ne se transforme pas facilement et qu'une seule expérience n'apporte souvent pas les effets souhaités, en même temps déstabilisateurs et formateurs.

Pour parer à ces effets néfastes, tout en conservant la forte motivation que procure l'expérience contre-intuitive, la solution la plus efficace consiste à offrir aux apprenants la possibilité de faire émerger leurs conceptions fautes pour les remettre en question. Pour ce faire, la présence d'un accompagnateur, enseignant ou vulgarisateur, est nécessaire. Ses rôles sont multiples. Outre celui de metteur en scène pour rendre l'expérience contre-intuitive, il consiste également à favoriser la prise de connaissance de plusieurs phénomènes du même type, notamment à travers la répétition et la diversification des expériences. Ce n'est que dans la multiplication des confrontations que l'apprenant acceptera de revoir sa logique explicative... sans toutefois oublier que, comme le rappelle très justement Giordan, « *seul l'apprenant peut apprendre, et personne ne peut le faire à sa place* » !

Enfin, l'accompagnateur devra également permettre la démystification systématique de l'appareillage mis en œuvre. En effet, ce dernier ressemble d'autant plus à une boîte noire ou un « tour de magie » qu'il produit un résultat *a priori* absurde. Ce dernier travail est d'autant plus important que l'expérience contre-intuitive peut être purement et simplement éludée par l'apprenant, tel un épiphénomène sans importance dont il est inutile de s'encombrer l'esprit, si l'expérience est par trop déstabilisante pour lui.

### Les vertus de l'accompagnement

Au contraire, si l'animateur parvient à motiver le public pour qu'il s'exprime, l'expérience contre-intuitive pourra constituer un remarquable moyen d'accès aux conceptions de son auditoire et partant, une excellente base pour adapter son niveau de formulation<sup>6</sup> et construire son discours. Bien plus, s'il interroge à nouveau le public après avoir réalisé l'expérience, ce dernier sera tellement perturbé qu'il se verra contraint de faire appel à toutes les ressources dont il dispose pour fournir une explication rassurante au phénomène qu'il observe et qui dépasse l'entendement. Désinhibé, il laissera alors fleurir les idées reçues les plus étonnantes, les interprétations les plus farfelues et les raisonnements les plus approximatifs, qui seront pour l'animateur autant de pistes ultérieures pour poursuivre ses explications et accompagner son auditoire ou, plus généralement, « faire avec pour aller contre » [6]. Suscitant ainsi en outre largement son questionnement et son esprit critique, il le forcera à adopter une attitude active face à l'élaboration de son propre savoir. C'est pourquoi il convient d'insister sur l'importance que revêt l'accompagnement proposé par l'enseignant ou le

vulgarisateur lors de la réalisation de l'expérience contre-intuitive. Qu'il s'agisse de la manière dont il va contextualiser l'expérience, du questionnement qu'il parviendra à susciter, des diverses confrontations qu'il va proposer, de la mobilisation des savoirs antérieurs qu'il pourra suggérer, de l'appel à l'imaginaire et à la créativité qu'il saura initier, des repères qu'il offrira à travers certains *concepts organisateurs*<sup>7</sup>, l'accompagnateur est indispensable pour que l'expérience contre-intuitive prenne tout son sens.

### Pour conclure...

Nous aimerions insister sur le fait que l'expérience contre-intuitive peut être un outil didactique formidable pour peu que, comme tous les outils, l'on sache s'en servir à bon escient, en n'oubliant pas de la mettre en relation avec d'autres expériences plus familières, puis en suivant pas à pas l'évolution qu'elle induit dans les conceptions du public et en n'hésitant pas à la réitérer sous forme de variantes. Dans ce cas seulement, elle procure au public une opportunité extraordinaire d'apprendre en s'amusant, de découvrir les côtés les plus abscons de la science par ses aspects les plus ludiques et les plus spectaculaires.

### Notes

<sup>1</sup>Si les « représentations » font appel aux images mentales, les « conceptions » incluent tout ce qui permet à l'individu de donner du sens au monde qui l'entoure. Idées préconçues, images mentales, réseau sémantique, modes de raisonnement préexistants : autant de structures mentales à « déconstruire » et sur lesquelles il faut pourtant s'appuyer pour permettre l'appropriation d'un savoir plus élaboré.

<sup>2</sup>Notons que la flamme est essentiellement due à la combustion du dihydrogène libéré par la réduction de l'eau par le sodium. Cette combustion peut alors initier celle du métal, comme le prouvent la fumée blanche d'oxyde de sodium qui se forme au-dessus de la flamme et la couleur jaune caractéristique de cette dernière (couleur qui devient mauve lorsque l'on emploie le potassium).

<sup>3</sup>Le « cadre de référence » d'un individu constitue le cadre de pensée et d'interprétation du monde qu'il s'est construit au cours de son vécu. Il est extrêmement dépendant du milieu familial et socioculturel dans lequel l'apprenant a grandi et conditionne la manière dont il reçoit, analyse et stocke les informations nouvelles.

<sup>4</sup>Notons à cette occasion qu'un produit chimique « exotique » peut très bien être perçu comme une boîte noire et ne pas étonner en dépit de propriétés extraordinaires.

<sup>5</sup>Cette expérience fait partie de « L'atelier des expériences impossibles et contre-intuitives » des Atomes Crochus (association loi 1901 ; *Animations de vulgarisation scientifique et expériences spectaculaires*, Paris).

<sup>6</sup>Le « niveau de formulation » d'un locuteur est le degré de technicité et de conceptualisation qu'il confère à son discours.

<sup>7</sup>Les « concepts organisateurs » constituent une sorte de « grille de lecture de la réalité ». Interdisciplinaires et complexes par nature, ils se retrouvent à la base de toutes les connaissances scientifiques. Matière, énergie, temps et espace en constituent les bases. Giordan y ajoute les idées d'évolution, d'organisation, d'identité, de mémoire, de régulation, d'information et de fonction.

### Références

- [1] Giordan A., Girault Y., Clément P., *Conceptions et connaissance*, Peter Lang, 1994.  
 [2] Guyon E., Trodec J.-P., *Du sac de billes au tas de sable*, éditions Odile Jacob, Paris, 1994 ; Duran J., *La Physique du tas de sable*, *Revue du Palais de la Découverte*, 224, janvier 1995 ; Guyon E., Hulin J.-P., *Granites et fumées*, éditions Odile Jacob, 1997.

- [3] Giordan A., *Apprendre I*, Débat, Belin, 1998.  
 [4] Voir par exemple : Dépression sous la coque, *Pour la Science*, 293, mars 2002.  
 [5] Giordan A., de Vecchi G., *L'enseignement scientifique : comment faire pour que « ça marche » ?* Z'édicions, Nice, 1994.  
 [6] Giordan A., de Vecchi G., *Les origines du savoir*, Delachaux et Niestlé, Neuchâtel, 1987 ; Giordan A., *An allosteric learning model*, Actes IUBS-CBE, Sydney meeting, 1988 ; Giordan A., *An allosteric learning model*, Actes IUBS-CBE, Moscow meeting, 1989.



R.-E. Eastes

#### Richard-Emmanuel Eastes

est professeur agrégé de sciences physiques à l'École Normale Supérieure de Paris\*.



F. Pellaud

#### Francine Pellaud

est docteur en sciences de l'éducation au Laboratoire de didactique et épistémologie des sciences (LDES) de la Faculté de psychologie et des sciences de l'éducation de Genève\*\*.

Avec Catherine Bied (chimiste et maître de conférences à l'université de Montpellier), ils ont fondé **Les Atomes Crochus**, une association qui propose

des activités de médiation scientifique interactives inspirées des recherches du LDES : spectacles, contes scientifiques, ateliers, conférences expérimentales... pour les enfants de 5 à 110 ans !

Retrouvez Molécule, Virgule et Spatule sur le site Internet des **Atomes Crochus** : <http://atomes.crochus.free.fr>

\* Département de chimie de l'ENS,  
24 rue Lhomond, 75005 Paris.  
Tél. : 01 47 40 74 32. Fax : 01 47 40 74 31.  
E-mail : Emmanuel.Eastes@ens.fr

\*\* Faculté de psychologie et des sciences de l'éducation,  
Université de Genève, 9 route de Drize, CH-1227 Carouge,  
Suisse.  
Tél. : +41 (22) 705 9758. Fax : +41 (22) 705 9828.  
Francine.Pellaud@pse.unige.ch

### Informations sur la Toile

- Le site Internet du LDES  
<http://www.unige.ch/fapse/SSE/teachers/giordan/LDES/>
- La page sur les conceptions  
<http://www.unige.ch/fapse/SSE/teachers/giordan/LDES/infos/publi/articles/concep.html>
- La page sur le modèle allostérique  
<http://www.unige.ch/fapse/SSE/teachers/giordan/LDES/rech/allostr/allos.html>
- La page des expériences contre-intuitives  
<http://www.unige.ch/fapse/SSE/teachers/giordan/LDES/rech/experim/exp.contrint.html>
- La page sur l'effet Venturi  
<http://www.pourlascience.com/numeros/pls-293/physique.htm>
- Le site Internet des Atomes Crochus  
<http://atomes.crochus.free.fr>

# Synthèse d'une coumarine

Julien Lalande et Arnaud Parenty

## Summary

### Coumarin synthesis

A quick and efficient synthesis of 7-hydroxy-4-methylcoumarin was designed. This practical task was done by first year of « classes préparatoires aux grandes écoles » students, during the french preparation of 33<sup>rd</sup> international chemistry Olympiad.

## Mots-clés

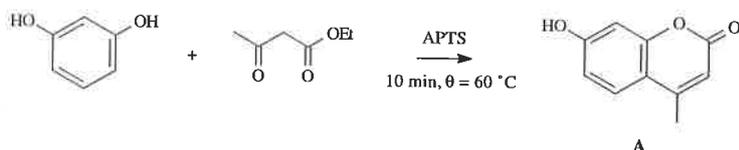
**Coumarine, réaction de Pechmann, cristallisation.**

## Key-words

**Coumarin, Pechmann reaction, cristallisation.**

## Objet de la manipulation

Les dérivés de la coumarine sont des composés ayant des propriétés anticoagulantes [1]. La réaction de *Pechmann* [2] permet d'accéder à de nombreux composés possédant cette structure. Ainsi, le traitement du benzène-1,3-diol (ou résorcinol) par le 3-oxobutanoate d'éthyle (ou acétylacétate d'éthyle) en présence d'acide 4-méthylbenzène-sulfonique (ou acide paratoluènesulfonique, APTS) conduit à la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine **A** :



Cette méthode qui n'utilise pas de solvant a été mise au point très récemment par deux chercheurs japonais [3]. Elle a l'avantage sur les méthodes précédemment utilisées d'être très rapide et de donner d'excellents rendements. Les conditions usuelles, très dures – usage de l'acide sulfurique pur comme catalyseur acide – imposaient une durée de réaction comprise entre 12 et 24 h [2]). Une autre méthode a été proposée [4], utilisant comme catalyseur une résine cationique solide (Amberlyst).

L'objet de la manipulation est donc la synthèse et la purification par recristallisation de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine **A**.

La manipulation a été réalisée par 18 étudiants lors de la semaine de sélection des représentants français pour la 33<sup>e</sup> Olympiade internationale de la chimie [5]. Ces étudiants sont des élèves de première année de classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE), issus principalement de la filière PCSI, venant de lycées de toute la France.

L'épreuve étant essentiellement axée sur l'aspect expérimental, les questions théoriques posées étaient peu nombreuses. Il est bien entendu possible d'adapter la manipulation à tout autre public, en ne fournissant par exemple que des données spectrales et en posant plus de questions théoriques.

La réaction de *Pechmann* peut être introduite en fin de cours de chimie organique (niveau licence ou seconde année de CPGE, filière PC). Elle illustre le cours sur les substitutions électrophiles aromatiques, les déshydratations d'alcool et les réactions d'estérification. Une discussion sur l'aspect

cinétique et thermodynamique de la cyclisation peut être également abordée.

## Données sur les réactifs mis en jeu

### Sécurité

#### Attention !

Les dérivés coumariniques ayant des propriétés anticoagulantes, sont toxiques par ingestion et contact. Le port des gants au cours de la manipulation est fortement recommandé et le port des lunettes de protection est obligatoire pendant toute la présence au laboratoire.

- Benzène-1,3-diol (résorcinol) : R 22 ; 37-38 ; 41 (nocif en cas d'ingestion ; irritant pour les voies respiratoires et la peau ; risque de lésions oculaires graves).
- 3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle) : R 36-37-38 ; 41 (irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau ; risque de lésions oculaires graves).
- Acide 4-méthylbenzènesulfonique (acide paratoluènesulfonique, APTS) : R 36-37-38 (irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau).
- Composé **A** : R 36-37-38 (irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau).
- Éthanol : inflammable, non toxique en usage normal.
- Acétone : inflammable, narcotique.

### Données numériques

Masses atomiques

	H	O	C	S
$M/g \cdot mol^{-1}$	1,01	16,0	12,0	32,1

### Solubilité (à $T = 298 K$ )

	benzène-1,3-diol	3-oxobutanoate d'éthyle	APTS	composé <b>A</b>
eau	insoluble	insoluble	soluble	insoluble
éthanol	soluble	soluble	soluble	peu soluble à froid soluble à chaud

## Matériel

## Par poste

Bécher 250 mL	1
Erlen 50 mL	2
Agitateur magnétique chauffant	1
Barreau aimanté	1
Matériel de filtration sous vide : fiole à vide, buchner (diamètre 3 cm), cône, filtre rond, tapon	
Éprouvette graduée 25 mL	1
Pissette 500 mL	1
Pipettes jetables	2
Baguette de verre	1
Pilulier	1
Boîte de Pétri	1
Spatule	1
Entonnoir diamètre 5 cm	1

## Matériel commun

Banc Kofler  
Balances au 1/100<sup>e</sup> de gramme  
Filtres plissés  
Coton de verre  
Glacé, eau distillée

## Produits, quantité par poste (flaconnés)

Prix estimés (catalogue Aldrich 2003-2004) :  
- résorcinol : 500 g - 49 € ;  
- 3-oxobutanoate d'éthyle : 1 kg - 33,69 € ;  
- APTS : 100 g - 18,30 €.

	quantité par poste
Benzène-1,3-diol (résorcinol)	2,20 g
3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle)	2,60 g
Acide paratoluènesulfonique (APTS)	0,18 g
Éthanol à 70 % en volume	100 mL

Mode opératoire  
(distribué aux étudiants)

Note : Les réactifs sont flaconnés, pour éviter la perte de temps lors de l'attente aux balances, conformément aux règles adoptées aux épreuves internationales.

- Préparer un bain-marie d'eau tiède dans un bécher de 250 mL, dont la température doit être au voisinage de 60-70 °C. Ajuster un thermomètre.
- Dans un erlenmeyer de 50 mL, introduire un barreau aimanté, puis, quantitativement :
  - 2,20 g de 1,3-diphénol (résorcinol), quantité pré-pesée,
  - 2,60 g de 3-oxobutanoate d'éthyle (acétylacétate d'éthyle), quantité pré-pesée,
  - 0,18 g d'APTS, quantité pré-pesée.
- Bien mélanger avec une baguette de verre.

- Placer l'erenmeyer dans le bain-marie et, pendant une durée de 10 minutes, y maintenir, sous agitation magnétique, une température voisine de 60 °C. Observer l'évolution de l'aspect du contenu de l'erenmeyer.

Note : Le milieu devient liquide, homogène.

- Une fois la réaction achevée, refroidir la plaque chauffante avec le bécher de 250 mL rempli de glace. Laisser refroidir à l'air libre l'erenmeyer contenant le mélange réactionnel.

- Sous agitation magnétique, y ajouter progressivement 15 mL d'eau distillée. Un solide cristallise. Refroidir pour achever la cristallisation.

Note : la cristallisation peut être difficile. En général, il suffit de gratter les parois avec une baguette de verre pour amorcer la formation des cristaux (il se forme des micro-aspérités sur la paroi du récipient, qui jouent le rôle de germes de cristallisation). S'il se forme une pâte, la triturer avec une baguette de verre dans l'erenmeyer, pour essayer de faire apparaître les cristaux. En cas de difficulté, appeler un examinateur.

- Sous pression réduite, collecter le solide dans un entonnoir buchner garni d'un filtre rond (ou un entonnoir en verre fritté). Essorer les cristaux à l'aide d'un tapon.

- Rincer le solide à l'aide de 3 x 5 mL d'eau froide. Essorer les cristaux.

- Recueillir les cristaux dans une boîte de Pétri préalablement tarée. Présenter les cristaux à un examinateur. Mesurer leur masse.

- Mesurer la température de fusion des cristaux bruts ( $\theta_{\text{fus}} = 185-186^\circ\text{C}$  [6]).

- Recristalliser le produit dans un mélange éthanol-eau (proportion d'éthanol : 70 % en volume) (une très faible quantité de solvant doit être utilisée).

- Collecter les cristaux purifiés. Les recueillir dans le pilulier taré. Mesurer leur masse et leur température de fusion. Les présenter à un examinateur.

Compte rendu (texte fourni  
aux étudiants, réponse typique)

Note : le formatage du compte rendu respecte la présentation adoptée aux épreuves internationales.

1) Consigner les observations relatives à l'évolution de l'aspect du contenu de l'erenmeyer pendant la formation de **A**.  
*Le milieu devient homogène, liquide, jaune.*

2) Indiquer :

- la masse de cristaux bruts obtenus :

3,4 g

- la température de fusion des cristaux bruts :

175 °C

- la couleur des cristaux bruts :

jaune

- la masse de cristaux obtenus après recristallisation :

2,0 g

- la température de fusion des cristaux recristallisés :

185-186 °C

3) Description de la couleur et de l'aspect des cristaux du produit recristallisé :

3.1) Couleur : votre produit est plutôt (cocher la case correspondante) :

- |                  |                                     |
|------------------|-------------------------------------|
| jaune            | <input type="checkbox"/>            |
| brun             | <input type="checkbox"/>            |
| gris             | <input type="checkbox"/>            |
| incolore (blanc) | <input checked="" type="checkbox"/> |

3.2) Aspect : votre produit recristallisé a-t-il plutôt la forme (cocher la case correspondante) :

- d'aiguilles   
 d'une poudre   
 d'amas irréguliers   
 de prismes   
 de flocons   
 d'une huile

4) Compléter le tableau suivant :

	quantité mesurée	masse molaire $M/g \cdot mol^{-1}$	quantité (mmol)
3-oxobutanoate d'éthyle	2,60 g	130	20,0
Benzène-1,3-diol	2,20 g	110	20,0
APTS	0,18 g	173	1
Produit <b>A</b> recristallisé	2,0 g	176	11,3

5) Déterminer la valeur du rendement de la préparation.

$$\rho = n(\text{produit})/n(\text{réactif limitant}) = 0,56$$

6) Quel(s) rôle(s) joue l'APTS ?

Activation électrophile du groupe carbonyle, activation du groupe hydroxyle dans la déshydratation de l'alcool, catalyseur de la transestérification.

7) En examinant les liaisons créées lors de la synthèse de **A**, indiquer le type de réactions qui ont conduit à la formation de **A**.

Substitution électrophile aromatique, élimination d'eau et transestérification.

Le mécanisme proposé est représenté figure 5.

## Compléments

La manipulation ne pose aucun problème particulier. La cristallisation n'est que rarement difficile à amorcer. Le rendement en produit brut est bon, celui en produit recristallisé un peu moindre. On atteint plus de 50 %, compte tenu de la difficulté d'ajuster le volume de solvant de recristallisation (il faut utiliser un réfrigérant à air). Les auteurs de la publication annoncent 98 % de rendement...

Une chromatographie sur couche mince (plaque de silice avec indicateur de fluorescence, éluant : heptane/acétate d'éthyle 1/1 en fractions volumiques) donne les résultats suivants (révélation sous UV ou avec l'acide phosphomolybdique) :

coumarine :  $R_f = 0,28$       benzène-1,3-diol :  $R_f = 0,40$

## Spectroscopie

### Résonance magnétique nucléaire

Le spectre de RMN  $^1H$  de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine, enregistré à une fréquence de 400 MHz en solution dans

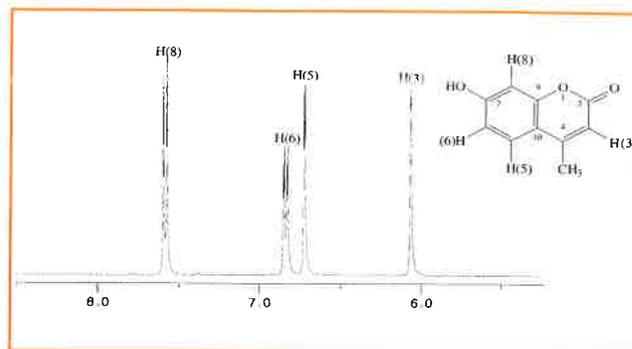


Figure 1 - Partie du spectre de RMN  $^1H$  de **A**.

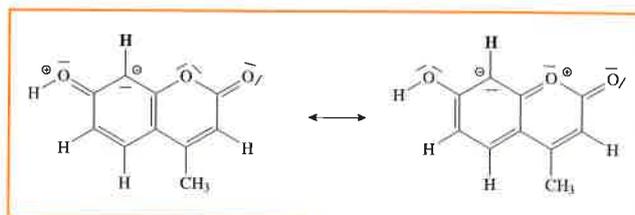


Figure 2 - Blindage en position 8.

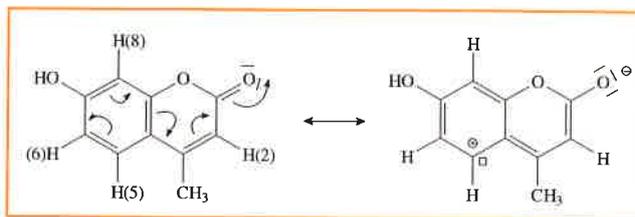


Figure 3 - Déblindage en position 5.

l'hexadeutéroacétone (référence acétone), est présenté dans le tableau 1.

La partie intéressante (région des noyaux d'hydrogène portés par les cycles) du spectre de RMN est présentée figure 1.

Les attributions sont aisées, à l'aide de la multiplicité des signaux, sachant que les valeurs des constantes  $^3J$  (couplage « ortho ») sont plus grandes que celles des constantes  $^4J$  (couplage « méta »). Les constantes  $^5J$  (couplage « para ») ont des valeurs négligeables et ne sont en général pas observables.

Le noyau H(3) donne par conséquent un singulet, le noyau H(5) un doublet, comme le noyau H(8). Enfin le noyau H(6) donne un doublet de doublets.

Il est possible de compléter l'étude par une discussion sur les valeurs relatives des déplacements chimiques, en discutant du blindage et du déblindage des divers noyaux, compte tenu des effets électroniques exercés par les différents groupes : le groupe OH (tout comme l'atome d'oxygène intracyclique) est donneur d'électrons et a donc tendance à blinder les noyaux en positions 6 et 8, ce dont rendent compte des formules mésomères (figure 2), alors que les noyaux en position 3 et 5 subissent un effet attracteur de la part du groupe carbonyle en position 1 (figure 3) et, par conséquent, sont fortement déblindés.

Tableau 1 – Spectre de résonance magnétique nucléaire  $^1H$  de **A**.

$\delta/ppm$	intégration	allure du signal	constantes de couplage	attribution
9,50	1 H	singulet très large		H phénolique
7,59	1 H	doublet	$^3J_{5,6} = 8,6 \text{ Hz}$	H(5)
6,84	1 H	doublet de doublets	$^3J_{5,6} = 8,6 \text{ Hz} ; ^3J_{6,8} = 2,3 \text{ Hz}$	H(6)
6,72	1 H	doublet	$^3J_{6,8} = 2,3 \text{ Hz}$	H(8)
6,06	1 H	singulet		H(3)
2,41	3 H	singulet		-CH <sub>3</sub>

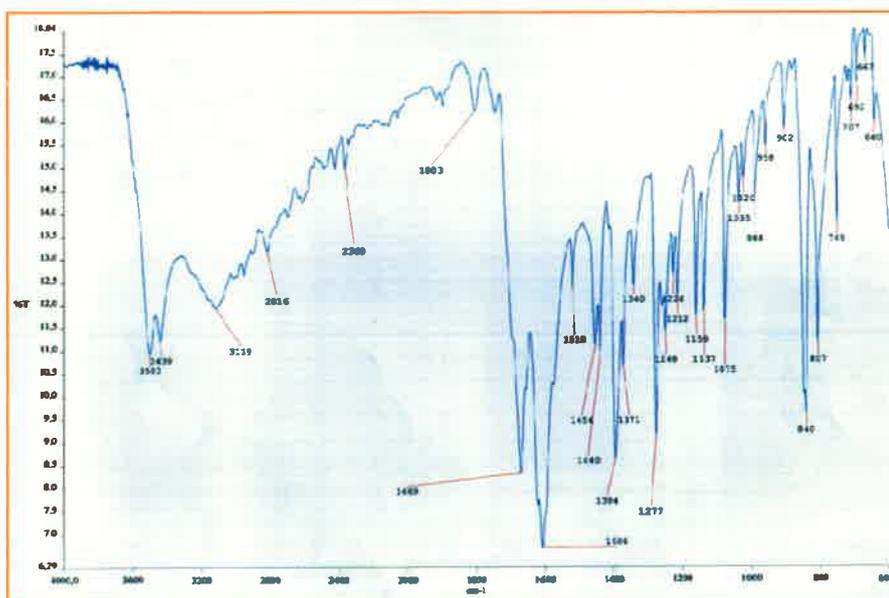


Figure 4 - Spectre IR de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine.

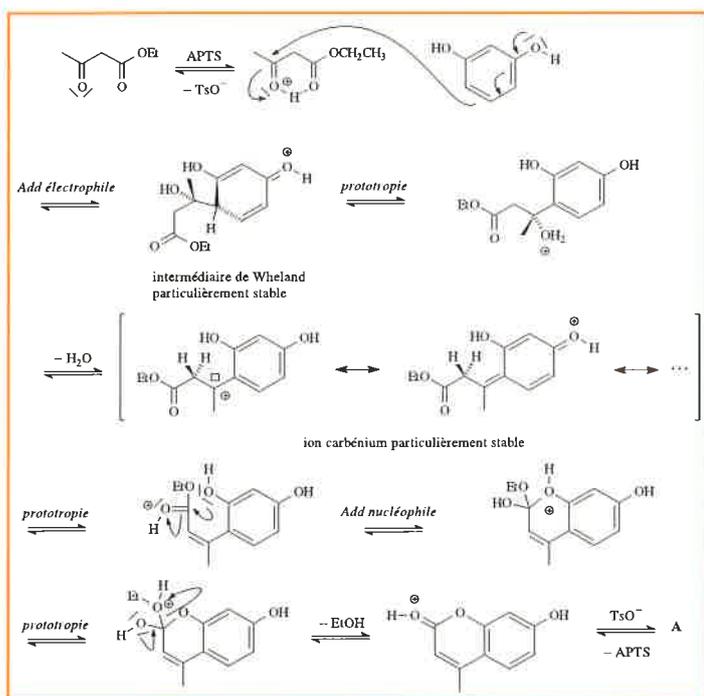


Figure 5 - Mécanisme possible pour la réaction de Pechmann.

### Infra-rouge

Le spectre est présenté figure 4.

On y retrouve les bandes caractéristiques de l'élongation :  
des liaisons O - H vers  $3\,500\text{ cm}^{-1}$ ,  
de la liaison C = O vers  $1\,670\text{ cm}^{-1}$ .

### Mécanisme de la réaction

Le mécanisme représenté figure 5 peut être proposé, sachant que l'ordre des réactions peut être différent. Lorsqu'un atome de carbone asymétrique est présent, une seule configuration est représentée, sachant que les deux configurations sont présentes et que le caractère asymétrique disparaît dans une étape ultérieure.

Seuls les intermédiaires « utiles » ont été représentés. Tous les équilibres chimiques de transfert de protons sont établis dans le milieu, ce qui est traduit par le mot « prototropie ». La formation de A, produit thermodynamiquement stable (à électrons délocalisés sur un grand volume) issu d'une cyclisation, déplace tous les équilibres.

### Conclusion

La synthèse de la 7-hydroxy-4-méthylcoumarine permet, sur l'exemple un peu complexe de la réaction de Pechmann, de mettre en œuvre les techniques classiques de chimie organique : filtration sous pression réduite, recristallisation. L'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire prolonge cette manipulation.

### Références

- [1] Abernethy J.L., The historical and current interest in coumarin, *J. Chem. Educ.*, **1969**, *46*, p. 561 et 856.
- [2] Sethna S., Phadke R., *Organic Reactions*, R. Adams, Ed. Wiley, New York, 1953, vol. VII, p. 1.
- [3] Sugino T., Tanaka K., *Chemistry Letters*, **2001**, p. 110.
- [4] Holden M.S.; Crouch R.D., The Pechmann Reaction, *J. Chem. Educ.*, **1998**, *75*, p. 631.
- [5] Eastes R.-E., Lalande J., Lavergne D., Serani A., *L'Actualité Chimique*, **2000**, *7-8*, p. 36.
- [6] John E.V.O., Israelstam S.S., *J. Org. Chem.*, **1961**, *26*, p. 240.



J. Lalande

### Julien Lalande

est professeur de chimie en classes préparatoires au lycée Saint-Louis, à Paris\*.

### Arnaud Parenty

est ingénieur ENSCM, doctorant à l'ICSN\*\*.



A. Parenty

\* 44 boulevard Saint-Michel, 75006 Paris.  
E-mail : jlalande@nordnet.fr

\*\* Équipe J.-M. Campagne, ICSN CNRS,  
avenue de la terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette.  
E-mail : Arnaud.Parenty@icsn.cnrs-gif.fr



Visitez le site des Olympiades Internationales de chimie !

[www.olympiades-de-chimie.org](http://www.olympiades-de-chimie.org)

# Étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température et de la salinité

## Introduction expérimentale du coefficient d'activité et de la relation de Van't Hoff

Stéphane Mathé et Jean-Noël Foussard

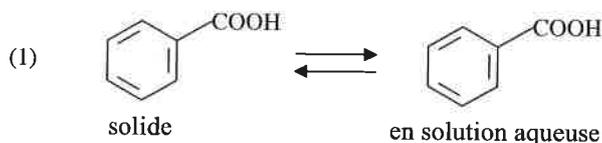
<b>Summary</b>	<b>Study of the solubility of the benzoic acid in water according to the temperature and salinity. Experimental introduction of the activity coefficient and the relation of Van't Hoff.</b> The solubility of the benzoic acid in water and in a salted solution is determined by acido-basic titration. The results, for several temperatures, allow to introduce the relation of Van't Hoff and the concept of activity coefficient.
<b>Mots-clés</b>	<b>Solubilité, acide benzoïque, recristallisation, coefficient d'activité, Van't Hoff.</b>
<b>Key-words</b>	<b>Solubility, benzoic acid, recrystallisation, activity coefficient, Van't Hoff.</b>

Cette manipulation est proposée aux étudiants de 1<sup>ère</sup> année de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Toulouse. Elle illustre une partie du cours de chimie des solutions aqueuses. L'objectif est d'étudier l'influence de la température et de la présence de sel sur la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. Pour cela, les étudiants préparent des solutions saturées en recristallisant l'acide benzoïque dans différentes conditions. Ces manipulations permettent aussi d'introduire expérimentalement la notion de coefficient d'activité ainsi que la relation de Van't Hoff. Les 4 premiers paragraphes correspondent aux documents fournis aux étudiants, les résultats expérimentaux sont présentés dans le 5<sup>e</sup> paragraphe et les réponses aux diverses questions sont données dans le 6<sup>e</sup>.

## Principe

### La solubilité dans l'eau pure

Le but de cette manipulation est de déterminer, à différentes températures, la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. Ces résultats permettent d'accéder à la constante de solubilité  $K_s(T)$  caractéristique de l'équilibre (1) étudié à différentes températures.



$$K_s(T) = \frac{(\text{PhCOOH})_{\text{aqueux}}}{(\text{PhCOOH})_{\text{solide}}}$$

En solution aqueuse, l'acide benzoïque est un acide faible ( $\text{p}K_a = 4,19$  à  $25^\circ\text{C}$ ), il est dosé par une solution de soude. L'équilibre étant établi, la concentration de la solution

surnaissante s'appelle la solubilité ( $s$ ). La solubilité représente, à une température donnée, la quantité de matière maximale d'acide benzoïque sous toutes ses formes que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant. Par définition :  $s = [\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}} + [\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}}$

### La constante de solubilité

La constante thermodynamique  $K_s(T)$  s'exprime en fonction des activités des composés et ne dépend, dans un solvant donné, que de la température.

- Pour un solide pur, l'activité est égale à l'unité, donc :

$$(\text{PhCOOH})_{\text{solide}} = 1 \text{ et } K_s(T) = (\text{PhCOOH})_{\text{aqueux}}$$

- Pour une solution idéale (faible concentration du soluté dans le solvant quasiment pur), l'activité est donnée par :

$$(\text{PhCOOH}) = \frac{[\text{PhCOOH}]}{C^\circ}$$

$C^\circ = 1 \text{ mol/L}$ , concentration de l'état de référence.

Ainsi, l'activité d'un soluté de comportement idéal s'exprime par le même chiffre que la concentration si celle-ci est en mol/L.

Si  $[\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}} = 0,002 \text{ mol/L}$ , alors  $(\text{PhCOOH})_{\text{aqueux}} = 0,002$ .

Dans ces conditions, on considère que l'acide benzoïque n'interagit qu'avec l'eau. Cette approximation est raisonnable si la concentration totale en soluté est faible [1].

A l'équilibre, la solution aqueuse d'acide benzoïque est saturée puisque l'acide benzoïque solide est présent. Dans les conditions de l'expérience :

$[\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}} \ll [\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}}$  (hypothèse que les étudiants devront vérifier),

donc  $K_s(T) = s$  (en exprimant  $s$  en mol/L).

Comme toute constante thermodynamique d'équilibre,  $K_s(T)$  ne dépend que de la température selon la relation de Van't

Hoff qui sera introduite dans le cours de thermodynamique :

$$\frac{d \ln K_s(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

avec  $T$  : température en Kelvin,  $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$ ,  
 $R$  : constante des gaz parfaits,  $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  
 et  $\Delta_r H^\circ$  : enthalpie standard de la réaction de dissolution ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), considérée constante pour un petit intervalle de température ;

En intégrant, on obtient :  $\ln K_s(T) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + C^{te}$

et dans notre cas :  $\ln(s) = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + C^{te}$

La relation de Van't Hoff est vérifiée expérimentalement en traçant  $\ln(s) = f(1/T)$  [2].

### La solubilité dans l'eau en présence de sel

Lorsqu'un soluté est présent en forte concentration, l'activité des espèces dissoutes diffère de leur concentration molaire volumique. Afin de vérifier expérimentalement cela, la solubilité de l'acide benzoïque sera déterminée, à la même température, dans de l'eau déminéralisée et dans de l'eau déminéralisée contenant du chlorure de sodium en forte concentration.

## Partie expérimentale

Chaque binôme préparera une solution aqueuse saturée en acide benzoïque à une température donnée. La solubilité sera déterminée par un dosage avec une solution de soude. Un ou deux binômes utiliseront une solution aqueuse de chlorure de sodium comme solvant au lieu de l'eau déminéralisée. Pour réaliser ces solutions saturées, il faut dissoudre à chaud une masse d'acide benzoïque excédentaire, puis laisser refroidir la solution dans un bécher à double enveloppe thermostaté par circulation d'eau, jusqu'à la température souhaitée.

- Peser 0,55 g d'acide benzoïque (0,4 g pour l'étude dans la solution aqueuse de chlorure de sodium).
- Placer l'acide benzoïque dans un erlenmeyer et ajouter 100 mL d'eau déminéralisée (ou 100 mL de solution de chlorure de sodium à 100 g/L).
- Chauffer au bain-marie afin de dissoudre l'acide benzoïque.
- Refroidir sous courant d'eau froide jusqu'à une température supérieure de 5 °C à la température souhaitée.
- Verser le contenu de l'erlenmeyer dans le bécher thermostaté, adapter le couvercle et la sonde thermométrique. Attendre que la température se stabilise (15 à 20 minutes).
- Arrêter l'agitation et laisser le solide se déposer. En prenant soin de ne pas aspirer de solide, prélever, avec l'ependorf muni du combitip de 25 mL [3] un volume de solution pour le dosage [4].
- Doser par la soude :
  - Microburette de 5 mL : la solution de soude fournie pour le dosage a une concentration voisine de 0,1 mol/L.
  - Erlenmeyer : solution d'acide benzoïque à doser (volume à choisir par l'élève), indicateur coloré (à choisir par l'élève).
- Le titre de la solution de soude pouvant évoluer au cours du temps à cause de la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique, il est nécessaire de déterminer exactement son titre avant de l'utiliser.

Dosage de la solution de soude (à effectuer pendant l'étape e) :

- Microburette de 5 mL : la solution de soude fournie pour le dosage a une concentration voisine de 0,1 mol/L.
- Erlenmeyer : solution d'acide chlorhydrique (0,0400 mol/L, volume à choisir par l'élève), indicateur coloré (à choisir par l'élève).

## Exploitation des résultats expérimentaux

- Calculer le titre de la soude et l'incertitude sur cette valeur.
- A la température de votre expérience, calculer la solubilité de l'acide benzoïque et l'erreur commise sur cette valeur. Exprimer le résultat en mol/L et en g/L.
- Relever les couples de valeurs ( $s$ ,  $t$  °C) des différents binômes. Tracer  $\ln(s) = f(1/T)$ .
- Comparer, à la même température, la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau pure et dans la solution aqueuse de chlorure de sodium. En déduire la valeur du coefficient d'activité de l'acide benzoïque dans la solution de chlorure de sodium pour les conditions considérées.
- Vérification de la faible dissociation de l'acide benzoïque : dans les conditions de votre expérience, calculer le pH de la solution saturée en acide benzoïque et déterminer le coefficient de dissociation de l'acide benzoïque (pour les expériences dans l'eau pure). Établir la relation  $s = f(K_s(T), \text{pH}, K_a)$ . La base conjuguée de l'acide benzoïque est très soluble dans l'eau.  $K_a$  variant très peu dans l'intervalle de température de la manipulation, sa valeur à 25 °C sera utilisée quelle que soit la température.
- Quelle quantité d'acide benzoïque est perdue lorsque l'on en recristallise 10 g dans l'eau pure ? La solubilité de l'acide benzoïque à 0 °C et à 100 °C sera déduite de la droite expérimentale.

## Questions de préparation [5]

Ces questions se rapportent au chapitre « Partie expérimentale ».

- Faut-il peser très précisément cette masse d'acide benzoïque ?
- Faut-il mesurer très précisément ce volume d'eau ?
- Le combitip est à la température ambiante qui peut être inférieure à la température de la solution prélevée. Que peut-il se passer ? Que faut-il faire dans ce cas ?
- L'erlenmeyer est à la température ambiante qui peut être inférieure à la température de la solution prélevée. Que peut-il se passer ? Que faut-il faire dans ce cas ? Quel indicateur coloré faut-il utiliser ?
- Quel volume d'acide chlorhydrique et quel indicateur coloré utiliserez-vous pour ce dosage ?

## Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux obtenus pour la solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température, dans l'eau pure ou dans une solution de chlorure de sodium, sont rassemblés dans le *tableau 1*.

## Exemples de calcul

Le matériel utilisé est choisi de manière à minimiser les quantités de produit utilisées (330 étudiants font cette

Tableau I - Solubilité de l'acide benzoïque en fonction de la température, dans l'eau pure ou dans une solution de chlorure de sodium.

Solvant	Température (°C)	s (mol/L)	s (g/L)
Eau pure	36,0	$3,94 \cdot 10^{-2}$	4,81
Eau pure	35,8	$3,94 \cdot 10^{-2}$	4,81
Eau pure	30,0	$3,22 \cdot 10^{-2}$	3,93
Eau pure	29,9	$3,19 \cdot 10^{-2}$	3,90
Eau pure	24,4	$2,67 \cdot 10^{-2}$	3,26
NaCl 192,54 g/L	36,0	$1,09 \cdot 10^{-2}$	1,33
NaCl 192,54 g/L	29,8	$8,48 \cdot 10^{-3}$	1,04
NaCl 192,54 g/L	24,7	$7,44 \cdot 10^{-3}$	0,91
NaCl 96,27 g/L	35,8	$2,09 \cdot 10^{-2}$	2,55
NaCl 96,27 g/L	29,8	$1,76 \cdot 10^{-2}$	2,15
NaCl 96,27 g/L	23,6	$1,39 \cdot 10^{-2}$	1,70
NaCl 5 g/L	22,9	$2,54 \cdot 10^{-2}$	3,10
NaCl 10 g/L	22,9	$2,42 \cdot 10^{-2}$	2,95
NaCl 20 g/L	22,9	$2,24 \cdot 10^{-2}$	2,74
NaCl 30 g/L	23,1	$2,16 \cdot 10^{-2}$	2,63
NaCl 40 g/L	23,1	$2,05 \cdot 10^{-2}$	2,50
NaCl 50 g/L	23,1	$1,87 \cdot 10^{-2}$	2,28

manipulation). Un volume de 100 mL de solution saturée est suffisant pour effectuer un essai préliminaire et deux dosages précis. Pour la même raison, nous utilisons des microburettes (burette de 2, 3, ou 5 mL à remplissage automatique).

### Titre de la soude

La soude est étalonnée par dosage avec une solution d'acide chlorhydrique ( $C_a = 0,0400$  mol/L et  $\Delta C_a/C_a = 0,2$  %). Le bleu de bromothymol est utilisé comme indicateur coloré. Le volume ( $V_a$ ) d'acide chlorhydrique prélevé est de 10 mL (pipette jaugée 2 traits,  $\Delta V_{a,lec} = \pm 0,01$  mL ;  $\Delta V_{a,sys} = \pm 0,012$  mL). Dans ces conditions, le volume équivalent ( $V_b$ ) est 4,00 mL (microburette de 5 mL,  $\Delta V_{b,lec} = \pm 0,01$  mL ;  $\Delta V_{b,sys} = \pm 0,01$  mL).

A l'équivalence :  $C_b = C_a V_a / V_b$

$$\text{avec } \frac{\Delta C_b}{C_b} = \frac{\Delta C_a}{C_a} + \frac{\Delta V_{a,lec}}{V_a} + \frac{\Delta V_{a,sys}}{V_a} + \frac{\Delta V_{b,lec}}{V_b} + \frac{\Delta V_{b,sys}}{V_b} [6],$$

$$\text{soit } \frac{\Delta C_b}{C_b} = 0,92 \%,$$

on obtient  $C_b = 0,100 \pm 0,001$  mol/L.

### Titre de la solution saturée en acide benzoïque

Exemple de l'expérience à 24,4 °C dans l'eau pure :

La phénolphtaléine est utilisée comme indicateur coloré. Le volume ( $V_{ep}$ ) de solution d'acide benzoïque prélevé est 10 mL (ependorff avec combitip de 25 mL [3],  $\Delta V_{ep}/V_{ep} = 0,3$  %). Dans ces conditions, le volume équivalent ( $V'_b$ ) est 2,67 mL (microburette de 5 mL,  $\Delta V'_{b,lec} = \pm 0,01$  mL ;  $\Delta V'_{b,sys} = \Delta V_{b,sys} = \pm 0,01$  mL).

A l'équivalence :  $s = C_b V'_b / V_{ep}$ ,

$$\text{soit } s = (C_a V_a / V_b) V'_b / V_{ep},$$

$$\text{avec } \frac{\Delta s}{s} = \frac{\Delta C_a}{C_a} + \frac{\Delta V_{a,lec}}{V_a} + \frac{\Delta V_{a,sys}}{V_a} + \frac{\Delta V_{ep}}{V_{ep}} + \frac{\Delta V_{b,lec}}{V_b} + \frac{\Delta V'_{b,lec}}{V'_b} + \Delta V_{b,sys} \left| \frac{1}{V'_b} - \frac{1}{V_b} \right|,$$

$$\text{soit } \frac{\Delta s}{s} = 1,5 \%,$$

on obtient  $s = 0,0267 \pm 0,0004$  mol/L.

### La recristallisation

On constate (tableau I) que dans l'eau pure comme dans l'eau salée, la solubilité augmente quand la température augmente. Cette variation de la solubilité avec la température est mise à profit pour purifier les produits : il s'agit de la recristallisation. Pour purifier de l'acide benzoïque impur par recristallisation, il faut le solubiliser dans un minimum d'eau en préparant une solution saturée à la température la plus élevée possible qui est la température d'ébullition de l'eau. Ensuite, cette solution est lentement refroidie ; la solubilité étant plus faible à basse température, il y a précipitation d'acide benzoïque pur. Les impuretés étant présentes en plus petites quantités, leur concentration reste inférieure à leur solubilité, elles restent donc en solution. Par filtration, on sépare le solide constitué d'acide benzoïque pur et la solution contenant les impuretés (ainsi qu'une petite quantité d'acide benzoïque).

En utilisant les résultats expérimentaux (figure 1, droite  $\ln(s) = f(1/T)$  pour l'eau pure), on obtient une solubilité de 0,0104 mol/L à 0 °C ( $s_0$ ) et 0,2223 mol/L à 100 °C ( $s_{100}$ ). Il recristallise donc  $s_{100} - s_0$  mol/L d'acide benzoïque, soit 0,212 mol/L. Le volume minimum d'eau à utiliser pour dissoudre à 100 °C une masse  $m$  d'acide benzoïque impur est :

$$V = \frac{m}{M_m s_{100}}$$

( $M_m$  : masse molaire de l'acide benzoïque, soit 122,12 g/mol).

La masse d'acide benzoïque  $m'$  qui reste en solution à 0 °C est  $m' = \frac{s_0 m}{s_{100}}$ .

En recristallisant 10 g d'acide benzoïque, on en perd donc 0,47 g.

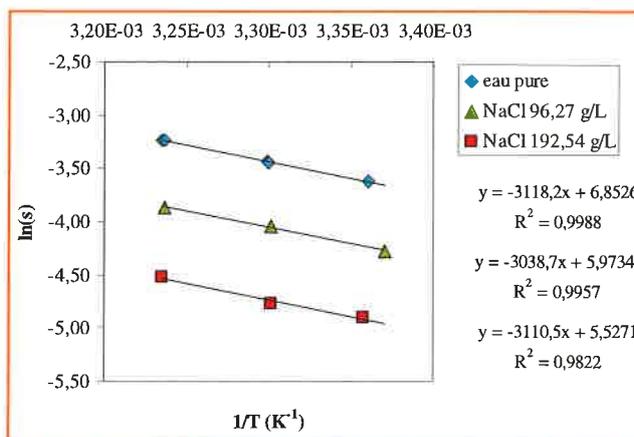


Figure 1 - Solubilité (s) de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température.

### Variation de la constante d'équilibre avec la température

Le pH de la solution saturée est :

$$\text{pH} = -\text{Log} \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4sK_a}}{2} \quad \text{si } \text{pH} < 6$$

Le coefficient de dissociation est :

$$\alpha = \frac{[\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}}}{s}, \quad \text{soit } \alpha = \frac{1}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{p}K_a}}$$

A 24,4 °C dans l'eau pure, on obtient  $\text{pH} = 2,9$  et  $\alpha = 4,8 \%$ .

Dans ces conditions,  $\frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}}}{[\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}}} = 20$

et l'hypothèse  $[\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}} \ll [\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}} = s$  est raisonnable.

La relation  $K_s(T) = s$  (en exprimant  $s$  en mol/L) est donc utilisable.

En traçant  $\ln(K_s(T))$  en fonction de  $1/T$ , on observe bien des droites (figure 1) ; la relation de Van't Hoff est donc vérifiée.

La pente permet de calculer une enthalpie standard de dissolution de 25,9 kJ/mol, ce qui est proche de la valeur obtenue dans la littérature (27,2 kJ/mol) [7].

On remarque que l'enthalpie de dissolution ne dépend pratiquement pas de la présence de sel dans la solution.

### Variation de la solubilité avec la présence de sel

Les résultats expérimentaux (tableau I) montrent qu'à température donnée, la solubilité diminue quand la concentration en sel (C) augmente. On observe une relation linéaire entre  $\ln(s)$  et C (figure 2).

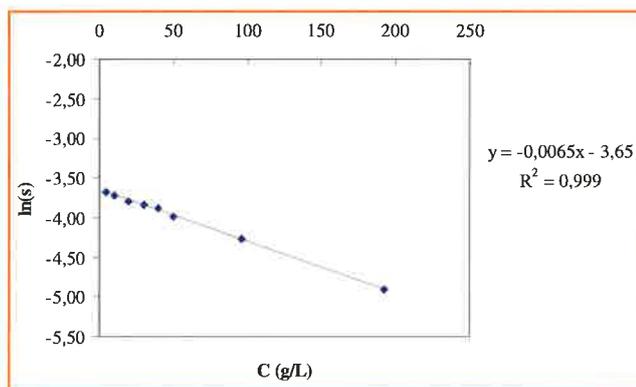


Figure 2 - Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau à 23 °C en fonction de la concentration en NaCl.

Cette diminution de la solubilité peut s'expliquer par une diminution de la solvatation de l'acide benzoïque en présence de sel. Ce phénomène est mis à profit dans la technique de relargage. Pour extraire plus facilement un composé organique présent dans une phase aqueuse, on sature celle-ci avec du sel avant de la laver avec le solvant d'extraction.

### Notion d'activité et calcul du coefficient d'activité

A la même température, si l'on compare la solubilité dans l'eau et dans une solution de chlorure de sodium, on obtient donc deux valeurs différentes. Dans les deux cas, l'eau est le solvant et il s'agit du même équilibre (1) ; on devrait donc

obtenir la même constante  $K_s(T)$ , c'est-à-dire la même solubilité. Cet écart entre les valeurs de  $K_s(T)$  montre que, dans la solution de chlorure de sodium, l'activité de l'acide benzoïque diffère de sa concentration molaire volumique. On doit donc écrire :

$$K_s(T) = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau}} \gamma_{\text{eau}}^{\text{PhCOOH}}}{C^\circ} = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau salée}} \gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}}}{C^\circ}$$

$C^\circ$  est la concentration de l'état de référence (1 mol/L),  $\gamma^{\text{PhCOOH}}$  est le coefficient d'activité de l'acide benzoïque dans la solution considérée.

$\gamma$  tend vers 1 quand la concentration de l'espèce tend vers zéro et que l'espèce est seule dans le solvant. Dans ces conditions, l'activité (grandeur sans dimension) s'exprime avec le même chiffre que la concentration si celle-ci est en mol/L. Le coefficient d'activité d'une espèce dépend de sa concentration dans le milieu, des autres espèces en solution, du solvant et de la température.

Dans notre cas :  $\gamma_{\text{eau}}^{\text{PhCOOH}} \rightarrow 1$  et  $\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}} \neq 1$ .

On calcule ainsi  $\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}} = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau}}}{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau salée}}}$ ,

soit  $\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}} = \frac{s_{\text{eau}}}{s_{\text{eau salée}}}$ .

Les résultats obtenus [8] en fonction de la concentration en sel et de la température sont rassemblés dans le tableau II. On constate que pour une concentration donnée en sel, la variation du coefficient d'activité en fonction de la température n'est pas significative dans l'intervalle 23,0-36,0 °C. On observe une relation linéaire entre  $\text{Log}(\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}})$  et C (figure 3).

Tableau II - Coefficient d'activité de l'acide benzoïque en fonction de la concentration en sel et de la température.

$\gamma_{\text{eau salée}}^{\text{PhCOOH}}$	à 23,0 °C	à 30,0 °C	à 36,0 °C
NaCl 5 g/L	1,00		
NaCl 10 g/L	1,05		
NaCl 20 g/L	1,13		
NaCl 30 g/L	1,17		
NaCl 40 g/L	1,23		
NaCl 50 g/L	1,36		
NaCl 96,27 g/L	1,84	1,85	1,86
NaCl 192,54 g/L	3,67	3,66	3,62

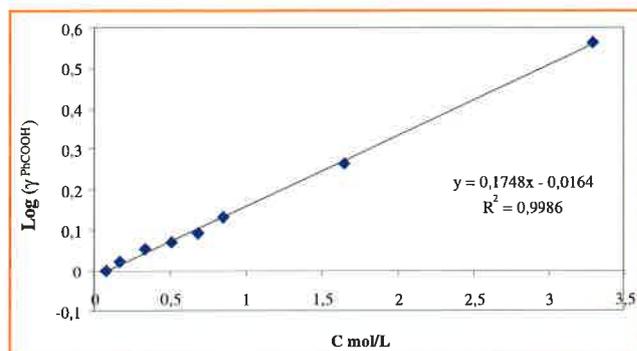


Figure 3 -  $\text{Log}(\gamma^{\text{PhCOOH}})$  à 23 °C en fonction de la concentration en NaCl.

## Notes et références

- [1] Les résultats expérimentaux (*tableau II*) montrent que l'acide benzoïque a un comportement quasi idéal ( $\gamma_{\text{eau sature}}^{\text{H}_2\text{O}} < 1,05$ ) quand la concentration en chlorure de sodium est inférieure à 0,17 mol/L.
- [2] Wilson J.M., Newcombe R.J., Denaro A.R., Rickett R.M.W., *Manipulations de chimie physique*, Gauthier-Villars Paris, 1964, p 37.
- [3] eppendorf et combitip : le combitip est une seringue en plastique fixée à un auxiliaire de pipetage appelée eppendorf (multipipette 4780 de marque eppendorf) qui déplace le piston d'un volume pré-réglé. Ce matériel permet de réaliser un prélèvement rapide (pas de cristallisation lors du pipetage) et précis (absence d'erreur de lecture, l'erreur relative donnée par le fabricant est égale à 0,3 %).
- [4] Le choix du volume prélevé est laissé à l'initiative de l'étudiant. On observe alors deux comportements : certains étudiants font un essai préliminaire avec un petit volume choisi arbitrairement, d'autres déduisent par le calcul le volume minimum correspondant à une dissolution totale de l'acide benzoïque mis en jeu.
- [5] Les étudiants doivent répondre à ces questions lorsqu'ils préparent le TP. Le numéro de la question correspond au numéro du paragraphe sur lequel elle porte.
- [6] Taylor J., *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques*, Dunod, Paris, 2000.
- [7] Perry and Chilton, *Chemical Engineer's Handbook*, 5<sup>th</sup> ed., Mc Graw-Hill, 1973, p 3.
- [8] L'étude de la variation du coefficient d'activité avec la concentration en sel n'est pas effectuée pendant ce TP.



S. Mathé

**Stéphane Mathé<sup>1</sup>**

est docteur es sciences et professeur agrégé au Département de génie des procédés industriels de l'INSA de Toulouse\*.



J.-N. Foussard

**Jean-Noël Foussard<sup>2</sup>**

est maître de conférence au Département de génie des procédés industriels de l'INSA de Toulouse\*.

\* Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex 4.  
<http://www.insa-tlse.fr/gpi/>

<sup>1</sup> Tél. : 05 61 55 97 69.

E-mail : [stephane.mathe@insa-tlse.fr](mailto:stephane.mathe@insa-tlse.fr)

<sup>2</sup> Tél. : 05 61 55 97 65.

E-mail : [jean-noel.foussard@insa-tlse.fr](mailto:jean-noel.foussard@insa-tlse.fr)



Une des quatre salles utilisées par les étudiants en première année à l'INSA de Toulouse pour les travaux pratiques de chimie.

# L'histoire de l'acétone à l'aube de la chimie organique

Jean-Dominique Bourzat

## Summary

### The history of acetone at the dawn of organic chemistry

Acetone was first prepared in 1610 by Jean Béguin by pyrolysis of lead acetate (Saturn's salt). After distillation he obtained a fragrant liquid easily flammable like ethanol and named it, burning spirit of Saturn. This spirit was used as solvent by Matte la Faveur in 1671 to extract active constituents of opium. At the beginning of the XIX<sup>e</sup> century, Chenevix studied the pyrolysis of various metallic acetates. Silver acetate gave only acetic acid and barium acetate only acetone. This burning spirit was called pyro-acetic spirit by Chevenix. Finally the name acetone was proposed by Bussy in 1833 and retained. Acetone, present in small quantities in human blood and urines is the first natural product prepared starting from the mineral pool.

## Mots-clés

Sel de Saturne, esprit ardent de Saturne, esprit pyro-acétique, acétone.

## Key-words

Saturn's salt, burning spirit of Saturn, pyro-acetic spirit, acetone.

Cet article s'inspire d'une communication donnée par Mel Gorman à l'occasion de la 138<sup>e</sup> Réunion Nationale de l'American Chemical Society, tenue en septembre 1960 à New York, et publiée dans la revue d'histoire de la chimie *Chymia* en 1962 [1].

Parmi les idées reçues par tout chimiste au cours de ses études, celle qui est certainement la plus ancrée en sa mémoire est la naissance de la chimie organique liée à la synthèse de l'urée en 1828 par Wöhler [2]. Personne ne songerait à remettre en cause cette date qui marque le début de l'essor prodigieux de la chimie organique. Ce caractère quasi mythique de la naissance de la chimie organique n'est cependant pas à l'abri de remarques. Pour celui qui s'intéresse à l'histoire des sciences, il existe une chimie organique avant Wöhler, considéré de façon quasi unanime comme le fondateur de cette discipline.

Au début du XVII<sup>e</sup> siècle, rompant avec l'alchimie et son hermétisme, paraissent pour la première fois des ouvrages qui font le point des connaissances et décrivent de façon claire et précise les préparations d'origine minérale de la *iatrochimie* (ancien terme pour définir la chimie appliquée à la médecine) introduites par Paracelse au XVI<sup>e</sup> siècle, et destinées à combattre les maladies.

L'un de ces premiers livres est publié par Jean Béguin [3] en 1610 sous le titre *Tyrocinium Chymicum e naturæ fonte et manali experientia depromptum Autore eo*. Cet ouvrage publié en latin, langue quasi officielle de la communication à cette époque, est traduit en français par Jean-Lucas de Roy et publié en 1624 sous le titre *Les Elemens de Chymie de M. Jean Begvin, Aumosnier du Roy, reveuz, notez, expliquez et augmentez par I.L.D.R.B.J.C.E.M.* [4].

Dans cet ouvrage, Jean Béguin décrit la préparation du sel de Saturne (acétate de plomb), et sa pyrolyse en esprit ardent de Saturne (acétone). Cet esprit ardent de Saturne est l'un des premiers composés organiques à avoir été synthétisé, et non extrait de végétaux ou d'animaux. L'éther diéthylique ayant été préparé quelques années auparavant par le frère Basile Valentin [5], ou les personnes qui ont utilisé son nom, par distillation d'un mélange d'huile de vitriol (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et d'esprit de vin (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Nous reproduisons ci-dessous, à partir de la 3<sup>e</sup> édition de 1624 de Jean-Lucas de Roy [4], le texte intégral de cette préparation de l'esprit ardent de Saturne. Pour rendre la lecture plus aisée, l'orthographe actuelle a été substituée à celle du XVII<sup>e</sup> siècle, mais la syntaxe a été scrupuleusement conservée.

## Esprit ardent de Saturne

(p. 130) : « Prends la chaux de Saturne ou le minium, et verse dessus du vinaigre distillé<sup>a)</sup>, ou pour le moins le flegme d'icelui, puis le digère par l'espace d'un jour naturel, le remuant souvent, de peur qu'il ne se coagule au fond. Après verse par inclination le dissolvant, et en remets un autre sur le minium, continuant ainsi jusqu'à ce que tu ais tiré tout le sel, et à sel doux, lors filtre tous les menstrues, et en fais évaporer les deux parts, puis mets le reste en lieu froid, où se formeront des cristaux que sépareras, et dissoudras en nouveau vinaigre, puis filtreras, distillant, et coaguleras comme devant, tant de fois qu'ils soient suffisamment empreint du sel armoniac du vinaigre, comme de leur propre ferment. Cela fait laisse-les demeurer l'espace d'un mois en digestion à telle chaleur du bain que perpétuellement ils se résolvent comme en liqueur d'huile, puis le distille par la cornue dans le sable, observant les degrés du feu, et adaptant un grand récipient, que tu luteras très bien avec la retorte (synonyme de cornue), autrement tout le laboratoire se remplira d'une si grande et si suave odeur, que je crois fermement qu'elle surpasse de beaucoup les odeurs de tous les végétaux odoriférants mis ensemble.

La distillation faite, et le tout étant refroidi, tu trouveras la tête morte très noire, et de nulle valeur, et de la liqueur sortie tu sépareras l'huile jaune surnageant, d'avec celui qui est au fond rouge comme sang. Puis ayant séparé de l'avec l'eau ardente par répétées distillations, tu garderas l'esprit de Saturne très odoriférant<sup>b)</sup>, comme un baume très précieux, duquel tu te pourras servir en diverses maladies tant internes qu'externes ».

**Notes de l'auteur dans la marge :**

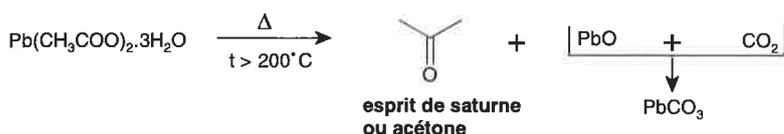
a) « Pour trois livres de minium, mets quatre livres de vinaigre distillé, qu'il passe de quatre doigts ».

b) « Étant exposé à l'air il conçoit flamme ».

Jean Béguin donne dans un autre chapitre de son livre (p. 308) des indications pour séparer l'esprit du flegme dans la rectification de l'esprit ardent de Saturne.

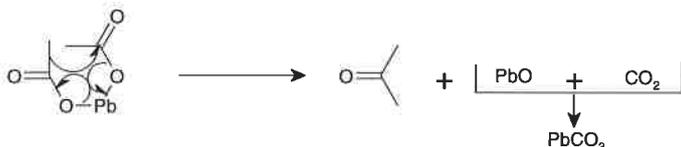
« On distille aussi le sel de saturne par la retorte de verre au sable, après une longue digestion au bain Marie, et à feu lent le flegme sort le premier, et après le feu étant augmenté l'esprit et l'huile suivent. Les vaisseaux étant refroidis on en ôte la liqueur, et on la rectifie ou derechef par la retorte, ou par l'alambic aux cendres, ou par la vapeur du bain. L'esprit sort le premier goutte à goutte avec des petites veines obliques. Le flegme suit après avec des petites veines droites, et par cette marque il faut juger de la séparation de ces deux choses. L'huile vient la dernière ».

L'équation de cette réaction de décomposition thermique peut s'écrire de façon formelle :



Cette réaction est citée comme une des méthodes de préparation des cétones dans le traité de chimie organique de H. Beyer et W. Walter (p. 208) [6].

D'autres acétates, tels que l'acétate de calcium ou l'acétate de baryum, conduisent par pyrolyse à la formation d'acétone. On peut penser que cette réaction procède par une fragmentation homolytique concertée.



Cette préparation de l'esprit de Saturne se retrouve un peu plus tard au XVII<sup>e</sup> siècle dans l'ouvrage de Sébastien Matte La Faveur [7] publié en 1671 sous le titre *Pratique de Chymie, divisée en quatre parties* [8].

**Esprit ardent de Saturne**

(p. 114) : « Prenez trois ou quatre livres de sel de Saturne empreint de bon esprit de vinaigre ; mettez ce sel dans une cornue lutée assez grande, en sorte que la matière n'en occupe que les deux tiers. Placez-la dans le bain sec, adaptez-y un grand récipient, et lutez exactement les jointures, donnez le feu par degré, le flegme monte le premier, l'esprit suit après, et sur la fin on remplit le bain de charbon pour donner au feu la dernière violence, afin que l'huile puisse distiller.

Il faut séparer l'huile d'avec l'esprit par l'entonnoir, et l'esprit d'avec le flegme par la rectification. L'esprit dans la rectification monte le premier et brûle comme l'eau-de-vie, néanmoins le goût en est bien différent.

Il s'en fait un somnifère fort agréable, comme on verra dans la préparation du Laudanum ».

Matte La Faveur se sert de cet esprit ardent de Saturne comme solvant d'extraction du principe actif de l'opium, mais il se contente seulement de distiller l'extrait acétonique et de recueillir le distillat qui ne doit contenir que très peu d'alcaloïdes.

**Somnifère**

(p. 302) : « Prenez deux onces d'opium desséché avec la fleur de soufre comme nous avons dit dans la préparation du Laudanum, réduisez-le en poudre, et mettez-le dans un matras. Versez par dessus six onces d'esprit ardent de Saturne. Fermez le matras avec un vaisseau de rencontre, lutez exactement les jointures, placez le matras au bain de cendres, faites le feu de digestion pendant deux ou trois jours, (il faut avoir soin d'agiter le matras deux ou trois fois le jour). La digestion étant faite, retirez le matras, coulez chaudement au travers d'un linge et exprimez fortement, puis mettez cette liqueur dans une cucurbite de verre, couvrez-la de la chape, lutez les jointures, placez la cucurbite au fourneau de cendres, adaptez un petit récipient au bec de la chape pour recevoir la liqueur qui distillera, lutez les jointures ; faites le feu petit en sorte que l'on souffre aisément la main sur la chape, continuez-le ainsi jusqu'à la dernière goutte. Laissez refroidir la cucurbite, cohobez quatre ou cinq fois, prenant garde que le bas de la cucurbite ne soit cassé, ce qui arrive assez souvent. Conservez cette liqueur dans une fiole bien bouchée et vous aurez un somnifère fort bénin ».

On voit donc qu'au XVII<sup>e</sup> siècle, l'acétone est un composé bien connu et utilisé comme solvant d'extraction des principes actifs des plantes.

Par la suite, la préparation de cet esprit inflammable fut mentionnée par de nombreux chimistes. Parmi les plus célèbres, on peut citer Nicolas Lémery qui décrit dans son *Cours de Chymie*, dont la première édition fut publiée en 1675, cette préparation de l'esprit ardent de Saturne par distillation du sel de Saturne [9]. Il conclut sa description par la phrase : « Vous aurez l'esprit de Saturne qui sera inflammable comme de l'eau-de-vie et d'un goût acerbe ».



Distillatio (1570), Jan van der Straet (1523-1605).

Le critère gustatif était alors un facteur important d'identification des produits !

En 1768, le Marquis de Courtanvaux, dans un mémoire présenté à l'Académie Royale des Sciences [10], décrit la préparation de cet esprit inflammable par distillation fractionnée de verdet, ou acétate basique de cuivre ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Les six premières fractions qu'il obtient correspondent à un mélange d'acide acétique et d'eau qui s'enrichit en acide acétique au fur et à mesure de la distillation, et ne sont pas inflammables. La dernière fraction est vraisemblablement un mélange d'acide acétique et d'acétone majoritaire en acide acétique et facilement inflammable. A la grande surprise de Courtanvaux, cette fraction se prend en masse si l'on abaisse la température en dessous de  $10^\circ$  Réaumur. Il était en fait le premier à obtenir de l'acide acétique, ou vinaigre radical, suffisamment pur pour qu'il cristallise par refroidissement, indiquant par là une faible concentration en acétone.

On peut remarquer que Lémery, lorsqu'il décrit la distillation de cristaux de Vénus (acétate cuivrique), ne fait mention que de l'obtention d'une liqueur acide.

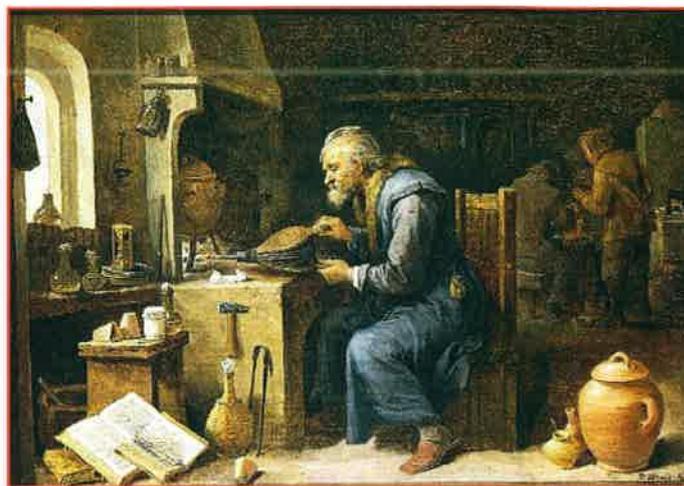
En 1807, les frères Desrone décrivent la même réaction que ci-dessus [11], à partir du verdet, et traitent la fraction la plus riche en acétone par de la potasse caustique pour neutraliser l'acide acétique résiduaire. Après décantation et distillation, ils obtiennent un liquide incolore plus léger que l'alcool, miscible en toutes proportions avec l'eau. « *Il brûle avec une flamme d'abord bleue, et ensuite blanche jaunâtre* ». Les Desrone rangent cette liqueur dans la classe des éthers qui à l'époque était confondue avec celle des esters. Ils la nomment éther pyro-acétique, ou oléo-acétique. Quant à sa formation, ils concluent par la phrase : « *Il est donc certain que cette liqueur éthérée est un produit de la décomposition d'une partie du sel soumis à l'action du calorique* ».

Un peu plus tard, en 1809, M. Chenevix publie un mémoire [12] dans lequel il étudie la distillation d'une série de neuf acétates métalliques : argent, nickel, cuivre, plomb, fer, zinc, manganèse, calcium et baryum. L'acétate d'argent ne donne pas d'acétone mais uniquement de l'acide acétique : « *L'acide acétique le plus pur, et le plus concentré que j'ai vu, est celui que j'ai tiré de l'acétate d'argent par la distillation* ». Les acétates de nickel, de cuivre et de fer donnent surtout de l'acide acétique et un peu d'acétone. Ceux de plomb, de zinc, de manganèse et de calcium donnent de façon très majoritaire de l'acétone. Quant à l'acétate de baryum, il donne uniquement de l'acétone.

Chenevix appelle cet esprit inflammable, esprit pyro-acétique, et signale que les acétates qui en donnent le plus produisent aussi une huile brune et puante. Il donne pour cet esprit un point d'ébullition de  $59^\circ\text{C}$ , mais n'arrive pas à le classer du point de vue chimique : « *L'esprit pyro-acétique à des propriétés qui le distinguent de l'alcool, des éthers, des huiles volatiles ; et d'autres qui lui sont communes avec ces substances. Il ne peut être rapporté absolument à aucune d'elles, mais il tient en quelque sorte à toutes* ».

Enfin, dans un mémoire présenté en 1832, Justus von Liebig [13] identifiera de façon définitive l'acétone, par distillation de l'acétate de plomb et purification de la fraction la plus riche en acétone par rectification répétée en présence à chaque fois d'un égal volume d'eau pour enlever l'huile empyreumatique. Le distillat final étant séché sur du chlorure de calcium en morceaux.

Il obtient ainsi un liquide incolore distillant à  $55,6^\circ\text{C}$  sous la pression ambiante et présentant une densité, à  $18^\circ\text{C}$ , de



L'alchimiste, David Teniers le Jeune (1611-1670).

0,79, qu'il nomme toujours, esprit pyro-acétique. L'analyse centésimale étant en parfait accord avec la théorie le conduit à proposer la formule brute  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

Jean-Baptiste Dumas, par distillation de l'acétate de calcium, arrivera aux mêmes résultats, qu'il publiera dans une note [14] remise aux « *Annales de Chimie et de Physique* » en même temps que le mémoire de Liebig.

La dénomination « acétone », ne sera proposée qu'en 1833 par Bussy [15].

G. Chancel [16] a été le premier à reconnaître l'analogie qui existe entre les cétones et les aldéhydes en montrant que ces deux classes de composés étaient au même degré d'oxydation, mais à un degré inférieur à celui des acides.

La préparation et l'identification de l'acétone étant ainsi établies, on peut se demander si l'acétone est une substance naturelle au même titre que l'urée.

Dans l'organisme humain, l'acétone est produite par le métabolisme hépatique de certains aminoacides tels que la phénylalanine, la tyrosine, la leucine ou l'isoleucine. L'acide acétoacétique, produit terminal de ce métabolisme est décarboxylé en acétone par un processus non enzymatique [17]. En pratique médicale, on dose « *les corps cétoniques* » qui sont un mélange d'acide acétoacétique, d'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique et d'acétone. L'acétonémie, ou taux de ces corps cétoniques dans le sang, doit être normalement inférieure à  $0,85\text{ mmol/L}$  ( $49\text{ mg/L}$ ), et l'acétonurie, ou taux urinaire, inférieure à  $2\text{ mmol/24 h}$  ( $116\text{ mg/24 h}$ ) chez le sujet sain [18]. Une hypocétonémie est toujours pathologique et évoque des troubles du métabolisme des sucres, pouvant entraîner un coma « *acido-cétosique* » chez les personnes diabétiques.

Même si l'acétone est présente en faible quantité dans le sang et les urines, comparée à l'urée, produit du métabolisme des protéines qui est éliminée dans les urines à raison de  $300$  à  $550\text{ mmol/24 h}$  ( $18$  à  $33\text{ g/24 h}$ ) [19], force est de constater que l'acétone est bien un produit naturel au sens strict du terme.

Cependant, il est difficile de remettre en cause la naissance de la chimie organique avec la synthèse de l'urée par Wöhler en 1828, car l'acétone n'a été formellement identifiée qu'en 1832 par Liebig et Dumas, et qu'à cette date, on ignorait complètement le métabolisme hépatique des aminoacides et la présence de l'acétone dans le sang et les urines ; par contre, l'urée était en 1828 un composé facilement extrait de l'urine, vu sa concentration relativement élevée.

## Références

- [1] Gorman M., The history of acetone, 1600-1850, *Chymia*, **1962**, 8, p. 97.  
 [2] Wöhler F., *Pogg. Ann.*, **1828**, 12, p. 253.  
 [3] Béguin Jean (1550-1620) : chimiste français, protégé par De la Rivière, médecin de Henri IV.  
 [4] Béguin J., *Les Elemens de Chymie de M. Jean Begvin, Aumosnier du Roy, reveuz, notez, expliquez et augmentez par I.L.D.R.B.IC.E.M*, 3<sup>e</sup> éd., Lyon, P. et C. Rigaud, **1624**. Reproduction en fac-similé, éditions du Cosmogone, Lyon, **1997**.  
 [5] Basile Valentin : célèbre alchimiste du Moyen-Age dont l'existence même est controversée. Pour certains, ce serait un moine bénédictin d'Erfurt en Allemagne, né à la fin du XIV<sup>e</sup> siècle ; pour d'autres, plus vraisemblablement, un pseudonyme pris par un ou plusieurs alchimistes allemands dans les dernières années du XVI<sup>e</sup> siècle.  
 [6] Beyer H., Walter W., *Organic Chemistry*, Albion Publishing Ltd, Chichester, West Sussex, Engl., **1997**, p. 208.  
 [7] Matte La Faveur Sébastien (1621-1714) : chimiste français né et mort à Montpellier. Protégé par Antoine d'Aquin, premier médecin de Louis XIV, il fut nommé démonstrateur de chimie à la Faculté de Médecine de Montpellier en 1670, puis peu après, en 1675, chargé du même enseignement à l'Université de Paris.  
 [8] Matte La Faveur S., *Pratique de Chymie, divisée en quatre parties*, Montpellier, D. Pech, **1671**.  
 [9] Lémery N., *Cours de Chymie, contenant la manière de faire les opérations qui sont en usage dans la médecine, par une méthode facile, avec des raisonnements sur chaque opération*. Treize éditions de 1675 à 1756, la dernière de 1756 est intitulée *Nouvelle édition, revue, corrigée et augmentée d'un grand nombre de notes par M. Baron*, Paris, J.-T. Herissant, **1756**.  
 [10] Courtauvoux F.C., Marquis de, *Mémoires de Mathématiques et de Physique présentés à l'Académie Royale des Sciences par divers savans, et lûs dans ses assemblées*, **1768**, 5, p. 72.  
 [11] Derosne Frères, *Annales de Chimie*, **1807**, 63, p. 267.  
 [12] Chenevix M., *Annales de Chimie*, **1809**, 69, p. 5.  
 [13] Liebig J., *Annales de Chimie et de Physique*, **1832**, 49, p. 146.  
 [14] Dumas J., *Annales de Chimie et de Physique*, **1832**, 49, p. 208.  
 [15] Bussy A.A., *Annales de Chimie et de Physique*, **1833**, 53, p. 408.  
 [16] Chancel G., *C. R. Acad. Sci.*, **1845**, 20, p. 1585.  
 [17] Kamoun P., *Encyclopædia Universalis*, Paris, édition électronique : DVD version 6, **2001**.  
 [18] Carole E., <http://www.e-sante.fr/francais/article.asp?idarticle=1617&idrubrique=58>  
 [19] Schmitt F., <http://bioch.ap-hop-paris.fr/analyses/Bioforma/Fonctions%20renales.htm>

**Jean-Dominique Bourzat\***

est ex-chercheur associé en chimie pharmaceutique chez Aventis (Vitry-sur-Seine), en pré-retraite.

\* 36 boulevard de la Libération, 94300 Vincennes.  
E-mail : jean-do.bourzat@wanadoo.fr

Avril-Mai 2003

Quoi de neuf en  
Chimie organique ?

NUMÉRO SPÉCIAL

## L'EFB

### Fédération Européenne de Biotechnologie

La Fédération Européenne de Biotechnologie (European Federation of Biotechnology : EFB) a été créée en 1978 à Interlaken par des scientifiques européens pour promouvoir la coopération entre les différentes sociétés savantes et techniques nationales, avec pour objectif de développer les biotechnologies comme un domaine interdisciplinaire de recherche et de favoriser les développements industriels.

#### Organisation de l'EFB

L'EFB comprend plusieurs sections et « task groups » qui recouvrent un très large éventail de domaines des biotechnologies.

Chaque section recouvre un domaine particulier des biotechnologies alors que les « task groups » abordent des thèmes plus larges et interdisciplinaires.

Les sections sont ouvertes à tous les membres de l'EFB alors que la participation aux « task groups » se fait sur invitation.

#### Liste des sections à ce jour

- Applied biocatalysis,
- Microbial physiology,
- Biodiversity,
- Agribiotechnology,
- Pharma medical biotechnology (associates),
- Biochemical engineering science,
- Applied functional genomics,
- Environmental biotechnology.

#### Liste des « task groups » interdisciplinaires déjà mis en place

- Public perception on biotechnology,
- International relations (TGIR), centré actuellement sur le développement des relations avec la Chine,
- Education,
- Innovation,
- Safety in biotechnology.

L'inscription à la Fédération permet de participer aux travaux des sections. Cette inscription est gratuite pour les membres individuels et payante pour les sociétés savantes et industrielles selon un barème (voir le site de la Fédération).

#### Missions de l'EFB

L'EFB agit pour la promotion de l'utilisation des ressources naturelles renouvelables dans les science et les technologies en supportant les sciences fondamentales aussi bien que les applications technologiques.

Elle œuvre aussi pour améliorer la perception du public, l'éducation, et pour faciliter les échanges d'idées et de personnes entre différents laboratoires européens.

#### Objectifs

- Promouvoir la coopération scientifique entre les sociétés savantes, instituts et membres individuels universitaires ou industriels pour l'avancement des biotechnologies comme domaine interdisciplinaire ;
- Fournir une plate-forme européenne de participation pour coordonner les activités de recherche en Europe des différents membres, sociétés, instituts, sociétés industrielles et individus... ;
- Maintenir le contact avec la Commission européenne et l'informer sur des sujets prioritaires et stratégiques ;
- Publier des mises au point sur des questions spécifiques (R & D).

#### Apport de la Fédération aux adhérents

- Aide à la préparation de colloques, publications... ;
- Possibilité de participer aux travaux des sections et « task groups » ;
- Accès aux fichiers et informations de la Fédération, **pour les sociétés savantes et industrielles**,
- Permet de participer à la rédaction de documents de synthèse au niveau européen ;
- A travers les nouvelles activités développées par l'EFB, donne la possibilité de participer à des actions de coopération dans le domaine des biotechnologies entre l'Europe et d'autres régions comme la Chine, le Sud-Est asiatique, l'Amérique du Sud : une action est actuellement menée en collaboration avec le Chinese National Center for Biotechnology Development dans le cadre d'une association l'EFBIC (European Focus on Biotechnology in China).

#### Rôle de la France

Malgré la qualité de la recherche biotechnologique en France, la représentation au niveau européen reste faible. Il serait souhaitable que les scientifiques français s'impliquent d'une façon plus active dans les travaux de la Fédération Européenne de Biotechnologie (EFB).

La France est représentée au bureau par le Comité Biotech (Société de Chimie Industrielle) dont le président est Jean Buendia.

#### Contact



Jean Buendia.  
E-mail : [pascale.bridou@wanadoo.fr](mailto:pascale.bridou@wanadoo.fr)

Site de l'EFB : [www.efbweb.org](http://www.efbweb.org)

## Formation par apprentissage

### Ayez le déclic, pensez [www.decllic-chimie.com](http://www.decllic-chimie.com)

Le site [www.decllic-chimie.com](http://www.decllic-chimie.com) invite les internautes à découvrir l'univers de la chimie et ses multiples métiers à travers une présentation des filières d'enseignement et de formation mises à leur disposition, quel que soit leur niveau d'étude.

Plus qu'une simple présentation en ligne, ce site, destiné prioritairement aux 16-25 ans à la recherche d'une formation par alternance, se singularise par son caractère innovant. Dans l'allure générale tout d'abord, puisque c'est cela qui saute aux yeux, sitôt passée la courte animation d'entrée sur le site. De petits sons futuristes ponctuent une animation tendance « nouvelles technologies », voici *decllic-chimie* qui dévoile son sobre graphisme. Innovation sur le fond ensuite, puisque l'« approche métier » classique a été reléguée au

second plan. Ici comme ailleurs, les vedettes sont les produits. Vous les connaissez et vos enfants, vos neveux les adorent : ces produits se nomment MP3, roller en ligne, lunettes de soleil, basket ou gel coiffant...

« *La chimie est présente à tous les niveaux dans notre univers quotidien* » précise Christine Rocrelle, chef de projet. Voilà le postulat de départ. Et de poursuivre : « *Il convenait de montrer simplement en quoi ces produits de consommation, qu'utilise couramment le public ciblé (adolescents, adulescents), existent aujourd'hui grâce à la chimie* ».

La curiosité est aiguïlée tout au long d'un parcours plus ou moins balisé. L'internaute a le loisir d'aller à l'information en 2 ou 3 clics ou de surfer plus lentement et découvrir ainsi ce qu'il ne connaît pas encore, un secteur industriel, des métiers et peut-être même le sien. Par l'apprentissage, il se formera en entreprise tout en suivant les cours d'un centre de formation (CFA), afin de préparer un titre ou un diplôme reconnu.



Normandie (CFA Robert Schuman), en PACA (CFA Épure Méditerranée, CFA René Villeneuve), en Picardie (CFA SIFOR Oise) et en Rhône-Alpes (CFAIFAIP, CFA Interfora).

**Formation chimie par apprentissage : pensez [www.decllic-chimie.com](http://www.decllic-chimie.com), c'est pour les moins de 25 ans, la garantie de mieux connaître un métier et de multiplier leurs chances de trouver rapidement un emploi.**

### Dépôt en ligne de brevets nationaux et européens

Depuis le 15 janvier 2003, le dépôt des brevets nationaux et européens par voie électronique en France est désormais possible sur le site de l'INPI. Cette procédure devrait être étendue aux brevets internationaux (PCT) dès le mois d'avril.

L'INPI assure que le logiciel choisi permet un dépôt très simple tout en garantissant la sécurité des échanges. De plus, toute personne optant pour cette forme de dépôt n'aura pas à acquitter la taxe de dépôt.

• [www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

### Projet de loi sur la prévention des risques technologiques ou naturels et réparation des dommages

Après examen par le Conseil d'État, le projet de loi relatif à la prévention des risques technologiques et naturels et à la réparation des dommages a été présenté par Mme Bachelot au Conseil des ministres du 3 janvier 2003.

La version présentée est assez similaire à celle que nous connaissions (datée du 29 novembre 2002), le Conseil d'État ayant essentiellement apporté des modifications de forme et ayant quelque peu précisé les dispositions financières du PPRT.

Ce projet a été débattu au Sénat en février. Il est disponible sur le site du Ministère de l'Écologie et du Développement durable ([www.environnement.gouv.fr](http://www.environnement.gouv.fr)).

L'UIC ne manquera pas de poursuivre ses interventions afin de parvenir à un texte aussi équilibré que possible entre amélioration de la prévention des risques et maintien de l'exploitabilité des industries chimiques françaises.

### Changement climatique : vers l'adoption de la directive sur les échanges de crédits d'émissions

La proposition de directive sur les échanges de crédits d'émissions (directive E.T. pour « Emission Trading ») a subi une épreuve critique en décembre, et avec elle la crédibilité du programme de l'Union européenne contre le changement climatique. En effet, en cas de désaccord persistant du Conseil environnement, le délai pour une mise en œuvre de la directive E.T. en 2005 ne semblait pas pouvoir être tenu.

Finalement, les efforts de la présidence danoise pour rapprocher les points de vue assez tranchés de plusieurs états membres ont permis un accord à l'unanimité à la réunion du Conseil du 11 décembre 2002. Cet accord permet maintenant d'envisager une adoption au 3<sup>e</sup> trimestre 2003, après le vote en deuxième lecture du Parlement européen et probablement une procédure de conciliation.

Il s'agit d'une décision importante dans le cadre du programme contre le changement climatique, mais aussi de l'introduction d'un instrument nouveau dans le contexte européen de gestion des émissions industrielles : l'échange de crédits d'émissions.

Parmi les aspects restant à débattre entre Conseil et Parlement européen figure l'extension du champ d'application à la chimie et à l'aluminium. Le Parlement européen a voté un amendement répondant à la demande de l'UIC, visant à introduire la chimie et l'aluminium, ainsi que les six gaz du protocole de Kyoto, dès 2005. Pour la chimie, la position commune du Conseil ne retient en 2005 que les seules émissions de CO<sub>2</sub> des installations de combustion de plus de 20 MW et renvoie à 2008 l'éventualité d'une extension de la directive à l'ensemble de la chimie et aux six gaz.

### Révision de la politique européenne des substances chimiques : lancement par l'UIC d'une étude d'impact

Les propositions « réglementaires » de la Commission européenne concernant la future politique européenne des substances chimiques sont attendues dans les prochains mois. Elles devraient reprendre, en les explicitant de manière détaillée, les propositions contenues dans le « Livre blanc » publié en février 2001.

De manière à évaluer la nature et l'importance de l'impact de cette future politique européenne, l'UIC a décidé de confier au cabinet Mercer la réalisation d'une étude dont les résultats seront présentés en mars.

Cette étude, lancée le 2 janvier 2003, associe le ministère de l'Écologie et du Développement durable, le ministère de l'Industrie, l'UIC et vraisemblablement d'autres fédérations industrielles.

Portant sur l'ensemble de l'économie française, elle concerne les impacts économiques et sociaux et essaiera d'apporter un éclairage sur les impacts environnementaux et sanitaires.

### Rectificatif

La journée consacrée à la *Maîtrise des risques industriels*, annoncée dans le numéro de février p. 56, aura lieu le **jeudi 3 avril**, à la Maison de la Chimie.



#### Index des annonceurs

EurJIC

II<sup>e</sup> de couv.

Chemistry - a European Journal

IV<sup>e</sup> de couv.

### Une source femtoseconde d'électrons relativistes

Une source ultra-brève d'électrons relativistes a été obtenue par interaction d'une impulsion laser femtoseconde très énergétique, centrée à 820 nm (durée à mi-hauteur :  $30 \cdot 10^{-15}$  s, puissance :  $10^{14}$  W) avec un jet supersonique d'hélium. Le champ électrique très intense régnant au niveau d'un plasma permet de piéger les électrons et de les accélérer jusqu'à des énergies de 200 MeV.

Mise au point au Laboratoire d'Optique appliquée (École polytechnique - ENS Techniques avancées), en collaboration avec des chercheurs du CEA Bruyères-le-Chatel, du CENGB Bordeaux et de l'Imperial College, cette source femtoseconde d'électrons relativistes est beaucoup plus compacte que les accélérateurs de particules. Avec une charge totale de 5 nC et une synchronisation parfaite avec le laser, elle ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine de la physique, notamment pour l'étude de la matière.

En chimie physique, les paquets d'électrons relativistes subpicosecondes pourraient être combinés à des impulsions lasers femtosecondes pour aborder en temps réel les mécanismes élémentaires de réactions radicalaires.

Yann Gauduel

• V. Malka et al., *Science*, 2002, 298, p. 1596.

### Les bienfaits du polyacrylamide

Des polymères hydrosolubles à base d'acrylamide et de haute masse molaire sont largement utilisés aux États-Unis par les agriculteurs pour maintenir les sols en place et lutter ainsi contre l'érosion. Ces polymères possèdent des groupements fonctionnels chargés négativement qui leur permettent aussi de retenir l'azote et le phosphore provenant des excréments animaux qui polluent les cours d'eau. Des études récentes de l'US Department of Agriculture (USDA) ont montré qu'ils ont aussi des effets intéressants pour réduire la population de certains micro-organismes dans les canaux et les effluents aqueux des exploitations agricoles.

L'USDA cherche maintenant à produire ces polymères à partir de résidus végétaux ou de déchets de l'industrie alimentaire.

• Source : *The Alchemist*, The Chemweb Magazine, 2 sept. 2002.  
<http://www.chemweb.com/alchem/articles/1029339656465.html>

### Polyhydroxyester à partir de boues de traitement des eaux

Les boues produites par les traitements biologiques des eaux posent un problème en ce qui concerne leur rejet. L'utilisation comme bio-engrais ou pour l'amélioration des sols commence à être limitée, voir interdite dans certains pays. L'incinération est aussi envisagée, mais c'est une solution coûteuse.

La société suédoise Anox propose d'utiliser ces boues pour produire des polyhydroxyesters. On sait que des bactéries produisent ces polyesters qui sont pour elles un moyen de stocker de l'énergie. Des procédés de production de ce polymère existent en utilisant des cultures pures de bactéries.

Anox semble avoir développé un procédé d'obtention d'une flore bactérienne complexe produite à l'aide des produits de traitement biologique de l'eau.

Un tel procédé de production de PHA (polyhydroxyalcanoate) doit contribuer à abaisser le coût de ces polymères dont les propriétés mécaniques sont intéressantes et qui sont, bien entendu, parfaitement biodégradables.

• [www.anox.se](http://www.anox.se)  
Source : *Nordicum*, Scandinavian Business Magazine, 2002, 1, p. 35.

### De nouveaux polymères thermochromes

Ces polymères sont le résultat des travaux de chimistes de l'université de Rhode Island aux États-Unis qui ont développé des matériaux polymères changeant de couleur à différentes températures, passant par exemple du rouge au jaune à 82 °C, température à laquelle une personne peut se brûler par contact. L'un des problèmes était la stabilité de ces

polymères lorsqu'ils sont soumis de façon répétée à de hautes températures. Cela a été résolu en les intégrant dans d'autres matériaux plastiques plus stables.

Cette avancée est importante pour la conservation des aliments car ce serait le seul système thermosensible ayant été approuvé par la FDA. On envisage ainsi des emballages intelligents, pour le lait par exemple. Mais ces polymères pouvant être ajoutés à une très grande variété de produits, incluant les matières plastiques, les peintures, les encres et le caoutchouc, bien d'autres applications sont envisageables telles que la signalisation sur les routes ou dans les véhicules pour prévenir les usagers de situation de danger. Le projet est d'ailleurs en partie financé par le Centre de Transport de l'université qui s'intéresse à ce type d'applications.

L'équipe travaille actuellement à des systèmes fonctionnant à basse température et à la mise au point de polymères pouvant donner plusieurs couleurs en fonction de la température. La dispersion uniforme des polymères dans diverses matrices est aussi l'un de ses soucis.

• Source : *EurekaAlert*, 5 août 2002  
[www.eurekaalert.org/pub\\_releases/2002-08/uori-hsm080502.php](http://www.eurekaalert.org/pub_releases/2002-08/uori-hsm080502.php)  
Contact : Todd McLeish (tmcleish@uri.edu)

### Des verres autonettoyants

Le CEA travaille à Grenoble sur un projet visant à greffer sur des surfaces de verre des « microcils » de polymère pour maintenir à distance les salissures et favoriser leur entraînement par les gouttes d'eau. Les brevets dont dispose le CEA pour greffer des polymères sur le verre sont mis en œuvre pour cette application particulière dont les applications potentielles sont énormes : pare-brise sans essuie-glace, verrières et ailes d'avion exempts de dispositif de dégivrage, vitrages sans entretien, panneaux routiers urbains... Des partenaires sont recherchés pour espérer déboucher d'ici trois ans.

• *CEA Technologies*, n° 62, sept-oct. 2002.  
<http://www.cea-technologies.com>  
Contact : Franck Rouppert, DTEN-CEA/Grenoble. Tél. : 04 38 78 33 45. [franck.rouppert@cea.fr](mailto:franck.rouppert@cea.fr)

### Accélération des recherches pour le développement des dendrimères aux États-Unis

Une allocation de recherche de 3,5 millions de \$ a été accordée par le gouvernement à Dendritech Nanotechnologies Ltd, une unité de la Central Michigan University pour le développement des dendrimères. Elle doit être utilisée pour l'achat d'équipement pour des recherches dans les domaines des applications militaires et de la santé (nouveaux traitements contre le cancer, l'hépatite et le sida).

- Source : *The Alchemist*, The Chemweb Magazine, 10 déc. 2002.  
<http://www.chemweb.com/alchem/articles/1039430545689.html>

### Des polymères sensibles à la lumière pour réguler l'action d'enzymes

Une équipe de l'université de Washington et de la société Genecor International a préparé deux polymères sensibles à la lumière. L'un d'eux est hydrophile dans le visible, il a alors une conformation expansée du fait de la formation de liaisons avec les molécules d'eau. Si on l'expose à une radiation UV, il devient hydrophobe, relâche son eau et se contracte sous forme de pelote. Le deuxième polymère se comporte de façon inverse.

L'un ou l'autre de ces deux polymères ont été fixés à proximité des sites actifs de l'endoglucanase, une enzyme qui participe à la dégradation de la cellulose. On a ainsi réalisé de véritables commutateurs qui commandent l'activité ou la non activité de l'enzyme. En effet, les sites actifs qui permettent à l'enzyme de s'accrocher à la cellulose sont bloqués lorsque le polymère est contracté ; par contre, lorsque le polymère est expansé, il peut s'éloigner du site actif et l'enzyme devient active. Selon le polymère fixé, on a une réponse positive ou négative de l'enzyme à la lumière.

Les auteurs envisagent des applications en microfluidique pour la réalisation de dispositifs sur le concept « lab-on-chip », ou en médecine pour des traitements thérapeutiques dans lesquels on véhicule une enzyme qui

ne doit être activée que lorsqu'elle a atteint sa cible. Cette activation pourrait être envisagée via une fibre optique.

- Source : *EurekAlert*, 8/12/2002.  
Référence : Photoresponsive polymer-enzyme switches, T. Shimoboji, P. Stayton et al., *Proc. Natl. Acad. Sci., États-Unis*, 99 (26), 16592-16596, 24/12/02.  
Contacts :  
Rob Harrill (rharrill@u.washington.edu),  
P.S. Stayton (stayton@u.washington.edu).

### A propos des polymères fluorés

*Chemical and Engineering News* (80 (39), September 30, 2002, p. 15) consacre un article au renouveau des élastomères fluorés, attractifs comme on le sait parce qu'ils résistent dans des environnements acides, basiques, huiles ou solvants, et cela dans un large intervalle de températures (de - 30 à + 250 °C).

La production en 2000 était de 40 000 t partagées entre DuPont-Dow (41 %), Dynéon (32 %), Ausimont (18 %), Daikin (7 %), et Asahi Glass (2 %).

Ces élastomères sont obtenus par copolymérisation de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène ou par terpolymérisation des deux monomères précédents et du tétrafluoroéthylène. Ces élastomères sont réticulés après mise en forme, soit avec des biphénols, soit par des peroxydes. Le taux de croissance des produits réticulés par le biphénol serait selon DuPont inférieur au taux de croissance moyen de 8 %, alors que le taux de croissance des autres produits est plus rapide (de l'ordre de 7 à 10 %/an). Une demande apparaît pour des élastomères présentant des propriétés barrières améliorées pour le contrôle des composés organiques volatils dans la manipulation des combustibles liquides, en particulier pour l'industrie automobile. La réduction des émissions dans les usines chimiques est aussi très incitatif pour le marché des ces élastomères. La demande pour l'espacement des vidanges des huiles moteurs incite les formulateurs à augmenter la teneur des huiles en additifs aminés plus agressifs vis-à-vis des joints, ce qui crée aussi un besoin de nouveaux fluorélastomères.

La tendance qui est prise en considération pour l'évolution de ces

polymères est la nécessité d'une mise en œuvre simplifiée en ce qui concerne la réticulation, en conservant bien entendu les propriétés chimiques et thermiques de ces matériaux. DuPont Dow en Europe, et Ausimont aux États-Unis développent de nouvelles lignes de produits dans cette perspective. En France, la société Daikin implantera une nouvelle unité à Pierre-Bénite.

### La FDA autorise l'utilisation du bleu de Prusse contre d'éventuelles « sales bombes »

A très faibles doses, le césium et le thallium sont utilisés pour certains diagnostics et dans différents traitements médicaux. En revanche, ces produits représentent également d'éventuels constituants de « sales bombes » radioactives utilisables par des terroristes. Le Reacts (Radiation Emergency Assistance Center/ Training Site) d'Oak Ridge (Tennessee), qui appartient au Département de l'Énergie (DoE), dispose aujourd'hui du seul stock aux États-Unis de bleu de Prusse, connu plus particulièrement sous cette appellation dans le secteur textile. Le Reacts expédie le bleu de Prusse sous forme de cachets dans le monde entier, là où survient un accident lié à une centrale nucléaire ou à une autre source radioactive, par exemple lors d'une fuite de césium 137 dans une clinique où sont traités des malades du cancer. Le bleu de Prusse agit en se liant au césium et au thallium à l'intérieur de l'intestin, ce qui empêche ces deux éléments chimiques d'être absorbés par l'organisme.

Il n'existe actuellement aucun traitement pour lutter contre une irradiation si ce n'est l'iode de potassium. Cependant, celui-ci ne protège que contre l'iode radioactif, élément chimique affectant la thyroïde. Par conséquent, la Food and Drug Administration (FDA) vient de donner son feu vert à Reacts et à l'industrie chimique et pharmaceutique pour lancer une production du bleu de Prusse à une échelle beaucoup plus importante.

- *WSJ*, 31/01/03, FDA says « Prussian blue » could thwart « dirty bomb »  
<http://online.wsj.com/article/0,,SB1044055931976525704,00.html?mod=health%5Fhome%5Fstories>

## Henri B. Kagan, premier lauréat du prix Ryoji Noyori

Ce nouveau prix, décerné par la Société de Chimie Organique de Synthèse du Japon (SSOCJ) et sponsorisé par Takasago International Corp., a été créé pour commémorer l'attribution du prix Nobel 2001 au professeur Ryoji Noyori et le 60<sup>e</sup> anniversaire de la SSOCJ.

Il est attribué en reconnaissance et pour encourager des contributions majeures à la recherche en synthèse asymétrique.

Henri B. Kagan, professeur émérite de l'université Paris-Sud, a été un précurseur dans ce domaine. Il a présenté nombre des premiers exemples de synthèse organique : celle mettant en jeu la lumière polarisée circulaire, la diphosphine nommée DIOP, un ligand chiral bidenté et un catalyseur chiral « homogène » sur support.

**Appel à candidatures pour le prix 2003** (date limite d'envoi : **1<sup>er</sup> mai 2003**). Les formulaires de soumission sont accessibles sur le site de la SSOCJ.

• <http://www.soc.nii.ac.jp/ssocj/>



Photo : ICMMO

Le projet a démarré le 1<sup>er</sup> janvier 2002 et se déroulera sur trois ans. Le dépôt et la consultation des données par le web seront effectifs début mars 2003.

La base de données sera tout d'abord alimentée par les collections spectrales dont disposent d'ores et déjà de nombreux organismes. Ensuite, les données spectroscopiques seront soumises pour leur enregistrement dans la base de données, parallèlement ou indépendamment de l'envoi d'un manuscrit à un éditeur, mais selon le même principe de soumission à un comité de lecture. Le développement de la base de données nécessite qu'elle soit régulièrement mise à jour et requiert donc le soutien des auteurs ou des éditeurs scientifiques. Un partenariat étroit avec les éditeurs permettra en outre de garantir la qualité des données archivées. Le projet est d'ailleurs déjà soutenu par des éditeurs de renom : Elsevier, Wiley, Springer, RSC, etc.

EuroSpec est un projet à but non lucratif. L'enregistrement des spectres dans la base de données sera assorti d'un droit d'utilisation non exclusive et à durée illimitée de ces données selon les modalités de la réglementation internationale ICSU tandis que celui qui dépose des données conservera les droits de propriété. Afin que l'accès aux données perdure au-delà de la durée de vie du projet européen lui-même, les droits d'utilisation qui leur sont attachés se verront transférés au terme du projet à une organisation elle aussi à but non lucratif. L'enjeu d'un tel projet dépasse de loin des considérations d'ordre technique. Il s'agit à terme de faire changer les mentalités au sein du monde de la recherche : apprendre à centraliser des savoirs dispersés dans le but de les partager. Bien que financé par l'Europe, ce projet intéresse l'ensemble de la communauté scientifique internationale, éditeurs, auteurs ou laboratoires, qui a déjà compris l'intérêt qu'elle avait à collaborer.

La soumission des données dans EuroSpec permet tout d'abord de participer au mouvement général de regroupement des données spectroscopiques et des données chimiques associées, afin de rendre celles-ci accessibles à l'ensemble de la communauté scientifique. Plus concrètement, la mise en commun des données :

- favorisera les échanges de connaissance et autorisera des débats à un niveau international ;
- évitera les doublons en termes de manipulations (et le gaspillage financier qui en résulte) ;
- réduira les retards pris en raison

## Recherche et développement

### La Fondation Alfred Kastler



Créée en 1993 par l'Académie des sciences, la Fondation Alfred Kastler se consacre à l'accueil et au suivi des chercheurs invités en France (quels que soient leur nationalité, leur discipline, leur statut, leur site de recherche ou leur mode de financement). Elle offre également son assistance gratuite aux hôtes de ces chercheurs.

Depuis peu, elle dispose de moyens significatifs accrus et est devenue en 2002 une composante de la Cité internationale universitaire de Paris (CIUP), fondation nationale reconnue d'utilité publique. La Fondation est principalement financée par l'État et les collectivités territoriales alsaciennes ; son siège est à Strasbourg et ses activités s'étendent à toute la France.

*Alfred Kastler (1902-1984), physicien français, reçut le prix Nobel en 1966 pour la découverte et le développement de méthodes optiques pour l'étude des résonances hertziennes dans les atomes. Il était également un humaniste et un pacifiste et créa notamment l'Association d'aide aux scientifiques réfugiés.*

- Fondation nationale Alfred Kastler, 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg Cedex 02.  
Tél. : 03 88 10 73 29. Fax : 03 88 10 73 30.  
E-mail : [fondation@kastler.u-strasbg.fr](mailto:fondation@kastler.u-strasbg.fr)  
<http://www.cnrs.fr/fnak>

### Prix Phytopharma 2003

#### Appel à candidatures

Le Groupe Français des Pesticides remettra le prix Phytopharma 2003 récompensant la meilleure thèse soutenue en 2002 dans une université française, dans une des disciplines concernées par les pesticides lors du Colloque Défense des cultures (voir page 59).

- Candidatures à adresser avec 2 exemplaires de la thèse et 7 copies d'un résumé de moins de 4 pages, avant le 4 avril 2003, à C.M. Coste, Institut de Phytopharmacie, avenue de Villeneuve, 66100 Perpignan. Tél. : 04 68 66 22 58.  
E-mail : [coste@univ-perp.fr](mailto:coste@univ-perp.fr)

### Une base de données spectroscopiques internationale



EuroSpec est un projet européen qui a pour objectif d'élaborer une base de données internationale permettant d'archiver et surtout de disséminer les spectres chimiques déjà connus et les informations chimiques qui leur sont associées. EuroSpec regroupe des partenaires publics et privés reconnus par la communauté scientifique, opérant à tous les niveaux de la chaîne, depuis la production et le traitement des données jusqu'aux utilisateurs finaux, émanant de cinq pays de la Communauté européenne : Allemagne, Portugal, Pays-Bas, Grande-Bretagne et France.

d'un accès laborieux aux données existantes.

Enfin, d'autres avantages peuvent découler directement du dépôt des données :

- les coordonnées du scientifique, de son laboratoire ou de sa société, peuvent être associées aux données stockées dans la base : la base de données peut ainsi servir de « vitrine publicitaire » ;

- depuis les données stockées, un lien sera créé permettant d'accéder aux références de l'article publié correspondant, faisant ainsi connaître les scientifiques par leurs publications ;

- enfin, donner des spectres gracieusement, c'est aussi en récupérer gracieusement.

L'alimentation de la base de données se fera via le web. Contrairement aux revues scientifiques, on alimentera la base de données avec les spectres et les données brutes associées au spectre. EuroSpec accepte tout type de données spectroscopiques : infrarouge, RMN, spectroscopie de masse, Raman, fluorescence, UV/visible, rayons X, absorption atomique, etc. EuroSpec peut supporter n'importe quel format de fichier.

Les utilisateurs enregistrés, qui auront déjà déposé des données dans la base, pourront à tout instant mettre à jour les données qu'ils ont déposées ou même rajouter de nouvelles données, et pourront aussi consulter les autres données archivées.

Les partenaires EuroSpec pour la France sont Douglas N. Rutledge, responsable scientifique, Nathalie Estéphan, chargée de mission et Isabelle Otto, assistante.

• Laboratoire de chimie analytique, Institut National Agronomique (INA PG), 16 rue Claude-Bernard, 75231 Paris Cedex 05.  
Tél. : 01 44 08 16 48/16 60. Fax : 01 44 08 16 53.  
www.eurospec.org

## Industrie

### TotalFinaElf repense sa chimie

Thierry Desmarests, PDG de TotalFinaElf, a confirmé le 20 février dernier la poursuite du « programme de restructuration et de gestion du portefeuille » de l'activité chimique du groupe. Lors de la conférence de presse annuelle, il a formulé le souhait de mettre en place un programme actif de désinvestissement dans ce secteur, à hauteur de 500 millions d'euros par an.

En raison du contexte peu porteur, il semble que certaines activités doivent

être consolidées, d'autres supprimées. Les cessations d'activités de la branche chimie vont entraîner la fermeture de 11 sites ou ateliers français et de 13 à l'étranger. La procédure et la mise en place de dispositifs sociaux concerne déjà 6 centres de l'hexagone. « *Les désengagements concernent essentiellement les parties Peintures, Caoutchouc, et Décapages/Emballages* », a précisé Thierry Desmarests.

D'ici 5 ans, l'entreprise souhaite faire disparaître sa partie Intermédiaires et se positionner ainsi uniquement autour de la chimie de base et de la chimie de spécialités. Forte de cette ambition, la compagnie pétrolière a décidé de lancer un programme d'investissement de 1,2 milliard d'euros. Pour anticiper la croissance des pays émergents, les dirigeants ont ainsi choisi de créer avec Samsung une *joint venture* pétrochimique, équitablement contrôlée, sur la plate-forme de Daesan (Corée du Sud). Une proposition du changement du nom et du visuel du logo de l'entreprise doit être proposée aux actionnaires lors de l'Assemblée générale du 6 mars prochain. « *TotalFinaElf devrait simplement devenir Total, a déclaré Thierry Desmarests, et ainsi porter le nom de la principale marque du groupe* ».

Colin Droniou

## Déchloration des eaux

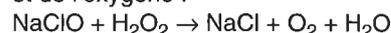
La destruction du chlore contenu dans les eaux résiduaires industrielles est une étape indispensable avant le traitement biologique en station d'épuration afin d'éviter la destruction des micro-organismes. Il s'agit par exemple d'effluents issus de colonnes d'abatage de chlore ou de réactions de chloration. L'élimination d'un excès de chlore contenu dans l'eau potable est

également parfois employée au niveau du réseau de distribution.

Actuellement, la déchloration est généralement réalisée avec des ions sulfite. Ce procédé présente l'inconvénient de générer une quantité importante de sulfate et présente par rapport au procédé  $H_2O_2$  un surcoût compris entre 30 et 50 %.

D'autres procédés tels que la décomposition catalytique par les ions cobalt sont très économiques, mais génèrent des rejets toxiques et nécessitent des temps de réaction très longs.

Atofina et Alpha Chem se sont penchés sur un autre procédé qui utilise le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci réagit avec le chlore ou l'hypochlorite pour former des ions chlorure, sans danger pour l'environnement. Cette réaction de réduction ne sous-produit que de l'eau et de l'oxygène :



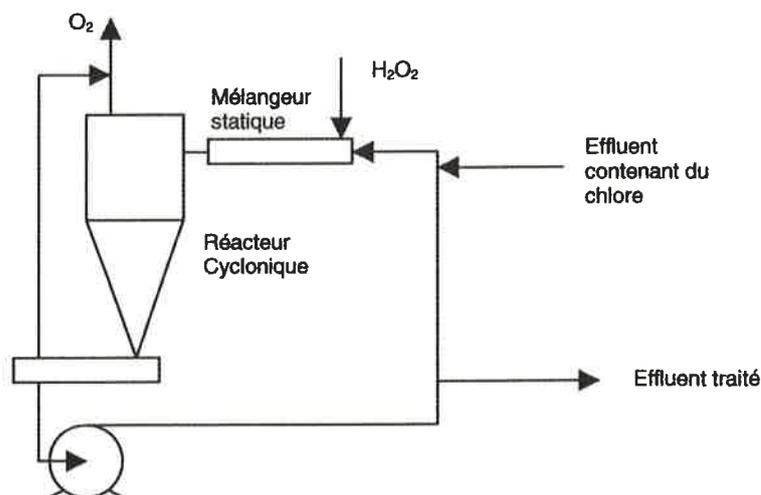
(réaction de l'hypochlorite de sodium avec  $H_2O_2$ )

L'oxygène formé (oxygène singulet), qui est très réactif, permet éventuellement d'oxyder par ailleurs les matières organiques présentes dans l'effluent et de faire baisser sa DCO (demande chimique en oxygène).

La réaction qui génère de l'oxygène gazeux provoque un moussage très important qu'il est nécessaire de maîtriser. Pour résoudre ce type de problème, on a généralement recours à des agents anti-mousse spécifiques (aspersion en surface...).

Atofina, en collaboration avec Alpha Chem, a développé et breveté un procédé continu simple qui permet de traiter des effluents contenant plusieurs g/L de chlore (brevet WO 02/053277), avec une cinétique et un rendement élevé.

### Procédé de déchloration par le peroxyde d'hydrogène.



L' $H_2O_2$  est mélangé au milieu réactionnel par un mélangeur statique, puis injecté dans un réacteur cyclonique à fort cisaillement. Ce dispositif permet de faire réagir les produits sur une surface mince, avec augmentation de la surface d'échange gaz liquide. La réaction est initiée dans le mélangeur statique, mais l'essentiel du dégagement gazeux est réalisé dans la partie haute du réacteur cyclonique. Ainsi, le dégagement gazeux est aisément géré et la quantité de mousse qui en résulte est considérablement réduite. La base du réacteur cyclonique est constituée d'une section horizontale qui permet d'assurer la fin de la réaction et de recycler les bulles de gaz formées à ce niveau vers le réacteur cyclonique. Une partie de l'effluent est recyclé de manière à contrôler l'exothermie de la réaction et l'hydrodynamique du système.

Ce dispositif permet d'obtenir une conversion totale du chlore, avec un rendement en  $H_2O_2$  proche de la stœchiométrie, soit dans le cas de l'hypochlorite de sodium, 0,46 kg d' $H_2O_2$  par kg de NaClO, et un coût moyen de 0,3 /kg de NaClO. La réaction étant pratiquement immédiate, la taille du réacteur est faible, ce qui limite les investissements et l'encombrement (de 20 à 80 k ).

La réaction a été pilotée sur une installation capable de traiter 0,7 m<sup>3</sup>/h et le démarrage d'une unité industrielle capable de traiter 5 à 10 m<sup>3</sup>/h est prévu au cours du premier semestre 2003. Ce procédé peut s'adapter aussi bien à de faibles ou à de forts débits d'effluents. Il convient également à la mise en œuvre d'autres réactions en milieu liquide au cours desquelles il se produit un dégagement gazeux. On peut citer à titre d'exemple la destruction des cyanures en présence d' $H_2O_2$ .

## Enseignement, formation et emploi

### Bourses « Découverte et perfectionnement 2003 »

#### Appel à candidatures

Lors du Colloque Défense des cultures (voir p. 59), le « Mediterranean Group of Pesticide Research » (MGPR) remettra à chacun des lauréats sélectionnés parmi des doctorants ou jeunes post-doctorants, une bourse « Découverte et perfectionnement » permettant de financer un stage d'un mois dans un des laboratoires de son réseau. Les candidats

seront membres du MGPR et travailleront dans le domaine des pesticides dans les aliments ou l'environnement.

- Les candidatures sont à adresser avec CV et bref descriptif du projet, avant le 4 avril 2003, à A. Valverde, Université d'Almeria, la Canada de san Urbano, 04120 Almeria (Espagne). Tél. : +34 (950) 015 309. E-mail : avalverd@ual.es

### Formation continue à l'ENSIACET

L'Institut National Polytechnique de Toulouse propose aux salariés ou demandeurs d'emploi de préparer à l'ENSIACET en formation continue un diplôme d'ingénieur, un DESS ou une licence professionnelle en chimie, génie chimique, procédés, production et contrôle pharmaceutiques, agro-industries et valorisation non alimentaire, sciences et techniques des matériaux, avec validation des acquis de l'expérience et possibilité de mise à niveau à distance.

- Renseignements : K. Blanchet. Tél. : 05 62 24 21 00. E-mail : blanchet@inp-toulouse.fr

### ITECH Entreprises récompensé

Depuis décembre 2002, ITECH Entreprises (filiale de l'Institut Textile et Chimique de Lyon) est certifié OPQF (Office professionnel de qualification des organismes de formation). Cette qualification atteste de la reconnaissance du professionnalisme en matière de formations technologiques et techniques.

ITECH Entreprises propose à ce jour une centaine de stages (en inter « aux dates prévues » ou en intra « sur mesure ») dans les domaines tels que la chimie des formulations (peintures, encres, adhésifs, couleurs, cosmétiques), les matériaux plastiques, le textile, le cuir ; et leurs applications : automobile (constructeurs et équipementiers), aéronautique, emballages, bâtiment, bois, etc.

- ITECH Entreprises, 87 chemin des Mouilles, 69134 Ecully Cedex. Tél/Fax : 04 72 18 90 96. E-mail : formation.continue@itech.fr www.itech.fr

### Formations en rhéologie

La cellule UPPA-MAT de l'université de Pau propose pour l'année 2003 quatre stages de formation inter-entreprises :

- Introduction à la rhéologie : 12-14 mai ;
- Pratique de la rhéologie : 12-15 mai ;
- Perfectionnement en rhéologie : 26-28 mai ;

- La rhéologie appliquée à l'agro-alimentaire (2,5 jours) : consulter l'UPPA-MAT.

- Renseignements : Isabelle Ailbert. Tél/Fax : 05 59 80 14 21. E-mail : isabelle.ailbert@univ-pau.fr www.univ-pau.fr/UPPAMAT

### Pour étudier en Suède

Avec le soutien financier du ministère de l'Éducation nationale et des Sciences, l'Institut Suédois vient d'ouvrir un site Internet où sont répertoriées toutes les informations sur les possibilités et les avantages offerts aux étudiants étrangers dans les établissements d'enseignement supérieur en Suède. L'initiative repose sur plusieurs rapports confirmant la bonne réputation des systèmes d'éducation et de recherche suédois.

- <http://www.studyin.sweden.se>  
Source : *Sciences & Technologies en Suède*, 213, 31/01/03.

## Hygiène, sécurité, environnement

### Évaluation du risque alimentaire

Les consommateurs sont fortement concernés par le risque de contamination chimique des aliments, en particulier par les polluants, les additifs chimiques, les médicaments vétérinaires et les résidus de pesticides. Il y a quelques années, l'Union européenne introduisait sa nouvelle politique de sécurité alimentaire à travers le « *Livre Blanc de la Commission européenne sur la sécurité alimentaire* »<sup>1</sup>.

A cette occasion, l'Europe réaffirmait sa volonté d'améliorer les procédures d'évaluation des risques et annonçait la création de l'Autorité européenne de sécurité alimentaire (EFSA - European Food Safety Authority). Par ailleurs, l'Organisation mondiale du commerce (OMC) s'intéresse également à la question de l'évaluation des risques, de même que le codex Alimentarius qui a développé des normes, des guides et des recommandations afin de protéger la santé des consommateurs des risques alimentaires.

Cependant, le domaine de l'évaluation des risques est complexe. Des progrès scientifiques ont été réalisés, mais une absence de consensus et d'harmonisation subsiste à l'échelon européen. Pour ces raisons, une action concertée européenne s'est mise en place afin de traiter cette problématique.

Une évaluation des risques comprend quatre étapes :

1. Identification des dangers ;
2. Caractérisation des dangers ;
3. Évaluation de l'exposition ;
4. Caractérisation du risque.

L'action concertée suit cette démarche, mettant en place des groupes thématiques d'experts, chargés d'examiner de façon critique et de développer chaque étape.

Le projet explore les pistes d'amélioration des principes appliqués à l'évaluation des risques et les bases scientifiques de l'évaluation de ces risques en ce qui concerne les additifs alimentaires et les contaminants, les micronutriments et les suppléments alimentaires, les macronutriments et les aliments entiers.

Le premier rapport de cette action concertée est maintenant publié<sup>2</sup> et le rapport final sur la caractérisation des risques est attendu pour le début de cette année.

- Projet QLK1-1999-00156 (Fosie)  
<http://www.ilsa.org/misc/fosie>  
Contact : Juliane Kleiner, ILSI Europe,  
8 avenue E. Mounier, B-1200 Bruxelles, Belgique.  
Tél. : +32 (2) 771 0014. Fax : +32 (2) 762 0044.  
E-mail : jkleiner@ilsieurope.be
- <sup>1</sup> Rapport téléchargeable à l'adresse :  
[http://europa.eu.int/comm/dgs/health\\_consumer/library/pub/pub06\\_fr.pdf](http://europa.eu.int/comm/dgs/health_consumer/library/pub/pub06_fr.pdf)
- <sup>2</sup> *Food and Chemical Toxicology*, Pergamon 2002, 40, p. 137-428.

### Utilisation des matériaux d'emballage recyclés et sécurité alimentaire

Le recyclage du PET (polyéthylène téréphtalate), du papier, du bois et des matériaux d'emballage composites à des fins alimentaires est limité par le fait que la législation européenne à l'égard de leur réutilisation n'est pas clairement définie. La principale raison à cela provient du manque de connaissances disponibles sur la migration des contaminants et des additifs du matériau recyclé vers l'aliment. Ces contaminants et migrants possibles sont, pour le papier et le bois recyclés, des composés de classes technologiques et chimiques différentes (cires, agents de blanchiment, de coloration et d'encollage, substances organochlorées, plastifiants, hydrocarbures aromatiques, composés organiques volatiles, amines, biocides, surfactants).

La Directive 94/62/EEC interdit aux emballages la migration vers l'aliment de ces composés, ce qui explique que les industriels alimentaires soient peu disposés à accepter l'utilisation des

matériaux recyclés. Un précédent projet européen (AIR-CT93-1014) portait sur la migration et le recyclage des matériaux d'emballage. L'objectif de ce projet est maintenant de renforcer la documentation sur la nature et l'étendue de la contamination du PET utilisé en agroalimentaire et de générer une base de connaissance sur la migration liée à l'utilisation de matériaux d'emballage recyclés papier et bois. Les chercheurs étudient également l'utilisation des dites « barrières fonctionnelles » entre le matériau recyclé et l'aliment.

Le PET est un excellent matériau pour les aliments, avec une faible diffusivité et constitue le polymère le plus prometteur pour le recyclage. Il est principalement utilisé pour les bouteilles et les gobelets et son recyclage passe traditionnellement par différentes étapes de tri, broyage, nettoyage et séchage. Cependant, le PET utilisé pour un contact alimentaire doit être en plus nettoyé en profondeur par un procédé dit de « super-nettoyage », afin par exemple de supprimer d'éventuels transferts d'arôme.

Le groupe de projet a analysé 900 échantillons provenant de recycleurs européens de PET. La majeure partie des contaminants du PET recyclé traditionnellement était de loin constituée par les composés aromatiques des boissons issues de la première utilisation de la bouteille. Ces composés étaient typiquement retrouvés dans les échantillons de PET dans des quantités très faibles (de l'ordre de grandeur de quelques ppm). Derrière eux, quelques composés de faible poids moléculaire ont été retrouvés à des teneurs extrêmement faibles comme par exemple des composés non spécifiques du PET présents à l'état de trace (inférieur à 0,5 ppm). Le PET traité par « super-nettoyage » n'a pas pu être distingué du PET vierge de qualité alimentaire.

Afin d'étudier le comportement de migration de matériaux d'emballage papier et bois (P & B), des études expérimentales ont été conduites en utilisant 12 contaminants modèles et 15 échantillons de P & B. Les résultats de ces études, comprenant la migration spécifique et totale dans l'aliment ou le simulateur d'aliment, sont sur le point d'être publiés.

- Projet FAIR-CT98-4318 (recyclability).  
Contact : Roland Franz, Fraunhofer Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung, Giggenhauserstr. 35, 85354 Freising, Allemagne.  
Tél. : +49 8161491746. Fax : +49 8161491777.  
E-mail : franz@ivv.fhg.de  
<http://www.ivv.fhg.de/fair>

## La chimie au quotidien

### Bicentenaire de la naissance de Justus Liebig

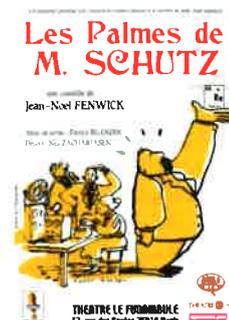


Cette année, l'Europe chimique fête le 200<sup>e</sup> anniversaire de la naissance du grand chimiste allemand Justus Liebig. Distingué à l'âge de 20 ans par Gay-Lussac, ses relations avec la chimie française furent très particulières. Son laboratoire de Giessen fut célèbre à travers toute l'Europe, et une Journée de commémoration et de conférences y sera organisée le 16 mai prochain (voir p. 59). *L'Actualité Chimique* publiera dans le courant de cette année un article consacré à ce grand chimiste.

### Les Palmes de M. Schutz à l'affiche

Créée en 1990, cette comédie de Jean-Noël Fenwick sur la vie du couple Curie remporta quatre Molières. Directeur de l'école de physique, Monsieur Schutz n'a qu'une idée en tête : obtenir à tout prix les palmes académiques. Celles-ci lui seront accordées si une nouvelle découverte est réalisée dans ses laboratoires. Parmi ses assistants, un savant distrait : un certain Pierre Curie. Pour l'aider dans ses recherches, Monsieur Schutz engage un volcan appelé Marie Sklodowska qui n'hésite pas à préparer une goulasch dans le laboratoire et des explosifs pour ses amis polonais. Timide, Pierre tombe amoureux de Marie... Vous connaissez la suite ? Pas sûr...

- Théâtre Le Funambule, 53 rue des Saules, 75018 Paris. Tél. : 01 42 23 88 83. Jusqu'au 13 avril.



## Livres



### European white book on fundamental research in materials science

M. Rühle, H. Dosch, E.J. Mittemeijer, M.H. Van de Voorde

326 pages

Max Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart, 2002

Materials science is rightly perceived as one of the pillars of modern technological society. It is responsible for developing the new materials and processing methods that enable current and future technologies. Lying as it does at the junction of chemistry, physics and engineering, it also has the vital task of transferring fundamental scientific breakthroughs into real-world applications. To reflect this importance, the Max Planck Society, in cooperation with several other leading institutes and research labs, has prepared the *European white book on fundamental research in materials science*. This book serves several purposes; first as a means of assaying where the field lies today, where it will take us in the future, and what challenges need to be met, and second as a vehicle for promoting the discipline outside the confines of academia and industry. Boasting an authorship of no less than 100, this impressive volume (326 pages) encompasses a vast array of materials, phenomena, analytical techniques and applications, including, but not confined to, such topical areas as biomaterials, nanotechnology, computer modelling, photonics, superconductors, and materials recycling. Ostensibly written from a European viewpoint, the discussions in fact cover the state of the art from around the globe, with important contributions by American and Japanese authorities. The book will therefore be of interest to anyone working in-or intending to work in this dynamic and rapidly expanding field.

The book begins with an executive summary outlining the motivation for its compilation, the relevance of materials science to modern society, and the

major findings of the report. The book is then divided into several chapters corresponding to broad aspects of materials science. These include materials systems, such as metals, advanced ceramics, polymers and semiconductors; phenomena, traversing the whole range of materials properties from mechanical behaviour to optoelectrical and magnetic properties; innovation and interdisciplinarity; computer modelling; advanced processing techniques; and the newest methods for characterization and analysis. Individual sections of each chapter are devoted to particular topics and are written by some of the leading experts in these areas. Overlap between chapters has been kept to a minimum, and the brief introductions and summaries provided mean that chapters can be understood just as effectively when read in isolation as by reading them in sequence; the book will serve as a useful source of ideas for those with only enough time to dip into one or two sections at a time while filling out their next grant application.

The White book is more than just a compendium of the latest materials and techniques, however. The penultimate chapter discusses social and political issues confronting science as a whole, and materials science in particular, at the beginning of the new millennium. Suggestions and recommendations are made throughout the book on how best to meet these challenges; perhaps not surprisingly the need for increased support for fundamental research from both governments and private companies is emphasized. Practical measures for greater interdisciplinarity, international cooperation and utilization of existing resources are also described that will be of immediate interest to those responsible for the administration and organisation of materials and related sciences.

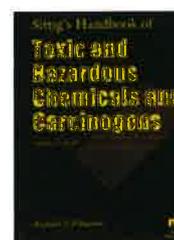
The final chapter presents the main conclusions of the book, brief summaries of the preceding chapters, and « road maps » for each major branch of research. Many diagrams and illustrations are provided to make the technical detail easier to digest and give the reader a better feel of the connections between different topics, for example, materials and their applications.

The White book also highlights the need to promote greater awareness of materials science outside the scientific and engineering communities, and serves as a stimulus for us all to discuss these issues with politicians, business managers and the general public.

Topics include ways of improving research infrastructure, public understanding of science, careers structuring, funding for basic research, and many other policy issues vital to the health of the discipline. The White book is the first of its kind to combine scientists' points of view on both scientific and sociopolitical aspects of a discipline in an easy to follow format. With such a wide scope, abundance of ideas and futuristic outlook, the White book is likely to be the starting point of any discussion of materials science and its role in modern society for many years to come.

**Marcel Van de Voorde**

• [vandevoorde@mf.mpg.de](mailto:vandevoorde@mf.mpg.de)



### Sittig's handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens

Richard P. Pohanish

2 608 pages, 495 \$

William Andrew Publishing, 2002

La 4<sup>e</sup> édition de cet ouvrage constitue, comme ses trois prédécesseurs dont le premier date d'il y a un peu plus de vingt ans, un outil de référence pour les professionnels de la sécurité industrielle et de l'environnement. Il se compose de trois tomes : le premier contient une description générale des informations contenues dans l'ouvrage ainsi que les données pour les produits de A à F, le second contient les données pour les produits de G à Z, et le troisième contient un glossaire ainsi que les tables et index croisés.

Cet ouvrage se distingue de son prédécesseur non seulement par un nombre plus important de produits chimiques répertoriés, mais aussi par la quantité de données fournies sur chaque produit et par l'adjonction de répertoires rendant plus aisée la consultation de l'ouvrage.

Le lecteur pourra trouver notamment des informations et/ou des références dans les domaines suivants :

- noms chimiques, synonymes et numéros de code dans les divers répertoires chimiques et toxicologiques (Chemical abstracts, Registry of toxic

effects of chemical substances, European inventory of commercial chemical substances, etc.) ;

- références et données des divers répertoires des autorités réglementaires (OSHA, EPA, DOT, IARC, etc.) ;
- propriétés physico-chimiques, méthodes de dosage, incompatibilités chimiques ;
- dangers et limites d'exposition (air, eau) ;
- données médicales : symptômes et effets de l'intoxication, premiers soins, surveillance médicale, moyens de protection personnels, etc. ;
- données environnementales : manipulation, stockage, transport, élimination, mesures à prendre en cas de pollution ou d'incendie, etc.

Concrètement, le lecteur pourra trouver rapidement et de façon exhaustive des réponses aux questions relatives aux produits chimiques potentiellement dangereux, telles que : quelles sont les principales caractéristiques physico-chimiques de ce produit ? Comment est-il toléré ? Comment le détecter ou le doser ? Quels sont ses effets nocifs ? Comment s'en protéger ? Comment le manipuler, le transporter, le stocker ? Comment en connaître davantage encore sur ce produit ?

A ma connaissance, seul l'ouvrage *Sax's dangerous properties of industrial materials*, dont la 10<sup>e</sup> édition est parue en 2000, peut être comparé au *Sittig's handbook*, quant au nombre de produits répertoriés et à la quantité des informations toxicologiques et environnementales contenues. Bien que les données réglementaires contenues dans ces ouvrages soient uniquement nord-américaines, le lecteur européen les consultera néanmoins avec un grand intérêt car il n'existe malheureusement pas à ma connaissance d'équivalent européen. Seules les fiches toxicologiques de l'INRS contiennent des informations comparables, mais le nombre de produits répertoriés est beaucoup plus restreint (environ 250). En résumé, cet ouvrage constitue une mine d'informations toxicologiques et environnementales sur un grand nombre de produits chimiques d'usage courant. C'est donc un outil de valeur et d'utilité primordiales pour les professionnels de la santé (médecins, infirmières, professions paramédicales, toxicologistes), de la sécurité (ingénieurs de sécurité, pompiers, fabricants de matériel de sécurité), et de l'environnement (responsables du transport, du stockage et du traitement des déchets).

**Yves Dubosc**



### Traité des matériaux 19 Matériaux émergents

Sous la direction de Christian Janot et Bernhard Ilschner  
415 pages, 72,41 €  
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001

Il s'agit du 19<sup>e</sup> tome d'une collection qui traite de tous les aspects de la science des matériaux : chimie, physique, mécanique, transformation, propriété et applications.

Depuis plusieurs années, de nouveaux types de matériaux sont apparus, à la fois grâce à la recherche de base, et à une demande de plus en plus précise en ce qui concerne les propriétés de technologies avancées. En France, le CNRS a conduit en 1999 une réflexion sur le thème des matériaux dans les diverses disciplines scientifiques, et il est important qu'un ouvrage soit consacré à ces nouveaux matériaux qui, même s'il n'ont pas tous définitivement conquis un marché, présentent des propriétés laissant espérer des applications nouvelles.

*Matériaux émergents* est un ouvrage collectif comprenant une introduction et 14 chapitres qui traitent de domaines très différents, et il semble donc utile ici de donner tout d'abord la liste des sujets que le lecteur pourra consulter : les quasicristaux, les matériaux nanostructurés, les nanotubes de carbone, les alliages à mémoire de forme, les matériaux adaptatifs, les polymères fonctionnels, les supraconducteurs à haute température critique, les nouveaux matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie, les verres spéciaux (application au stockage des déchets radioactifs), les biocéramiques et biociments résorbables pour le comblement osseux, les composites céramiques à fibres longues, les fibres textiles, les matériaux cellulaires, et enfin, les matériaux fonctionnels à gradient de composition.

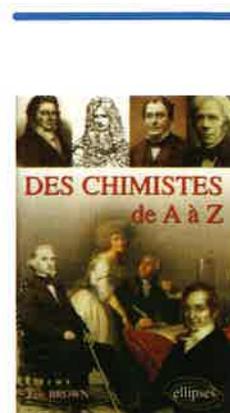
On voit par là que l'analyse d'un tel livre n'est pas chose facile car la plupart des chapitres ont fait ou peuvent faire l'objet d'un ouvrage particulier, mais ce qui

est important, c'est que le lecteur qui est attiré par un sujet ne peut se retenir d'aller en consulter un autre qui lui est moins familier. Le polymériste qui signe ces lignes a été fasciné par les quasicristaux, les biocéramiques, les verres spéciaux, la gestion des gradients de compositions, les travaux sur les supraconducteurs...

Ce qui caractérise ce livre, à travers tous les chapitres, c'est la mise en évidence d'une formidable et très rapide évolution du génie des matériaux. Le lecteur retire l'impression d'une impressionnante maîtrise des relations entre structure et propriétés qui semble indiquer que tout problème technologique bien posé est en mesure d'être résolu ; ce qui est sans doute une conclusion un peu optimiste !

*Matériaux émergents* sera un outil précieux pour les enseignants en 3<sup>e</sup> cycle et en écoles d'ingénieurs, mais aussi pour ceux qui ont à réfléchir sur les orientations des programmes de recherche.

**Bernard Sillion**



### Des chimistes de A à Z

Éric Brown  
400 pages, 25 €  
Ellipses, Paris, 2002

Éric Brown, professeur de chimie organique à la Faculté des sciences du Mans, a eu l'idée, originale mais périlleuse, de dresser le « dictionnaire des chimistes ». Pour terminer son ambitieux projet, il a associé les étudiants de son IUT à la rédaction des notices des chimistes dont les noms vont des lettres S à Z. Reconnaissons tout de suite que cette intervention ne se remarque pas.

L'inventaire comprend 260 chimistes. Seules trois femmes y figurent : Marie Curie, sa fille Irène Joliot-Curie et l'anglaise Dorothy Hodgkin, la cristallographe des substances biologiques. Est-ce normal ou l'auteur est-il

misogyne? L'auteur a aussi décidé d'inclure trois chimistes encore en vie : Élias Corey, Pierre Potier et Jean-Marie Lehn, en allant du plus âgé au plus jeune. N'est-ce pas risqué et ne suscite-t-il pas inutilement des jalousies ?

Pour chaque chimiste, la notice comporte une description chronologique de « l'œuvre », placée dans le contexte du savoir de son époque, ainsi qu'un résumé de la vie du « savant » au sens large, avec ses origines... et ses originalités. La longueur de chaque notice varie d'une demi-page à 5 pages, probablement selon la sympathie que le chimiste inspire à l'auteur, ou selon le contenu des sources bibliographiques disponibles.

Lorsque l'on m'a proposé de faire l'analyse du livre, j'ai voulu le mettre immédiatement à l'épreuve. Préparant la conférence introductive des Journées de la formulation sur la comparaison silicones/fluorés, je me suis arrêté à « Berzelius », qualifié de « colosse chimique par un auteur anglais de notre temps » ! Très bien documentée, la notice oublie pourtant de préciser que Berzelius a aussi isolé en 1823 le silicium, élément qui, avec le développement de la microélectronique au XX<sup>e</sup> siècle, est d'actualité. Pour le fluor, ma recherche a été heureusement plus fructueuse. Moissan fut bien le découvreur du fluor, par l'intermédiaire de la formation de SiF<sub>4</sub>. Mais j'ai appris que c'est Edmond Fremy, le successeur de Chevreuil à la direction du Muséum, qui prépara le premier du FH, à l'état pur et anhydre, que Davy avait vainement cherché à préparer auparavant. Cette anecdote personnelle illustre bien l'intérêt... et les limites d'un tel ouvrage.

### **Le livre publié est intéressant à plusieurs titres**

Intéressant d'abord, car il permet de suivre, en sautant de notice en notice, l'histoire du développement de la chimie, avec ses symboles et son formalisme, ses notions de réaction et de mécanisme réactionnel... Intéressant aussi, car il aide à suivre, pas à pas, l'évolution des divers aspects de la chimie, de la chimie physique (avec Van'Hoff, Arrhenius et Ostwald, pratiquement contemporains), de la chimie des solutions (avec Debye-Huckel, Bjerrum, Sørensen et Nernst), ou de la chimie colloïdale (de Thomas Graham à Zsigmondy en passant par Faraday..., mais en oubliant Tyndall, l'Irlandais).

Ces quelques exemples nous montrent enfin que le développement de la

chimie doit beaucoup à la coopération européenne... bien avant les initiatives de la Commission européenne.

### **Mais la lecture du livre suscite aussi des interrogations**

D'abord, quel est le lectorat visé par cet ouvrage et quels sont les critères retenus pour sélectionner, puis documenter les heureux élus ? Les deux questions sont d'ailleurs liées. Il est évident que la chimie ne se réduit pas qu'à une discipline scientifique et que les chimistes ne se rencontrent pas uniquement dans les institutions universitaires.

Certes, l'ouvrage comporte des références à quelques industriels - Bosch, Emil Fischer, Fritz Haber, Georges Claude, Baeckeland et Carothers essentiellement - mais en nombre trop limité. La chimie est aussi une industrie, dont le développement ne peut s'expliquer par les seuls apports pratiques des Chaptal, Chevreuil et Pasteur.

Ensuite, la chimie n'est-elle qu'organique ou minérale ? On y trouve en effet les auteurs des principales réactions de chimie organique (Diels-Alder, Friedel-Craft, Cannizaro, Grignard...) ou minérale (Glauber, Werner...). Si la chimie générale et l'analyse sont encore relativement bien documentées, les pionniers de la chimie du solide, base des applications high-tech, des polymères (aucune allusion à H. Mark), de la biochimie ou de la biologie moléculaire (Crieg et Watson) manquent à l'appel ou sont traités de manière trop superficielle. Ce qui pose bien le problème des frontières de la chimie. C'est un peu dommage car en feuilletant l'ouvrage, on prend bien conscience de l'importance de la pluridisciplinarité dans le développement de la discipline. C'est par la médecine et la pharmacie que beaucoup de savants (Scheele, Ste-Claire Deville, Vauquelin...) sont venus à la chimie. Mais progressivement, les avancées les plus spectaculaires de la chimie proviennent de contributions de physiciens (Faraday, Cavendish, Nernst, Sir Thomson...). Malheureusement, les physiciens modernes manquent ou leurs contributions sont analysées de manière trop simpliste. Ce qui montre qu'une initiative de ce type ne peut qu'être collective.

### **Faut-il l'acheter ?**

Oui si vous êtes enseignant du secondaire ou du premier cycle. Le livre fournit une base de données que vous consulterez, au gré de vos besoins... et de vos fantaisies. Il vous aidera certainement à illustrer et à étayer le

contenu de votre enseignement par quelques anecdotes que les élèves retiendront facilement.

Tous ceux qui sont intéressés par l'histoire de la chimie doivent l'acheter aussi, car il est dommage de laisser à l'état brut une masse aussi impressionnante d'informations. Il y a matière à aller plus loin et à entreprendre, dans la foulée, des études plus ciblées. Plusieurs questions trouveraient, me semble-t-il, réponse dans ce dictionnaire :

- Quelles sont les contributions respectives des divers pays européens dans le développement de la discipline ? On voit bien l'influence successive des Anglais (Boyle, Dalton, Davy...), des Français (Lavoisier, Gay-Lussac, Le Bel, Dumas...) et enfin des Allemands (Wöhler, Bunsen, Liebig et Wallach...), avec, à chaque fois, l'incursion et la contribution de quelques Américains (Gibbs, Langmuir, Lewis, Pauling, Woodward...) ou de quelques Scandinaves (Berzelius, Arrhenius...), particulièrement doués. Une analyse statistique et chronologique plus fine serait certainement intéressante.

- Quelle est l'espérance de vie d'un chimiste ? La chimie semble gage de longévité ! Dans les premières notices de l'alphabet, de A à D, que nous avons parcourues, nous avons constaté que plus d'une dizaine d'entre eux ont dépassé les 80 ans (Bunsen, Marcelin Berthelot, Barton, Dumas...), sans parler du plus que centenaire Chevreuil. Il serait certainement intéressant d'aller plus loin, même si certains ont eu à souffrir des vapeurs toxiques qu'ils respiraient (Wöhler, Berzelius, Faraday, Ostwald entre autres...). Une analyse plus fine pourrait-elle contribuer à rétablir l'image, actuellement décevante, de la chimie ?

- Quel a été le rôle des filières de formation ? - Würtz s'est formé auprès de Liebig, puis de Dumas, avant de contribuer lui-même à la formation de Ch. Friedel, tandis que Van-der-Waals a bénéficié des expériences de Kékulé et de Würtz, encore lui... - et quelle est l'influence des centres de formation ? Göttingen en Allemagne, Cambridge en Angleterre, Zürich en Suisse, Paris et Strasbourg en France ont servi, à tour de rôle, de plaque tournante...

Avant les bourses Marie-Curie, les chimistes ont pratiqué la mobilité !

Autant de pistes pour de futurs projets tutorés..., voire de la matière première pour le club Histoire de la chimie de la SFC. Puisse cette compilation susciter de nouvelles vocations et de nouvelles réflexions...

**Gilbert Schorsch**

## Médias

**Molecular conceptor**

Ce programme d'enseignement et de ressource pour la modélisation moléculaire et le « drug design » s'adresse essentiellement aux étudiants en chimie ainsi qu'aux entreprises qui veulent former leurs chimistes à cette nouvelle forme de recherche de molécules actives.

• <http://www.molecular-conceptor.com>

**ChemBrain 2002**

Ce logiciel est une base de données pour structures moléculaires tridimensionnelles (configuration, modélisation, classification). L'intelligence artificielle intégrée permet à partir de la représentation graphique en 3D de prédire leurs propriétés physico-chimiques.

• <http://www.expertsoft.ch/science>

**PiSystems 2002**

Ce logiciel est un programme de chimie quantique pour la prévision des spectres électroniques et de la couleur des molécules organiques. Il se présente également comme un outil d'assistance à la synthèse réactionnelle.

• <http://www.expertsoft.ch/science>

## Revue

**Bulletin de l'Union des Physiciens (BUP)****Sommaire du n° 850, janvier 2003**

- Traiter les sciences, par M. Sonnevile.
- Allocution prononcée en ouverture des 50<sup>e</sup> Journées nationales, par C. Boichot.
- Le ciel en 2003, par J.-P. Caussil et P. Simonnet.
- Les preuves expérimentales des mouvements de la Terre, par J. Sivardière.
- Un prototype pour mesurer les longueurs : le mètre de 1889, par C. Paquot.
- Le mot de science juste en français, par D. Candel et É. Guyon.
- Quelques faux amis en chimie, par J.-L. Vignes.
- Autour des notions d'évolution et d'équilibre : une analogie hydraulique, par D. Davous, M. Dumont, M.-C. Féore, L. Fort, R. Gleize, M.B. Mauhourat, T. Zobiri et L. Jullien.

- Un outil d'enseignement privilégiant la modélisation, par P. Gaidioz et A. Tiberghien.
- Le pendule, comme support de tests d'hypothèses, par Y. Flandé.
- De la « belle physique » pour 9<sup>e</sup> au collège, par C. Sponem et V. Donius.
- Qu'enseigne-t-on en chimie au collège ?, par J. Jourdain.
- La chimie en classe de 4<sup>e</sup>, par J. Jourdain.
- La chimie, science de transformation de la matière, par J. Jourdain.
- Réaction chimique et réactions des collégiens, par D. Chambenois, F. Bromont, É. Collard et M.-C. Morenas.
- Les activités expérimentales en sciences physiques au collège... mission possible ?, par M. Ruffenach.
- Olympiades de physique.
- Des souris et des profs..., par T. Plisson.

**Sommaire du n° 851, février 2003****Cahier n° 1**

- Malaise : programmes ou structures, par M. Sonnevile.
- Le principe d'évolution, par F. Saint-Jalm.
- La réversibilité, par F. Saint-Jalm.
- La microscopie de champ proche à l'école, par D. Buttard.
- Physique et calcul différentiel, par G. Bouyrie.
- Complément à l'article « Exploitation de données par un tableur », par D. Biboud.
- Expérience de Melde, par J.-P. Roux.
- Illustration d'un cours de protection contre la corrosion des matériaux, par F. Vacandio, M. Eyraud et Y. Massiani.
- Détermination de la concentration micellaire critique (CMC) du dodécylsulfate de sodium, par M. Schwing.
- La formation des enseignants scientifiques du second degré à l'Université du Texas à Austin, par A. Goube.

**Cahier n° 2****Chimie**

- La théorie de la liaison de Valence, par P. C. Hiberty et F. Volatron.
- Réactions radicalaires : synthèse de composés hétérocycliques, par J. Cossy.
- Mise en évidence expérimentale de l'influence de la force ionique, par J. Girard et F. Girard.
- Résolution de l'acide (?) phénylsuccinique par la (-) proline, par J.-M. Toledano.
- Dosages enthalpiques, par M. Schwing.
- Tracé de diagrammes de phases et estimation des propriétés d'un corps pur à l'aide d'une équation d'état cubique et du logiciel DiagSim, par J.-N. Jaubert.

**Physique**

- Tenseurs ou dyadiques ?, par

- J. Sivardière.
- Mouvement d'une particule chargée dans le champ d'un monopôle magnétique, par J. Sivardière.
- Mesure de la susceptibilité magnétique, par M. Dellagi.
- Énergie potentielle d'un système d'interfaces, par F. Gheusi.
- Expression relativiste de la quantité de chaleur, par L. Schoeffel.
- Remarques sur l'approximation des régimes quasi-stationnaires en électromagnétisme, par A. Domsps.

## A signaler

• **Info Pharma Magazine**

*Info Chimie Magazine* retire sa rubrique « Pharmacie » pour lancer un nouveau magazine qui traitera à part entière, tous les deux mois, de l'actualité professionnelle des pharmaciens galénistes : *Info Pharma Magazine*, le 1<sup>er</sup> journal de la chimie fine et du process pharmaceutique.

• **Green chemistry in Africa**

P. Tundo and L. Mammino, eds.  
This book originates from the passionate work of academicians based in African institutions and it aims at familiarizing African students with the principles of clean and sustainable chemistry.

• INCA (Interuniversity Consortium « Chemistry for the Environment »), 2002  
<http://www.iupac.org/publications/books/author/tundo.html>

• **Springer handbook of enzymes Class 3.4 Hydrolases I, II et III**

D. Schomburg, I. Schomburg, A. Chang (éd.)  
- Vol. 6 (EC 3.4.1-3.4.19), 610 p., 262,70 €  
- Vol. 7 (EC 3.4.21-3.4.22), 775 p., 262,70 €  
- Vol. 8 (EC 3.4.23-3.4.99), 672 p., 262,70 €  
Springer, 2002

• **Advances in NMR**

Encyclopedia of nuclear magnetic resonance (vol. 9)  
D.M. Grant, R.K. Harris  
880 p., 651,80 €  
John Wiley & Sons, août 2002

• **Molecular driving forces**

Statistical thermodynamics in chemistry and biology  
K.A. Dill, S. Bromberg  
686 p., 35,95 £  
Garland Science, 2002

## 8<sup>e</sup> Rencontre des chimistes théoriciens francophones

Strasbourg, 16-20 septembre 2002

Après Gruissan (Aude) en 2000, la 8<sup>e</sup> Rencontre des chimistes théoriciens francophones s'est tenue en 2002 à Strasbourg. Organisée par le Laboratoire de chimie quantique et modélisation moléculaire, UMR 7551 CNRS/ULP, elle a réuni dans les locaux de la Faculté de chimie quelques 150 participants venant essentiellement de France, mais aussi de pays voisins (Belgique, Suisse, Allemagne, Pologne) et de pays d'Afrique du Nord. Le colloque avait reçu le soutien financier du CNRS et de l'université Louis Pasteur de Strasbourg ainsi que des contributions de la ville de Strasbourg et de la région Alsace.

Aucun thème particulier n'avait été privilégié. Cependant, le choix avait été fait d'articuler le programme autour des méthodologies en émergence. Le programme incluait aussi deux conférences données par des expérimentateurs dans le domaine des nanotechnologies et dans celui de la photonique moléculaire.

Après l'ouverture du colloque par Madame le Maire de Strasbourg, Manuel Ruiz-López a, dans la première conférence, traité du développement de méthodes mixtes dans lesquelles sont associés à des calculs purement quantiques, des calculs de mécanique moléculaire ou de dynamique moléculaire. Ces méthodes sont utilisées pour étudier les propriétés de systèmes complexes comportant plusieurs centaines d'atomes, et notamment leur réactivité.

Une autre problématique, relativement récurrente de façon explicite ou implicite pendant le congrès, a été la détermination d'un potentiel analytique suffisamment précis pour la modélisation ultérieure de processus fins. Bernard Guillot a ainsi passé en revue les principaux potentiels utilisés pour la simulation de l'eau. Il a souligné dans sa conférence la difficulté à obtenir des potentiels

permettant de reproduire les données expérimentales dans des conditions extrêmes (par exemple, l'eau super-critique ou la glace amorphe dans le milieu interstellaire). La conférence de Claude Leforestier était, elle, centrée sur la construction d'un potentiel suffisamment flexible pour le dimère de l'eau, c'est-à-dire dépendant explicitement des douze degrés de liberté du dimère. La détermination précise des surfaces ou des courbes d'énergie potentielle par des calculs *ab initio* était aussi au cœur des exposés de Pavel Rosmus (étude de la dissociation de l'ozone en oxygène atomique et en oxygène moléculaire), de Benjamin Bouvier (pour l'analyse des transferts de charge dans des agrégats moléculaires chargés), et de Benoît Braïda (pour la liaison à trois électrons dans les anions radicaux). Stéphane Humbel a présenté une analyse de la liaison hydrogène dans le formalisme de la théorie Valence-bond. Dans le but de calculer les énergies d'interaction moléculaire, Georg Jansen a décrit un nouveau potentiel d'échange-corrélation et son utilisation dans une méthode combinant fonctionnelles de la densité et théorie de la perturbation avec adaptation de symétrie. La théorie de la perturbation avec adaptation de symétrie a également été utilisée par Robert Moszynski pour déterminer l'énergie potentielle de l'état fondamental et des premiers états excités du dimère de calcium, en incluant les corrections relativistes ainsi que les corrections adiabatiques nucléaires et la contribution des effets de retard à très longue portée. Cette détermination lui a permis de décrire de façon théorique le spectre de photoassociation du calcium.

Plusieurs communications traitaient d'études de spectroscopie. Benoît Champagne a exposé la méthode qu'il a utilisée pour simuler *ab initio* les spectres Raman et hyper-Raman, notamment la façon d'obtenir les intensités des transitions via

une approche Hartree-Fock dépendante du temps. André Nauts a montré comment la combinaison de la réduction de la dimensionnalité (c'est-à-dire la considération des seules coordonnées actives dans le processus étudié) et du calcul numérique de l'opérateur énergie cinétique, permet de simuler la spectroscopie de molécules relativement grandes avec un nombre important de degrés de liberté. Confronté à un problème similaire, Philippe Carbonnière a développé, en prenant la molécule d'acétonitrile pour exemple, une approche facilitant d'une part le calcul de la forme analytique de la fonction potentielle, et d'autre part la réduction de dimensionnalité. La spectroscopie IR était aussi au cœur de la présentation de Philippe Maître qui a relaté une étude couplée théorie/expérience sur l'activation du méthane par des cations métalliques ainsi que par photofragmentation. En ce qui concerne le domaine de spectroscopie UV-visible, Valérie Vallet a détaillé le calcul des spectres électroniques d'indole et de pyrrole, l'objectif ultime de l'étude étant d'étudier la dynamique de photodissociation du proton. Valerio Olevano a décrit les méthodologies utilisées dans le groupe de Lucia Reining pour rendre compte des excitations électroniques dans les solides. Il a illustré sa présentation par des résultats basés sur la DFT dépendante du temps (TD-DFT) pour différents systèmes comme le graphite ou l'oxyde de titane. La méthode TD-DFT a également été utilisée par C. Adamo pour étudier les spectres UV de complexes de ruthénium présents dans certains colorants. L'accord entre spectre théorique et spectre expérimental est bien meilleur quand les effets de solvant sont inclus via un modèle de continuum polarisable.

Des exposés traitant de simulations de dynamique étaient aussi au programme du colloque. Michèle

Desouter-Lecomte a décrit une méthodologie permettant de traiter des systèmes avec de nombreux degrés de liberté, dans le but notamment d'étudier la dynamique quantique dans les régions critiques des surfaces d'énergie potentielle. Des résultats de modélisation, par une méthode mixte classique-quantique, de la dynamique après excitation femtoseconde et de la décohérence vibrationnelle de  $I_2$  ont été rapportés par Christoph Meier. Thierry Stoecklin a présenté les méthodes de dynamique inélastique qui lui ont permis d'étudier la réactivité de molécules neutres et d'atomes à très basse température, de même que la désexcitation vibrationnelle de molécules simples par collisions ultra froides avec les atomes du milieu interstellaire. D'autres communications faisaient état de l'utilisation de calculs de dynamique Car-Parrinello pour étudier une réaction de décarboxylation dans un complexe organométallique du ruthénium (H. Gérard), les effets de solvant sur le comportement de complexes peroxyvanadates en solution aqueuse (R. Schurhammer) ou l'interaction de  $TiCl_4$  avec une surface de  $MgCl_2$  présentant des lacunes en chlore (K. Costuas).

La modélisation de la structure et de la réactivité de solides ou de surfaces a donné lieu à plusieurs communications. Pour  $\alpha-NaV_2O_5$ , Marie-Bernadette Lepetit a exposé comment ses calculs de la mise en ordre de charge (calculée très faible) et de la mise en ordre de spin (calculée forte) lors de la transition résolvait la contradiction apparente entre les résultats des expériences sensibles à la charge et ceux des expériences sensibles au spin. Dans le cadre d'un projet de simulation de l'époxydation d'éthylène sur de l'argent, Marie-Laure Bocquet a étudié par des calculs DFT l'adsorption de l'oxygène atomique sur les couches superficielles et sous-jacentes de la surface [111] d'Ag, de même que la structure à haut recouvrement du film d'oxyde d'argent. Les caractéristiques géométriques de l'attaque de la molécule d'éthylène ont été également déterminées et discutées lors de cet exposé. Considérant aussi l'éthylène comme molécule prototype, Daniel Simon a relaté les résultats de son étude DFT de l'hydrogénation de cette molécule sur une surface de palladium déposé

sur du nickel [110]. Ils montrent notamment un abaissement de l'énergie d'activation lorsqu'on passe d'une surface de palladium pur à une surface de palladium déposée sur nickel.

En ce qui concerne les systèmes organométalliques, Éric Clot a souligné l'intérêt d'utiliser les méthodes mixtes pour mettre en évidence et modéliser des interactions faibles ligand-ligand dans des complexes organométalliques de l'iridium. Les phénomènes de solvation ont été abordés par Serge Antonczak qui a donné les premiers résultats, portant sur le zinc, d'une étude systématique DFT du comportement des cations de métaux de transitions en présence des solvants DMSO, DMF, THF,  $CH_3CN$  et  $CH_2Cl_2$ .

Un certain nombre d'exposés étaient plus spécifiquement tournés vers la description de méthodes de calcul ou d'analyse de résultats. Trond Saue a ainsi décrit le code DIRAC pour les calculs relativistes moléculaires à quatre composantes, en particulier le module DFT récemment mis en place et qui comprend, outre le calcul de l'énergie, celui des propriétés moléculaires. Michel Caffarel a expliqué les bases de la nouvelle approche Monte Carlo quantique qu'il a développée pour le calcul de ces propriétés moléculaires avec une précision comparable à celle du calcul de l'énergie. Daniel Maynau a décrit une méthode permettant l'utilisation d'orbitales localisées dans des situations où l'inclusion de la corrélation électronique représente un problème multiréférences. Christophe Chipot a présenté le code OPEP (pour « optimally partitioned electric properties ») qui permet une description en multipôles et polarisabilités distribués. Éric Cancès a abordé certains problèmes numériques qui peuvent être rencontrés dans les simulations DFT de systèmes métalliques (soit au niveau de la convergence SCF, soit dans l'optique du « linear scaling »), ainsi que les moyens de les résoudre.

Deux conférences « expérimentales » particulièrement intéressantes jalonnaient ce parcours théorique. Christian Joachim a introduit un auditoire attentif à la magie des molécules-machines, depuis leur utilisation en microscopie à effet tunnel jusqu'aux

molécules nanomécaniques, soulignant le rôle des calculs DFT ou de mécanique moléculaire dans la conception et l'interprétation des expériences. Jean-Pierre Sauvage s'est focalisé sur la synthèse de complexes organométalliques polynucléaires mimant les transferts d'électrons ou d'énergie observés dans les systèmes naturels, ainsi que sur la mise au point de machines ou de moteurs moléculaires mis en mouvement photochimiquement. Ici aussi, la caractérisation des états excités des systèmes peut tirer parti des calculs théoriques.

Deux soirées étaient réservées aux communications par affiche, au nombre d'une centaine, et dont certaines avaient été sélectionnées pour une présentation orale supplémentaire ultra rapide. Ces soirées, très conviviales, ont été l'occasion d'échanges nombreux et animés.

Les participants ont pu également apprécier, lors de l'après-midi du jeudi, les curiosités artistiques et architecturales de Strasbourg au travers de la promenade en bateau sur les canaux de la vieille ville ou pendant la visite de la cathédrale. La soirée s'est achevée par un banquet au cours duquel a été annoncée l'organisation de la **9<sup>e</sup> Rencontre en septembre 2004** par l'équipe de chimie théorique du Laboratoire de chimie structurale de l'université de Pau.

De l'avis de tous les participants, cette 8<sup>e</sup> Rencontre a été un succès, comme l'a souligné Philippe Millié dans ses mots de conclusion. Il s'est réjoui de la vitalité de la communauté des chimistes théoriciens, très perceptible au cours du colloque. Il a aussi souligné combien les contributions faisaient apparaître l'étendue et la diversité des problèmes qui peuvent être maintenant traités par des simulations numériques. Il a toutefois insisté sur le fait que les chimistes théoriciens doivent sans relâche chercher à préciser les limitations de ces simulations pour garantir la fécondité du dialogue théorie/expérience.

Alain Dedieu

# Nouveaux développements en SEC et HPLC des polymères

Compte rendu de l'atelier GFP-UPMC, Paris, 30 septembre 2002

La chromatographie est aujourd'hui une technique analytique essentielle pour la caractérisation des polymères synthétiques. Deux grands types de chromatographie sont disponibles : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), spécifique des polymères, et les techniques HPLC (chromatographie liquide haute performance). Beaucoup de faits nouveaux sont apparus ces dernières années, soit au niveau des équipements (types de colonnes, systèmes de détection, couplages avec d'autres techniques...), soit sur le plan théorique pour préciser les mécanismes qui gouvernent la séparation des espèces.

L'atelier de prospective organisé par le Groupe Français des Polymères (GFP) et l'université P. et M. Curie, le 30 septembre 2002, avait pour but de faire un point sur la situation actuelle et d'engager une réflexion critique au sein de la communauté française des polyméristes sur l'apport de ces nouvelles avancées.

Le programme de la journée, qui faisait intervenir des experts de la recherche académique européenne ainsi que des fournisseurs d'équipements, a rassemblé une centaine de participants, avec une représentation assez importante (20 %) de laboratoires étrangers (Belgique, Allemagne, Hollande, Angleterre, Pologne, Algérie, Slovaquie) et une bonne représentation industrielle (33 %).

L'atelier a débuté par une conférence de Harald Pasch (Deutsche Kunststoff Institut, Darmstadt) qui a écrit sur la question un ouvrage complet (*HPLC of Polymers*, Springer-Verlag) ainsi qu'une série d'articles qui font référence. Les nombreuses nouvelles techniques qui ont été développées dans son laboratoire ont été passées en revue en insistant sur ce qu'elles peuvent apporter par rapport aux divers objectifs recherchés par l'utilisateur : détermination des masses molaires, de la structure, de la composition (pour des copolymères)... Les apports de la SEC, de la chromatographie d'adsorption liquide (LAC), de la chromatographie

liquide au point critique d'adsorption (LC-CC), ainsi que les possibilités offertes par des couplages entre ces diverses techniques, avec la spectroscopie IRTF ou avec la spectrométrie de masse (MS-Maldi-Toff), ont été présentés et analysés dans ce contexte.

L'exposé de Armand Adjari (Laboratoire de physico-chimie théorique, ESPCI), a complété cette revue des techniques en introduisant la chromatographie d'adsorption à gradient de solvant ; il en a fait une présentation théorique complète et tiré les conclusions qui en découlent sur le plan pratique.

Dusan Berek (Académie Slovaque des Sciences, Bratislava) est un des grands spécialistes des mécanismes impliqués dans la séparation par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Il coordonne des travaux dans le cadre de l'IUPAC sur la reproductibilité de la mesure des masses molaires. Après avoir insisté sur le fait que de nombreuses lacunes subsistent encore dans la compréhension des mécanismes impliqués dans les diverses techniques de séparation chromatographiques, Dusan Berek a présenté différents résultats expérimentaux (étalement de colonnes) pour introduire et discuter des effets de rétention enthalpiques et entropiques, en montrant comment on peut avantageusement les coupler pour accroître la sélectivité des colonnes. Il a aussi attiré l'attention sur l'effet de l'« histoire » des colonnes (le mécanisme de séparation peut changer en fonction de ce qui a été précédemment injecté). Il a donc insisté sur la nécessité de recalibrer très souvent les colonnes en SEC avec calibration conventionnelle.

La société PSS de Mayence, représentée par P. Kilz, développe de nouveaux types de colonnes (traitements plasma...), tout en essayant par une bonne prise en compte des aspects théoriques, de simplifier et faciliter leur exploitation par les utilisateurs. PSS souligne l'importance en SEC du « triangle magique » : polarité de l'échantillon, polarité de la phase stationnaire et polarité de l'éluant. Ces

trois paramètres doivent être pris en compte soigneusement pour optimiser les conditions de séparation et c'est dans ce contexte que la société a été amenée à développer des phases stationnaires adaptées à une très large gamme de polarités d'échantillons.

Le développement des « SEC rapides » revêt aujourd'hui une importance particulière pour répondre aux besoins des approches de chimie combinatoire qui impliquent des tests de screening haut débit. Les divers fournisseurs d'équipement présents s'intéressent à cette question et l'ont évoquée dans leurs interventions. PSS propose ainsi de tous nouveaux types de colonnes permettant d'analyser des polymères avec une bonne résolution en 1 à 5 min là où 10 à 40 min sont nécessaires avec des colonnes classiques. Waters (J.M. Plankeele) commercialise un système donnant une moins bonne précision au niveau de la masse molaire et nécessitant un logiciel particulier ; il permet par contre de réduire la consommation du solvant. Polymer Lab développe aussi une SEC rapide en collaboration avec Symix. Viscotek (P. Clarke) propose un type différent de SEC rapide avec une analyse globale par triple détection permettant de mesurer les masses molaires, la viscosité intrinsèque et la taille des molécules en quelques minutes.

Patrice Castignolles (LCP-UPMC) a fait une présentation ainsi qu'une analyse critique des diverses méthodes permettant d'atteindre la distribution des masses molaires avec précision. Le possible couplage de la SEC avec l'osmométrie a été évoqué ; la triple détection apparaît comme la technique de choix dans le cas de polymères autres que le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle et qui peuvent présenter des branchements.

Enfin, la problématique de la SEC haute température et les nouvelles solutions proposées par Waters ont été abordées par James Lesec (Laboratoire de physico-chimie des polymères, ESCPI).

En conclusion, même si beaucoup reste encore à préciser au niveau des

mécanismes de séparation, de nombreuses techniques ont pu être développées et sont aujourd'hui accessibles aux analystes pour apporter des informations précieuses sur les caractéristiques moléculaires des polymères. Il est possible maintenant avec ces techniques d'accéder aux distributions de masses molaires ou de compositions, et même aux structures des polymères synthétiques ou naturels. Cela impose toutefois de faire un choix parmi les divers outils proposés pour traiter de façon pertinente une problématique particulière. Ceci ne peut se faire sans un personnel averti et expérimenté et parfois des investissements conséquents.

Parmi les divers points évoqués dans les discussions, on rapportera l'appel de Dusan Berek invitant les laboratoires présents à participer aux « round robin tests » organisés par l'IUPAC, visant à valider des méthodes et des conditions opératoires et à apprécier la précision et la fiabilité des résultats.

Un utilisateur industriel a fait remarquer que l'on s'est bien intéressé aux structures hautement branchées (étoiles, peignes...), mais que le traitement des polymères faiblement branchés (type polyéthylène radicalaire) restait encore difficilement accessible par la chromatographie. Le couplage avec la RMN paraît constituer une solution, mais son

utilisation est actuellement limitée par la difficulté technique et le prix.

Plusieurs participants ont insisté sur la nécessité de mieux prendre en compte le problème du branchement dans les logiciels de SEC.

D'une façon générale, l'auditoire aurait aimé pouvoir discuter plus profondément sur l'analyse des copolymères, en particulier leur analyse par SEC seule ou sur les techniques applicables au cas des copolymères amphiphiles. Aussi, le souhait de voir se reproduire ce type d'atelier dans un avenir pas trop lointain s'est exprimé de façon très nette dans l'assistance.

**Patrice Castignolles**

## En direct de l'Union des Physiciens

Clermont-Ferrand, 26-29 octobre 2002

Les 50<sup>e</sup> Journées nationales de l'Union des Physiciens (UdP) se sont tenues à Clermont-Ferrand dans une ambiance extrêmement chaleureuse et avec une organisation très professionnelle.

Environ 400 enseignants, essentiellement du secondaire, étaient réunis pour écouter samedi et dimanche les conférences de Guy Tondeur (*Le pneu, comment ça marche ?*), de Paul Colonna (*Matériaux nouveaux à base de biopolymères*), de Jacques Lemaire (*Matériaux polymères : photoprotection*), de David O'Connel (*Merck Sharp Dhome : une industrie pharmaceutique en Auvergne*), de Wanda Kaminski (*Optique sans lumière*), de Didier Felbacq (*Une nouvelle optique*), puis de Benjamin Van Wyk de Vries (*Modélisation physique des risques volcaniques*).

Chimie, physique, géophysique et didactique étaient donc au programme, et chacun de ces exposés a suscité un grand nombre de questions.

Les ateliers du lundi ont permis de travailler en petit groupe sur des sujets plus pointus.

Il faut noter que lors de l'atelier sur « la liaison entre les enseignements secondaires et supérieurs », plusieurs représentants de diverses régions ont fait état d'actions communes SFP-SFC-UdP ayant pour but l'information des enseignants-chercheurs sur l'évolution des enseignements de physique et de chimie du secondaire. Il a été souhaité que les trois

associations dressent un bilan de ces actions communes et incitent les autres régions à en faire de même.

Lors de l'assemblée générale du dimanche matin, les questions « comment faire adhérer les jeunes collègues ? », « qu'attend-on de l'association ? », montrent que tout le mouvement associatif rencontre les mêmes difficultés.

L'une des grandes préoccupations des enseignants est celle de la désaffection des jeunes pour les disciplines scientifiques et cette préoccupation rejoint totalement celle des deux sociétés savantes présentes à ces journées : la SFP (Société Française de Physique) et la SFC. A ce propos, un communiqué de presse, cosigné par les associations de professeurs du secondaire, les associations de professeurs de classes préparatoires aux grandes écoles et les sociétés savantes de physique, de chimie et de mathématiques a été envoyé le lundi 21 octobre. Ce communiqué est disponible sur le site de la SFC (<http://www.sfc.fr>, sous la rubrique « dernière minute »). D'autres actions communes sont à l'étude.

Les **prochaines Journées nationales** de l'UdP se dérouleront à **Strasbourg du 24 au 27 octobre 2003**, et il faut souhaiter qu'un plus grand nombre d'enseignants du supérieur y participent.

**Marie-Claude Vitorge**

# Filières et recyclage 2002

Compte rendu du colloque de l'Ademe, Paris, 12-13 novembre 2002

Organisé par l'Ademe (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), en partenariat avec des associations de producteurs et de recycleurs, le colloque Filières et recyclage 2002, 1<sup>er</sup> colloque dédié à la gestion des produits en fin de vie, a réuni plus de 900 professionnels qui ont échangé et confronté leurs expériences lors de :

- 4 sessions plénières et 2 tables rondes consacrées aux problématiques communes aux diverses filières de recyclage, en France et en Europe ;
- 5 ateliers filières d'une demi-journée chacun, consacrés à l'actualité réglementaire, aux initiatives prises en matière de collecte et de traitement des déchets, aux résultats obtenus et aux problèmes rencontrés dans les domaines suivants : déchets des équipements électriques et électroniques, piles et accumulateurs usagés, véhicules hors d'usage, pneumatiques usagés et déchets de l'agrofourmure ;
- un atelier transversal d'une journée consacré au recyclage des plastiques dans tous les domaines (agriculture, automobile, électricité et électronique, emballage...).

Ce premier rendez-vous national était particulièrement pertinent pour faire le point sur la gestion des déchets par suite :

- de la mise en œuvre significative du principe, déjà inscrit dès 1975 dans la loi sur les déchets, mais resté jusqu'en 1990 sans application concrète, selon lequel **la responsabilité du producteur d'un produit** mis sur le marché peut être impliquée dans la gestion en fin de vie dudit produit ;
- du fait que **le concept de responsabilité partagée** est devenu le socle des réglementations ;
- de la publication de nombreuses **directives européennes**, concernant notamment les batteries (1991), les emballages (1992), les véhicules hors d'usage (2000), les déchets d'équipements électriques et électroniques (en projet), les pneumatiques (en projet) ;
- et de la création en Europe depuis 10 ans, sur une base volontaire ou réglementaire, de nombreux éco-organismes assurant la responsabilité financière et technique des produits en fin de vie.

En France, l'Ademe a joué un rôle important au côté des divers acteurs pour :

- **mener des études** à caractère général, technique ou économique,
- soutenir conceptuellement et financièrement des **projets en R & D** en matière d'éco-conception et de mise au point de nouvelles technologies,
- suivre et soutenir des **opérations pilotes de collecte et valorisation** de produits en fin de vie,
- mettre en place et gérer des **observatoires** ou certaines filières (huiles usagées),
- favoriser les échanges interfilières en créant un **Club des filières** rassemblant les éco-organismes français.

## Les divers ateliers

### Déchets d'équipements électriques et électroniques

En 2000, environ 1,5 million de tonnes de produits usagés contenant souvent des substances dangereuses ont été mis au rebut en France (le gisement en Europe est estimé à 6 millions de tonnes), et une croissance de 3 à 5 % par an est prévisible.

Lors de cet atelier, le point a été fait sur la législation française et européenne en vigueur, sur les deux directives européennes attendues pour 2003 concernant les déchets et la limitation de l'utilisation des substances dangereuses, ainsi que sur la situation présente en France (comportement des ménages selon une enquête Sofres 2002, capacité des sites de traitement). Les résultats de deux opérations pilotes de collecte/traitement/valorisation en France (Elen en région Rhône-Alpes et Screlec en région nantaise) et de deux entreprises opérationnelles en Allemagne (R-plus Recycling pour les réfrigérateurs) et en France (Envie à Strasbourg) ont été présentés.

### Piles et accumulateurs usagés

Le succès des téléphones portables, baladeurs, appareils photo et consoles de jeux a entraîné la mise au rebut en accroissement permanent des piles et accumulateurs usagés. En 2000, pour 31 000 tonnes de piles et accus portables mis sur le marché, seules

3 000 tonnes avaient été collectées.

Depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2001, la collecte est devenue obligatoire.

L'état des lieux en France et en Europe (étude de l'ADIT en 2001-2002), ainsi qu'une expérience réussie de collecte en Belgique, ont été décrits. Une table ronde sur la place de la communication dans le montage des filières de collecte, avec des représentants des entreprises, des associations et des pouvoirs publics, a clôturé cet atelier.

### Véhicules hors d'usage

En 2002, chaque état membre de l'Union européenne doit transposer la directive européenne publiée en octobre 2000, qui impose 85 % de valorisation totale et 80 % de recyclage et réutilisation au 1<sup>er</sup> janvier 2006.

Lors de cet atelier, le point a été fait sur la situation en France, où le taux actuel estimé de valorisation est d'environ 75 %, et en Europe. Pour améliorer ce taux, compte tenu du fait que la proportion de matières plastiques, plus difficiles à recycler que le métal, est en constante augmentation, divers acteurs de cette filière (constructeurs automobiles, entreprises de broyage et de déconstruction des véhicules), ainsi que des spécialistes de l'Ademe, ont évalué les enjeux techniques et économiques.

Ils ont conclu que le véritable problème est d'ordre économique, et son analyse détaillée est en cours d'étude.

### Pneumatiques usagés

Chaque année, environ 400 000 tonnes de pneus usagés sont mis au rebut en France, dont la moitié seulement est valorisée. Aucune directive européenne ne concerne les pneumatiques. En France, la décharge de pneus usagés dans les installations de stockage de déchets ménagers est interdite depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2002, et un décret réglementaire est attendu pour fin 2002.

Lors de cet atelier, l'état des lieux a été fait sur la collecte et la valorisation matière et énergétique des pneus usagés en France, et une table ronde réunissant les professionnels, notamment les manufacturiers regroupés au sein d'Aliapur, a défini les objectifs et

les moyens techniques et économiques nécessaires à la mise en place d'une filière d'élimination et de recyclage de tous les pneus usagés.

#### Déchets de l'agrofourniture

Sous ce vocable sont concernés notamment les produits phytosanitaires non utilisés (emballages plastiques vides qui représentent en France environ 7 500 tonnes par an, et produits non utilisés qui représentent en France environ 1 000 tonnes par an) et les films agricoles usagés (environ 15 000 tonnes par an de déchets plastiques souillés de terre et de matières putrescibles). Ils sont régis en France par le code de l'environnement et font l'objet pour les premiers d'un décret paru en 2002.

Cet atelier a permis de faire le bilan sur les actions entreprises par Adivalor, association créée en 2001 par les professionnels concernés, dans le domaine des produits phytosanitaires. En ce qui concerne les films agricoles usagés, un état des lieux a été décrit et une réflexion s'appuyant sur un écobilan est en cours entre les professionnels et les pouvoirs publics pour structurer cette filière.

#### Recyclage des plastiques

Le recyclage des plastiques est un élément clé de la plupart des filières de recyclage puisque le plastique est le matériau dont l'utilisation a progressé le plus rapidement depuis 1980, notamment dans les industries automobile et électronique.

Lors de cet atelier, l'état de l'art a été exposé par François Jallon (directeur Environnement de la Fédération de la Plasturgie), qui a détaillé les réponses apportées aux exigences des directives et décrets européens et français en matière de valorisation et de recyclage des plastiques contenus dans les déchets électriques et électroniques, les véhicules hors d'usage et les emballages, ainsi que les actions d'éco-conception entreprises dans ces domaines.

Puis, Jean-Charles Caudron, de l'Ademe, a donné les chiffres clés de l'enquête réalisée en 2000 sur cette filière par cet organisme :

- 415 établissements ont été recensés, soit 20 % de plus qu'en 1997 (346).

- La quantité de plastique traitée s'est élevée à 545 000 tonnes, réparties comme suit : 462 000 tonnes collectées à la source (dont 30 % issus de véhicules hors d'usage et 2 % issus de

déchets électriques et électroniques, 45 000 tonnes issues des centres de tri, 38 000 tonnes importées.

- Pour les établissements assurant la collecte, plus des 2/3 des déchets entrants se présentent en vrac.

- Sur les 545 000 tonnes collectées, seules 275 000 tonnes environ sont des déchets post-consommation.

Ensuite, un certain nombre de retours d'expériences en matière de marquage, démontage, tri, traitement et éco-conception des plastiques ont été décrits dans les domaines suivants : ordinateurs (Jean-Maurice Latulippe, président de Recyc-Québec), sièges de bureau (Sophie Labrousse, CTBA et Pascal Gentil, Eurosit), véhicules usagés (Pierre Valersteinas, Renault), déchets d'équipements électriques et électroniques (Daniel Connan, Valdelec), plastiques ménagers (Thierry Oudart, SITA).

Dans la deuxième partie de cet atelier, l'état de l'art en matière de nouvelles techniques pour le recyclage des plastiques a été décrit par Alain Chapelle (délégué général du Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques), qui a notamment fait un bref historique des installations pilotes arrêtées ou en fonctionnement et donné un aperçu du colloque qui s'est tenu à Ostende en septembre 2002, et par Jean-Charles Caudron qui a donné les résultats de l'enquête mondiale réalisée à la demande de l'Ademe qui a recensé les priorités les plus utilisées pour chaque type de polymère, à partir de 111 couples procédé/polymère.

Ensuite, un certain nombre de procédés pilotes ou industriels relatifs au traitement des plastiques ont été décrits en détail :

- recyclage du PVC par le procédé Vinyloop® (Philippe Burgaud, Solvin),
- recyclage des composites thermocissables par solvolysé (Gilles Tersac, École Centrale Paris),

- association de recyclages mécanique et chimique : extrusion réactive notamment du polyéthylène téréphthalate (Alain Michel, université Claude Bernard Lyon I),

- recyclage du polystyrène expansé par dissolution chimique, notamment au Japon (Sony et Furuca) et en Allemagne (Creosolv de la société Creacycle) (Serge Galaup, Eco-PSE),
- glycolysé du polyéthylène téréphthalate des bouteilles de liquides alimentaires et ménagers au moyen de polyols polyesters (Michel Servol, TBI).

Dans tous les ateliers, une plage de

temps libre a été laissée aux intervenants pour échanger leurs connaissances, confronter leurs expériences et tirer des enseignements pour l'avenir.

#### Conclusion

Ce colloque s'est conclu par :

- un **exposé sur la diversité des filières en Europe** (Éric Mugnier, Ernst & Young) qui a permis de dégager un portrait robot de l'éco-organisme européen moyen. Il en ressort notamment que la France est dans une situation intermédiaire parmi les nations européennes pour le recyclage des déchets, les pays d'Europe du Nord ayant légiféré et obtenu des résultats, alors que les pays d'Europe du Sud sont plus attentistes ;

- une **table ronde sur la situation en matière de concurrence, de transparence et de maîtrise des coûts**, avec comme intervenants Jean-Philippe Gorez (Aliapur), Éric Guillon (Éco-Emballages), Pierre de Lépinau (Adivalor), Dominique Maguin (Federec) et Philippe Oudeyer (Screlec).

Les conclusions de ce colloque ont été tirées par Michel Rochet (Ademe), qui a défini les besoins pour la montée en puissance des filières pour le recyclage des déchets :

- création d'**éco-organismes** regroupant les « metteurs sur le marché », ayant pour but de les responsabiliser, de permettre le financement des filières et d'accélérer leur industrialisation ;

- réalisation de **partenariats** entre « metteurs sur le marché » et « déchetters », pour améliorer le fonctionnement des filières par le partage des responsabilités entraînant une nouvelle économie du déchet et du recyclage ;
- fixation rapide de « **règles** » pour le recyclage par les pouvoirs publics ;

- **professionnalisation** accrue des sociétés traitant les déchets pour améliorer la qualité et la traçabilité des opérations effectuées ;

- **soutien à la R & D** pour l'expérimentation permanente des technologies émergentes en matière de logistique et de traitement ;

- création et animation d'**instances de suivi** et de concertation, et d'**observatoires**.

Compte tenu du succès de ce colloque, un deuxième colloque sur le même thème est envisagé pour 2004.

Yves Dubosc

16 mai 2003

**Symposium de Commémoration du 200<sup>e</sup> anniversaire de la naissance de Justus Liebig**

Giessen (Allemagne)

La Société Allemande de Chimie (GDCh) et la Société Justus Liebig organisent cette manifestation qui sera accompagnée de l'attribution de la plaque commémorative : Historische Stätten der Wissenschaft.

- Justus-Liebig-Gesellschaft zu Giessen, Liebigstrasse 12, D-35390 Giessen.

14-21 avril 2003

**128<sup>e</sup> Congrès des sociétés historiques et scientifiques**

Bastia

- Isabelle Tariet. Tél. : 01 55 55 97 78. Fax : 01 55 55 97 60. [congres.cths@recherche.gouv.fr](mailto:congres.cths@recherche.gouv.fr) <http://www.cths.fr>

21 avril-3 mai 2003

**Nanotubes : science et applications**

Aussois

(L'Act. Chim., nov.-déc. 2002, p. 107)

- EcoleNT@lps.u-psud.fr [www.nesting.or.jp/GDRtubes](http://www.nesting.or.jp/GDRtubes)

28-29 avril 2003

**4<sup>e</sup> Conférence Identiplast  
Quoi de neuf dans le recyclage des plastiques ?**

Bruxelles (Belgique)

- <http://www.apme.org>

7-9 mai 2003

**20<sup>e</sup> JIREC-11<sup>e</sup> MIEC  
Que faut-il enseigner en chimie inorganique ?**

Arcachon

Commission Interdivisions Enseignement (L'Act. Chim., février 2003, p. 61)

- Gilberte Chambaud. Tél. : 01 60 95 73 03. [g.chambaud@univ-miv.fr](mailto:g.chambaud@univ-miv.fr)

11-13 mai 2003

**Journées scientifiques**

Landerneau

Section Bretagne-Pays de Loire (L'Act. Chim., février 2003, p. 61)

- [sfc.bpl2003@univ-brest.fr](mailto:sfc.bpl2003@univ-brest.fr) <http://fraise.univ-brest.fr/~bpl2003>

18-23 mai 2003

**Gecom-Concoord 2003**

Ambleteuse

(L'Act. Chim., nov.-déc. 2002, p. 107)

- [gecom2003@univ-lille1.fr](mailto:gecom2003@univ-lille1.fr) [http://www.ensc-lille.fr/actu/gecom/gecom\\_1.html](http://www.ensc-lille.fr/actu/gecom/gecom_1.html)

19-24 mai 2003

**Achema 2003  
27<sup>e</sup> Exposition-congrès internationale du génie chimique, de la protection de l'environnement et de la biotechnologie**

Frankfurt am Main (Allemagne)

- Dechema e.V. Tél. : +49 (69) 7564 152. Fax : +49 (69) 7564 201. [achema@dechema.de](mailto:achema@dechema.de) <http://www.achema.de>

20-24 mai 2003

**Défense des cultures  
Cultures mineures, biopesticides, environnement et avenir**

Aix-en-Provence

Ce colloque est organisé par le Groupe Français des Pesticides (GFP) et le Mediterranean Group of Pesticide Research (MGPR). A cette occasion, le GFP remettra le prix Phytopharma 2003 (voir p. 45).

- GFP-MGPR. Tél. : 04 42 97 16 59. Fax : 04 42 97 15 95. [gfpmgpr@aix.inra.fr](mailto:gfpmgpr@aix.inra.fr) <http://www.europole-med-arbois.org/gfp-mgpr/>

25-30 mai 2003

**European Polymer Federation  
2<sup>nd</sup> summer school  
Nanostructured polymer materials**

Gargnano (Italie)

- <http://www.dcci.unipi.it/~bea/epfschool2003>

29-31 mai 2003

**XEMAT  
International symposium on Xenon  
NMR of materials**

La Colle-sur-Loup (Nice)

(L'Act. Chim., nov.-déc. 2002, p. 107)

- J. Fraissard. Tél. : 01 44 27 60 13. Fax : 01 44 27 55 36. [jfr@ccr.jussieu.fr](mailto:jfr@ccr.jussieu.fr) <http://www.ccr.jussieu.fr/xemat/>

12-13 juin 2003

**8<sup>e</sup> Symposium ICSN  
Substances naturelles et découvertes de médicaments**

Gif-sur-Yvette

sfc

- ICSN. Tél. : 01 69 82 45 93. Fax : 01 69 07 77 52. <http://www.icsn.cnrs-gif.fr>

16-20 juin 2003

**I3S 2003  
International symposium on sensors science**

Paris

- [sensors@mdpi.org](mailto:sensors@mdpi.org) <http://www.mdpi.net/sensors/I3S>

21-26 juin 2003

**Biological surfaces and interfaces  
Euroconference on understanding and improving specific interactions**

Castelvecchio Pascoli (Italie)

- [euresco@esf.org](mailto:euresco@esf.org) <http://www.esf.org/euresco>

23-28 juin 2003

**2<sup>nd</sup> European school on computational chemistry, reaction and molecular dynamics**

Barcelone (Espagne)

**Date limite de soumission : 15 mai 2003**

- 2<sup>nd</sup> Escrmd. Fax : +34 (93) 402 1231. [2escrmd@qf.ub.es](mailto:2escrmd@qf.ub.es) <http://www.qf.ub.es/2escrmd>

25-27 juin 2003

**Colloquium Chemiometricum  
Mediterraneum V**

Ustica (Sicile, Italie)

- Max Feinberg, INRA. [feinberg@inapg.inra.fr](mailto:feinberg@inapg.inra.fr)

29 juin-2 juillet 2003

**PREP 2003  
16<sup>th</sup> International symposium, exhibit & workshops on preparative/process chromatography**

San Francisco (CA, États-Unis)

- Barr Enterprises. Tél. : +1 (301) 668 6001. Fax : +1 (301) 668 4312. [janetbarr@aol.com](mailto:janetbarr@aol.com) <http://www.prepsymposium.org>

30 juin-4 juillet 2003

**IP'03  
IUPAC International symposium on ionic polymerization**

Boston (MA, États-Unis)

- Alice\_Reeve@uml.edu <http://www2.uakron.edu/cpspe/iupac/ip2003.htm>

sfc

sfc

sfc

sfc

6-9 juillet 2003

**International symposium on fluorine in the life sciences**

Bürgenstock sur Lucerne (Suisse)

- M. Schlosser, EPFL.  
Tél. : +41 (21) 693 9351.  
Fax : +41 (21) 693 9365.  
manfred.schlosser@epfl.ch  
<http://sb.epfl.ch/icmb/schlosser>

6-11 juillet 2003

**5<sup>e</sup> Symposium international Nouveaux matériaux pour les systèmes électrochimiques**

Montréal (Canada)

- Bureau des congrès universitaires.  
Tél. : +1 (514) 340 3215.  
Fax : +1 (514) 340 4440.  
newmat@congresbcu.com  
<http://www.newmaterials.polymtl.ca>

7-10 juillet 2003

**Congrès général de la Société Française de Physique**

Lyon

Thèmes abordés : le monde quantique ; des nanosciences aux matériaux ; planète Terre ; physique pour le vivant ; astrophysique, cosmologie et particules.

- sfp\_2003@lasim.univ-lyon1.fr  
<http://lasim.univ-lyon1.fr/SFP2003/>

7-11 juillet 2003

**Centenaire des sociétés royales espagnoles de chimie et de physique**

Madrid (Espagne)

- Secrétariat. Tél. : +34 (91) 204 2600.  
Fax : +34 (91) 547 3324.  
dccimad@viajeseci.es  
<http://www.centenario-bienales.com>

20-24 juillet 2003

**19<sup>e</sup> Congrès mondial de l'International Union of Biochemistry and Molecular Biology (IUBMB)**

Toronto (Canada)

- <http://www.nrc.ca/confserv/iubmb2003/>

20-25 juillet 2003

**ICBIC****11<sup>th</sup> International conference on bioinorganic chemistry**

Jérusalem (Israël)

- <http://www.kenes.com/icbic>

20-25 juillet 2003

**17<sup>th</sup> International symposium on fluorine chemistry**

Shangai (Chine)

- <http://www.sioc.ac.cn/SFC>

3-6 août 2003

**ZMPC 2003****International symposium on zeolites and microporous crystals**

Sapporo (Japon)

- Kohichi Segawa.  
Tél. : +81 (3) 3238 3452. Fax : +81 (3) 3238 4350.  
k-segawa@sophia.ac.jp  
<http://ac3.as.akita-u.ac.jp/ZMPC2003/>

10-15 août 2003

**La chimie aux interfaces****39<sup>e</sup> Congrès de l'IUPAC et 86<sup>e</sup> Conférence de la Société Canadienne de Chimie**

Ottawa (Canada)

- Secrétariat. Tél. : +1 (613) 993 0414.  
Fax : +1 (613) 993 7250.  
iupac2003@nrc.ca. <http://www.iupac2003.org>

24-28 août 2003

**Molecular characterization of polymers**

Bratislava (Slovaquie)

- dusan.berek@savba.sk  
<http://www.upoldber.sav.sk>

31 août-4 septembre 2003

**EuropaCat VI****The European catalysis forum**

Innsbruck (Autriche)

- Claudia Martz. Tél. : +49 (69) 7564 129.  
Fax : +49 (69) 7564 176.

martz@dechema.de  
<http://www.europacat.org>

31 août-5 septembre 2003

**IMSC-2003****16<sup>th</sup> International Mass Spectrometry Society Conference**

Edinburgh (Royaume-Uni)

- Anna Upton. Tél. : +44 1480 88 06 69.  
Fax : +44 1480 88 00 59.  
imscEdinburgh@btinternet.com  
<http://www.imsc-edinburgh2003.com>

15-18 septembre 2003

**Imagerie pour les sciences du vivant et la médecine**

Strasbourg

Date limite de soumission : 15 avril 2003

- Jean-Pierre Gex, ECRIN. Tél. : 01 42 79 50 88.  
gex@ecrin.asso.fr. <http://www.ecrin.asso.fr>

23-25 septembre 2003

**EuroCoat 2003****International exhibition and congress for the paint, pigment, varnish, printing ink, glue and adhesive industries**

Lyon

- Idexpo. Tél. : 01 46 65 18 34.  
Fax : 01 46 63 26 00. info@idexpo.com.  
<http://www.idexpo.com>

10-13 décembre 2003

**Interchimie Maroc****Salon des technologies pour les industries chimique, pétrochimique, pharmaceutique, cosmétique**

Casablanca (Maroc)

- Interchimie. Tél. : 01 47 17 62 91.  
Fax : 01 47 17 63 71. asso-ic@worldnet.fr  
<http://www.interchimie.com>

20-26 juillet 2003

**XI<sup>th</sup> International congress of quantum chemistry 2003**

Bonn (Allemagne)

**Colloques parallèles :**

- 16-18 juillet 2003, à Mülheim (All.) : *Catalysis* ;  
à Nancy : *Modelling chemical reactivity : from gas-phase to solution and enzymes* ;  
à Berlin (All.) : *Multidimensional quantum reaction dynamics*.
- 16-19 juillet 2003, à Bad Herrenalte (All.) : *Electron correlation*.
- 17-18 juillet 2003, à Berlin (All.) : *Multidimensional quantum reaction dynamics*.
- 26 juillet 2003, à Bonn (All.) : *100 years Hellmann*.
- 28-30 juillet 2003, à Berlin (All.) : *Relativistic effects in heavy-element chemistry*.
- <http://www.ICQC.uni-bonn.de>

## Divisions

### Catalyse

12-15 mai 2003

#### Zéolithe Catalyse 2003

Autrans

Cette 2<sup>e</sup> manifestation réunissant la communauté francophone impliquée dans le domaine des zéolithes et/ou de la catalyse se substitue pour cette année aux habituelles réunions du GFZ et du GECAT.

Conférences au programme :

- *Méthodes de diffusion en caractérisation des milieux de synthèse*, par Thomas Zemb (CEA Saclay).
  - *Passage rapide d'une innovation laboratoire à l'application industrielle*, par Quentin Debuisschert (Axens).
  - *Spectroscopies in situ pour la catalyse*, par Françoise Maugé (ISMRA).
  - *Catalyse bifonctionnelle et chimie fine*, par Roland Jacquot (Rhodia Recherches).
  - *Production d'hydrogène pour la synthèse de NH<sub>3</sub>*, par Michel Cauger (Grande Paroisse).
  - *Synthèse de support de catalyseurs*, par Patrick Euzen (IFP).
  - *Dévoiler le mécanisme de formation de la silicalite-1 et de matériaux apparentés par une approche multidisciplinaire*, par Johan Martens (Center for surface chemistry and catalysis, Université Catholique de Louvain, Belgique).
- Le programme détaillé des communications orales et des sessions poster est disponible sur le site du GECAT.

• <http://catalyse.univ-lyon1.fr/GECAT/>

### Chimie analytique

9-11 avril 2003

#### Spectr'Atom 2003

Pau

Discipline des sciences analytiques, la spectrométrie atomique a fait de remarquables progrès dans tous les domaines (chimie, nucléaire, sciences de la Terre, environnement), depuis la préparation de l'échantillon jusqu'à la formulation des données, pour répondre à des questions toujours plus complexes. Cette évolution s'est accompagnée d'une demande de rigueur croissante afin de garantir traçabilité et fiabilité des résultats. Ce colloque, organisé conjointement par la SFC (division Chimie analytique) et la Société de Spectroscopie du Canada, se propose de créer un véritable espace d'échange entre les différents types d'utilisateurs ainsi qu'entre utilisateurs et constructeurs d'instru-

mentation.

Spectr'Atom 2003 s'adresse donc à un très large spectre d'utilisateurs de la spectroscopie atomique, du technicien au cadre supérieur, sans oublier le chercheur. De plus, il a pour ambition de favoriser les échanges et les pratiques avec nos collègues d'expression française : en Europe, Afrique, mais aussi avec nos collègues canadiens francophones, qui ont été pionniers dans certains de ces domaines analytiques. Les matinées seront consacrées à la diffusion des avancées générales dans tous les domaines de la spectrométrie atomique et les après-midi seront organisés sous forme de tables rondes afin de favoriser au maximum les échanges entre les participants.

Afin que les techniciens et opérateurs analystes puissent se mettre rapidement au courant des dernières avancées, l'inscription au congrès pourra se faire dans le cadre de la formation permanente.

- Renseignements : Olivier Donard.  
Tél. : 05 59 80 68 81.  
E-mail : [olivier.donard@univ-pau.fr](mailto:olivier.donard@univ-pau.fr)  
<http://lcbie.univ-pau.fr/SPECTRATOM2003>

### Prix Jeune chercheur Appel à candidatures

La division Chimie analytique attribue deux allocations d'un montant de 350 € chacune pour deux doctorant(e)s présentant une communication orale aux Journées d'électrochimie 2003 ayant lieu au Futuroscope de Poitiers du 2 au 6 juin prochain.

Les candidat(e)s doivent envoyer leur CV accompagné de la lettre d'acceptation de leur communication orale par le Comité scientifique des JE03 à Patrick Arpino, président de la division Chimie analytique, à l'adresse ci-dessous **avant le 15 avril 2003**.

Les candidat(e)s doivent être membres de la SFC ou s'engager à le devenir dès l'attribution des allocations.

- Patrick Arpino, ENSCP, Laboratoire d'électrochimie et chimie analytique, UMR 7575, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.

### Commission Interdivisions Enseignement

#### Prix 2002 : Danielle Cachau-Herreillat

Danielle Cachau-Herreillat est actuellement maître de conférence au Laboratoire de physico-chimie de la matière condensée de l'université de Montpellier II.

Après un séjour de 15 ans en coopération à l'Université de Bangui (Centre Afrique) et de Cotonou (Bénin), elle réintègre l'université de Montpellier en 1988. Durant ce séjour en Afrique, elle

prépare une thèse d'état sur les tellurites et tellurates de lithium qu'elle soutient en 1985 à l'université de Montpellier.

A son retour en France, elle se joint à l'équipe du Centre international francophone pour l'éducation de la chimie (CIFEC) dirigé par Danielle Cros. Son activité d'enseignement est essentiellement consacrée à la promotion du travail expérimental en licence-maîtrise de sciences physiques pour la préparation au CAPES et en maîtrise de chimie pour la formation à la recherche.

C'est ainsi que dès 1988, elle introduit dans son enseignement des « TP autonomes », dans lesquels les étudiants proposent les manipulations qu'ils jugent utiles ou nécessaires et discutent avec l'enseignant du plan de travail qu'ils vont suivre. Cette forme d'enseignement sera institutionnalisée sous forme de module « TER » (travaux d'étude et de recherche personnels) par la réforme de 1992. L'objectif est d'apprendre à utiliser les documents de travail, d'imaginer les modes opératoires et même de déterminer les causes d'échec d'une manipulation. Ce type de recherche didactique a été élaboré au cours de deux stages de DEA, puis d'une thèse (en co-direction avec D. Cros).

L'ensemble du travail sur la recherche d'expériences démonstratives et sur la réflexion didactique de l'enseignement par le biais des travaux pratiques a amené Danielle Cachau-Herreillat à l'écriture d'un ouvrage sur le thème « acide-base » intégrant les outils informatiques de traitement et d'analyse des données, qui vient d'être publié aux éditions De Boeck sous forme d'une banque de manipulations, préfacé par Marc Laffitte.

Danielle Cachau-Herreillat a participé à l'organisation de nombreuses actions et réunions nationales et internationales concernant l'enseignement de la chimie : International conference in chemical education (ICCE de l'IUPAC), European conference on research in chemical education (ECRICE de la Fédération Européenne FECS), Journées pour l'innovation et la recherche pour l'enseignement de la chimie (JIREC de la SFC), pour ne citer que les plus importantes.

Parce qu'il s'agit d'une de nos priorités, il nous a semblé important de récompenser cette année, par le prix de la Commission Interdivisions Enseignement, les efforts d'un enseignant-chercheur qui a consacré une large part de ses activités à promouvoir les travaux pratiques de chimie.

**Gilberte Chambaud**

Présidente de la Commission

## Sections

### Alsace

#### Journées de conférences

Mulhouse

Ces journées se tiendront à l'ENSCMu (amphithéâtre E. Noelling), à 15 h.

- Le **27 mars 2003** : journée de communications qui s'adresse en priorité aux étudiants-chercheurs de dernière année de thèse. Les prix SFC et le prix de la Fondation ENSCMu seront remis vers 18 h.

D'autre part, deux conférenciers viendront présenter des exposés « semi-grand public » :

- Le **7 avril 2003** : *Death of a cancer cell. Can one mimic the process? Polymeric antitumor agents and creativity from the laboratory to the clinic*, par Helmut Ringsdorf (Université de Mainz).

- Le **15 mai 2003** : *Fourier transforms in spectroscopy: from monsieur Fourier to medical imaging*, par Richard R. Ernst (ETH, Zurich), prix Nobel de chimie 1991.

• Jacques Streith. Tél. : 03 89 33 68 71.  
E-mail : j.streith@uha.fr

#### École doctorale de sciences chimiques moléculaires et supramoléculaires

Strasbourg

- **27-28 mars 2003** : Jeremy K.M. Sanders (University of Cambridge, Royaume-Uni).

- **3 avril 2003** : G. Orpen (University of Bristol, Royaume-Uni).

- **4 avril 2003** : *L'électronique plastique serait-elle une technologie de rupture ?*, par Georges Hadziioanou (ECPM-ULP).

- **10 avril 2003** : M.J.G. de Vries (Pays-Bas).

- **11 avril 2003** : *Phosphinimide based transition metal olefin polymerization catalysts: highly active species with unusual deactivation pathways*, par Douglas W. Stephan (NSERC/NOVA et Université de Windsor, Canada).

• Renseignements : Patrick Pale.  
Tél. : 03 90 24 15 17.  
E-mail : ppale@chimie.u-strasbg.fr

### Bretagne-Pays de Loire

#### Nouveau bureau

Président : Yves Le Mest

Vice-présidents : Christian Laurence, Stéphanie Legoupy, Nicolas Mercier, Sandrine Piguel

Trésorières : Bénédicte Douziech et Catherine Elleouet

Secrétaires : Françoise Conan et Raphaël Tripier

Club des jeunes : Sébastien Minguet

• Yves Le Mest, Université de Bretagne Occidentale, 29285 Brest Cedex.  
Tél. : 02 98 01 61 44. Fax : 02 98 01 65 94.  
E-mail : yves.lemest@univ-brest.fr

### Champagne-Ardenne

4 avril 2003

#### Journée scientifique

Reims

Le laboratoire Réactions sélectives et applications (UMR CNRS 6519) et l'université de Reims Champagne-Ardenne organisent une journée scientifique dédiée à **Jean-Pierre Pète**, à l'occasion de son **départ en retraite**.

Cette manifestation se tiendra à la Faculté des sciences de Reims, à partir de 10 h 15.

Jean-Claude Jacquesy (Poitiers), Léon Ghosez (Louvain-la-Neuve et Bordeaux), et Henri Kagan (Orsay) ont accepté de présenter une conférence. Henri Bouas-Laurent (Bordeaux) rendra hommage à la carrière de Jean-Pierre Pète.

La participation à cette journée est libre, mais l'inscription est souhaitée.

• Renseignements : Martine Berly, secrétaire du laboratoire. Tél. : 03 26 91 32 35.  
E-mail : martine.berly@univ-reims.fr

### PACA

3 avril 2003

#### 16<sup>e</sup> Journée de la chimie

Marseille

L'objectif de cette journée régionale est de rassembler les doctorants et les chercheurs en chimie de la région pour leur donner l'opportunité de se rencontrer et d'échanger leurs résultats scientifiques.

Au programme :

- Conférence inaugurale en hommage à Jean-Marie Surzur : *Quelques alternatives radicalaires aux réactions classiques*, par Philippe Renaud (Université de Berne, Suisse).

- *Le verre, de l'art du feu à la chimie douce*, par Jacques Livage (université Pierre et Marie Curie, Paris).

- *Les récepteurs nucléaires : chimie médicinale et applications thérapeutiques*, par Philippe Diaz (Galderma R & D, Sophia-Antipolis).

- *Suivi en continu des propriétés physico-chimiques des milieux aquatiques : mise au point de nouveaux capteurs*, par Jean-Yves Gal (Montpellier II).

- *Étude théorique de la réactivité de l'oxirane avec des organolithiens*, par François Volatron (Orsay).

- *Utilisation de l'hydrogène par les micro-organismes ; de la biologie moléculaire à la chimie théorique, une approche multidisciplinaire du mécanisme enzymatique des hydrogénases*, par Bruno Gugliarelli (université de Provence, Marseille).

Communications orales et présentations de posters seront également au rendez-vous de cette journée qui se terminera par la remise du prix du meilleur poster.

• Renseignements : SFC PACA, Centre de Saint Jérôme, 252 avenue Escadrille Normandie Niemen, 13397 Marseille Cedex 20.  
Tél. : 04 91 28 28 16.  
E-mail : sfcpaca@up.univ-mrs.fr  
www-titane.u-3mrs.fr/sfcpaca

## Groupes

### Électrochimie

#### Prix Jeune chercheur Appel à candidatures

Le groupe Électrochimie, présidé par André Savall, attribue tous les deux ans un prix Jeune chercheur remis à l'occasion des Journées d'électrochimie qui auront lieu cette année à Poitiers du 3 au 6 juin 2003.

Le montant du prix en 2003 sera de 1 000 €.

Cet appel à candidatures s'adresse particulièrement aux jeunes franco-phones (30-40 ans) ayant l'intention de poursuivre une carrière, académique ou industrielle, de chercheur en électrochimie.

Les dossiers de candidatures seront reçus par Jean-François Fauvarque, vice-président du groupe, au CNAM (292 rue Saint-Martin, 75003 Paris), jusqu'au **jeudi 10 avril 2003**. Les dossiers peuvent être fournis sous forme « papier », CD Rom ou disquette. Les candidats recevront un accusé de réception avant le 30 avril.

Il est recommandé aux candidats de faire connaître également par e-mail leur candidature à Anny Jutand (secrétaire du groupe), et d'être présents aux Journées d'électrochimie.

Le candidat s'engage à présenter une conférence thématique aux Journées d'électrochimie de 2005.

Les candidatures seront examinées courant mai par le Comité scientifique du groupe Électrochimie et les résultats seront annoncés aux Journées de Poitiers au moment de l'Assemblée générale.

• Anny Jutand, Laboratoire de chimie de l'ENS, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.  
E-mail : anny.jutand@ens.fr

3-6 juin 2003

**JE 2003**

**Journées d'électrochimie**

Poitiers

Le programme scientifique s'articulera autour des thèmes suivants :

- Electrochimie, photoélectrochimie et nanoélectrochimie interfaciales ;
- Electrochimie moléculaire et bioélectrochimie ;
- Electroanalyse, capteurs, biocapteurs et biopuce ;
- Matériaux d'électrodes, électrodes modifiées, électrocatalyse, générateurs électrochimiques ;
- Thermodynamique et propriétés de transport des électrolytes ; solutions, sels fondus, solides ioniques ;
- Électrosynthèse ;
- Génie électrochimique, procédés de dépollution ;
- Corrosion, passivation ;
- Traitement de surface et dépôts électrochimiques.

Quatre conférences plénières, une douzaine de conférences thématiques sont prévues. Un symposium franco-chinois (*2<sup>nd</sup> Sino-France workshop on surface electrochemistry of molecules of biological interest and biosensor applications*) et un atelier des utilisateurs de microélectrodes à cavité (réseau UMEC) sont également programmés.

- E-mail : JE2003@univ-poitiers.fr  
<http://labo.univ-poitiers.fr/JE2003>

## Formulation

17-18 novembre 2003

**10<sup>e</sup> Journées de formulation**

Toulouse

Après avoir traité, depuis 1993, des thèmes différents lors de chaque manifestation (la rhéologie, le mélange, les paramètres de solubilité, les tensioactifs, les polymères, le moussage, les revêtements de surface, les dispersions et, tout récemment, les produits siliconés et fluorés), ces 10<sup>e</sup> Journées aborderont la relation entre « **énergie et formulation** ». Ce sujet, moins traditionnel pour les formulateurs, se révèle néanmoins extrêmement vaste, puisque la formulation intervient nécessairement dans la mise au point des carburants, des lubrifiants, des explosifs, mais aussi de manière moins évidente dans la recherche sur les piles et batteries et dans la production d'énergie nucléaire ou solaire. Un aspect complémentaire est celui de l'interaction entre source énergétique et produit à formuler.

Ces journées seront donc l'occasion de réunir une communauté scientifique pluridisciplinaire comprenant universi-

taires et industriels intéressés tant par des conférences générales sur l'état de l'art que par des développements plus récents dans des domaines de pointe. A titre encore provisoire, des conférences sont prévues sur :

- l'exploitation du pétrole et du gaz naturel (ex. : boues de forage, transport en émulsion, asphaltènes, inhibiteurs pour hydrates de gaz) ;
- la formulation des carburants (essences pour automobiles, gazole, propergols) et des lubrifiants ;
- la pyrotechnie et les explosifs (émulsions, sécurité) ;
- les piles à combustibles et les piles au lithium ;
- la formulation liée à l'énergie nucléaire ;
- les cellules photovoltaïques « plastiques » (polymères) ;
- les économies d'énergie permises par la formulation de nouveaux matériaux ;
- les interactions énergie-matière en formulation (photochimie, ultrasons)...

- Renseignements sur le programme :  
Jean-Paul Canselier, ENSIACET-LGC.  
Tél. : 05 34 61 52 54. Fax : 05 34 61 52 53.  
E-mail : JeanPaul.Canselier@ensiacet.fr  
Organisation : PROGEP. Tél. : 05 34 63 94 33 ou  
05 34 61 52 89. Fax : 05 34 61 52 53.  
E-mail : progep@ensiacet.fr

19 novembre 2003

**L'enseignement de la formulation**

Toulouse

Les Journées de formulation seront suivies d'une Journée pédagogique sur l'enseignement de la formulation dans le cadre de la réforme des enseignements supérieurs (système 3-5-8 ou L-M-D). Cette journée est organisée par Danièle Clausse<sup>1</sup> et Bernard Waegell<sup>2</sup>.

- Renseignements :  
<sup>1</sup>Tél. : 03 44 23 44 39. Fax : 03 44 20 48 13.  
Daniele.clausse@utc.fr  
<sup>2</sup>Bernard.waegell@wanadoo.fr ou  
bernard.waegell@sterchem.u-3mrs.fr

## Photochimie

28 juin-2 juillet 2003

**2<sup>e</sup> Rencontres méditerranéennes en photochimie**

Taormine (Sicile)

- Renseignements :  
<http://gif.chm.unipg.it/medweb/entry.htm>

## Club Histoire de la chimie

Juin 2003

**Réunion du club**

Lyon

Une journée sera consacrée à **Victor Grignard et le Traité de chimie organique**.

Dans l'analyse de l'œuvre de V. Grignard, peu d'importance a été donnée à ce « monument » de la litté-

rature chimique qu'est le *Traité de chimie organique*. Le projet est d'étudier d'où il vient, comment il a été organisé, quelle image de la chimie organique il donne, et quel a été son impact sur l'histoire postérieure.

Les personnes désireuses d'intervenir au cours de cette journée sont priées d'entrer en relation avec Marika Blondel-Mégrelis, présidente du club.

- E-mail : marika.blondel-megrelis@libertysurf.fr

## Parrainages

29 avril 2003

**L'avenir des nanotechnologies**

**Des matériaux à la biotechnologie**

Paris

La nanotechnologie concerne les matériaux, les moyens et les procédés mis en œuvre pour observer et réaliser des produits, des composants ou des structures dont les dimensions ou les tolérances ont pour ordre de grandeur le nanomètre (10<sup>-9</sup> m). Elle couvre le domaine dimensionnel s'échelonnant de 0,1 à 100 nanomètres.

L'intérêt spécifique de ce thème réside dans le passage du phénomène nanotechnologique en soi du domaine de la recherche amont à celui du monde industriel (spatial, électronique, automobile, chimie, textile, instrumentation, machines, agroalimentaire, cosmétiques, etc.).

Au programme :

- *Présentation des nanotechnologies et du Club Nano*, par André Masson (Club Nano).
- *Les matériaux*, par Vu Thien Binh (université Claude Bernard, Lyon).
- *Mécanique, optique*, par Yves Surrel (CNAM).
- *Nanobiologie*, par Daniel Thomas (CNRS-UTC).

- Renseignements : Sylvie Box, AFM.  
Tél. : 01 47 17 60 74. Fax : 01 47 17 62 51.  
E-mail : sbox@mail.fimeca.com

11-17 mai 2003

**SECO 40**

**Semaine d'étude de chimie organique**

La Grande Motte

Cette manifestation s'adresse à de jeunes chercheurs en fin de thèse, originaires de France, de Belgique ou de Suisse. En parallèle avec les interventions des thésards, huit conférences plénières d'une heure, questions comprises, seront données par des personnalités de la chimie (universitaires, CNRS, industriels...).

- Renseignements : France-Aimée Alphonse.  
E-mail : France-aimée-alphonse@univ-orleans.fr  
<http://www.seco40.fr>

## Réflexions sur l'Annuaire de la chimie des aliments et du goût... suite

Le débat amorcé le mois dernier (p. 62) a rapidement suscité de nombreuses réactions. Nous publions ci-dessous la réponse d'Hervé This à Patrick Arpino.

Merci à Patrick Arpino de me donner l'occasion de ne pas répondre à ses attaques *ad hominem*. Ma personne compte moins que l'intérêt collectif.

Je préfère prouver le mouvement en marchant. Les collègues chimistes seront sans doute intéressés de savoir que mon appel par e-mail a été entendu : plus de 250 collègues de divers horizons m'ont répondu avec un enthousiasme encourageant et accepté que leurs coordonnées figurent dans un fichier Word qui sera gratuitement distribué à tous ceux qui y figurent, bien sûr, et aussi à tous ceux qui le demanderont. Je profite également de l'occasion pour redire mon admiration pour Michael Faraday, l'un des plus grands physico-chimistes de tous les temps, qui s'appliquait six règles : vérifiez ce que l'on vous dit, notez vos idées, ne généralisez pas hâtivement, évitez les controverses, ayez des collaborations, entretenez des correspondances. N'étant pas un génie tel que le grand Faraday, je fais de mon mieux : j'applique ses six conseils. Et, notamment, j'utilise le courriel tout comme il utilisait le courrier, en homme de son époque. Merveilleux outil que l'Internet, qui économise des frais de timbres, de lettres et de télécopie, réservant les crédits de recherche... à la recherche.

Je veux surtout dire ici combien je suis heureux que, à l'heure où se crée cette merveilleuse « Fédération des chimistes français », qui réunira enfin les chimistes de tous les horizons, afin de structurer une communauté forte, les personnes qui ont accepté de figurer dans l'« Annuaire de la chimie des aliments et du goût » soient aussi bien des chimistes organiciens que des physico-chimistes, des biochimistes... et aussi des chimistes analytiques ; je suis heureux, de même, que ces collègues viennent aussi bien du monde industriel que du monde universitaire. 250 inscrits, c'est quand même mieux que 18 !

Faut-il un président à ce groupe ? Les groupes souffrent de deux types de personnes : les autoritaires et les paresseux. N'étant ni l'un ni l'autre, je ne brigue pas de présidence ni de direction, et je crois qu'il suffit que cette liste soit régulièrement entretenue, ce qui n'est pas un travail compliqué ni difficile. En passant, je rends hommage à Marie-Claude Vitorge, qui a proposé que cet annuaire soit en ligne à la Société Française de Chimie, ce qui incitera les collègues à adhérer à notre belle société.

### Pensons maintenant à l'avenir. Qu'allons-nous faire de cet annuaire ?

L'entretenir, le corriger des erreurs qui subsistent ou qui apparaîtront, au gré des mouvements de personnes. Ensuite, le communiquer rapidement aux Éditions Springer, afin que leur prochain *Who's who in food chemistry* soit plus raisonnable que le précédent. Le communiquer aux diverses institutions françaises, européennes (puisque l'heure est aussi à l'Europe) ou internationales.

Et, pourquoi pas, l'utiliser pour créer des rencontres des collègues qui y figurent, et dont les réponses bien souvent enthousiasmantes ont démontré l'utilité de l'outil. L'annuaire est libre ; que chacun l'utilise à son gré, pour le bien de tous. Non, enfin, il n'est pas souhaitable que la division de Chimie analytique, malgré l'estime, l'amitié ou l'admiration que je porte à certains de ses membres, absorbe la nouvelle communauté. Je réserve ma cotisation à la SFC pour la physico-chimie, et nombre de collègues qui figurent sur le nouvel annuaire n'ont rien à faire en chimie analytique !

Hervé This  
chimiste

### Recherche d'anciens numéros...

La nouvelle université de Guilan au Nord de l'Iran recherche quelques numéros du *Bulletin de la Société Chimique de France* et de *L'Actualité Chimique* :

#### *Bulletin de la Société Chimique de France*

1984 (janv.-fév., nov.-déc.)  
1988 (de mai à déc.)

1985 (janv.-fév., mars-avril, mai-juin, sept.-oct.)  
1989 (janv.-fév.)

#### *L'Actualité Chimique*

1981 (6)	1982 (7)	1983 (1)	1984 (4)	1986 (1, 2, 7, 10)
1987 (4, 6)	1989 (1)	1991 (6)	1992 (1, 2, 3, 4)	1993 (2)
1996 (2, 3, 4, 6)		1997 (2)		

• Renseignements : Nadine Colliot, SFC. Tél. : 01 40 46 71 66.

# L'Actualité Chimique

## Le Journal de la Chimie Francophone

### Recommandations aux auteurs

#### I - Nature et contenu des articles

*L'Actualité Chimique* est un périodique qui vise essentiellement à assurer des **échanges** de connaissances, d'idées, de points de vue entre chercheurs, industriels, professeurs de l'enseignement supérieur ou secondaire et étudiants.

En conséquence, la revue présente des **articles scientifiques de haut niveau** relatifs notamment à des avancées importantes des connaissances ou des procédés industriels, des **textes relativement brefs** (au maximum 10 à 15 pages dactylographiées avec double interligne), rédigés en français sauf exception, **actuels, accessibles à l'ensemble des lecteurs**, ne comportant que la bibliographie essentielle (15 à 20 références au maximum).

Les textes publiés dans *L'Actualité Chimique* sont destinés, en général, à être lus par des chimistes non spécialisés dans votre domaine. Il est donc indispensable d'éviter toute rédaction ésotérique et d'explicitier toute abréviation.

Ces textes sont référencés dans *Chemical Abstract*.

#### Modèle des références

- [1] Leclercq M., Jacques J., *Nouv. J. Chim.*, **1979**, 3, p. 629.
- [2] Martin M.L., Martin G.G., *NMR Basic Principles and Progress*, H.F. Linkens, J.F. Johnson, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [3] Costante J., thèse de doctorat (ENS Lyon), **1996**.

#### II - Recommandations d'ordre technique

Les manuscrits soumis à *L'Actualité Chimique* doivent nous parvenir sous deux formes :

##### . Sur trace papier, en 3 exemplaires

Tableaux, figures et références sont appelés dans le texte.

Les tableaux, figures, photos et éventuellement illustrations, de préférence **en couleur**, sont présentés séparément et accompagnés d'une légende en français (comme le texte apparaissant dans les figures).

Les illustrations sont à envoyer sous format word, tiff, jpg, avec une bonne résolution s'il s'agit d'un scan (300 dpi minimum). Si cela n'est pas possible, vous pouvez joindre un original de bonne qualité qui pourra être scanné.

Des **encadrés** explicitant ou mettant en relief un principe ou un fait particulier sont les bienvenus.

##### . Sur disquette ou par voie électronique

De préférence, en Word Mac ou PC. Sinon, merci de préciser sur la disquette le nom du ou des logiciel(s) utilisé(s), ainsi que leur version.

#### Important

Tout manuscrit doit être accompagné :

- d'un **résumé français** et d'un **résumé anglais** (pas plus de 10 lignes dactylographiées), pour une diffusion maximale de la revue,
- de la **traduction du titre en anglais**,
- de **mots-clés** (maximum 5), en français et en anglais,
- des renseignements suivants : **nom, prénom et fonction** (professeur, ingénieur, etc.) de chacun des auteurs ainsi que l'**adresse** complète avec le **téléphone**, le **fax** et l'**adresse électronique**.
- une **photo d'identité en couleur** des auteurs (envoyée sous format électronique tiff ou jpg, résolution minimum 300 dpi, ou par courrier).

L'Actualité Chimique  
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.  
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61.  
E-mail : [ac@sfc.fr](mailto:ac@sfc.fr)  
Serveur : <http://www.sfc.fr>

The whole world of

# CHEMISTRY

*Chemistry – A European Journal* is an international forum for the publication of the most innovative full papers and concepts from all areas of chemistry and its related fields.

Your research will benefit from the first-rate **Full Papers** and the great features such as **Concepts**, which provide a valuable insight into new areas of chemistry and new solutions to research problems.

*Chemistry – A European Journal* is jointly owned by 14 European chemical societies.



EUChemSoc

A comparison of the page prices and Impact Factors of similar journals underlines that *Chemistry – A European Journal* gives you excellent value for your money. This journal is essential in every chemistry library.

every two weeks

2003 Volume 9  
24 issues per year  
ISSN Print 0947-6539  
ISSN Electronic 1521-3756  
For more information please see  
[www.ChemEurJ.org](http://www.ChemEurJ.org)



- The ISI Impact Factor is 4.614
- *Chemistry – A European Journal* is available online through Wiley InterScience. [www.InterScience.wiley.com](http://www.InterScience.wiley.com) – Benefit from the Wiley InterScience features such as
- EarlyView  
This service delivers fully citable individual articles online as soon as they are peer-reviewed and complete.
- CrossRef  
This reference linking system enables you to move seamlessly from the references to the cited journal articles.
- Easy online submission through the Web

# 2003

Register to Wiley InterScience to browse the **FREE** online sample copy and receive **FREE** Tables of Contents automatically by E-mail.

Please send a free sample copy

Please enter our/my 2003 subscription to  
*Chemistry – A European Journal*

Institutional rates:

	print or electronic	electronic + print
Europe	<input type="checkbox"/> € 2248	<input type="checkbox"/> € 2361
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 3818	<input type="checkbox"/> SFr 4009
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$ 2578	<input type="checkbox"/> US\$ 2707

Personal rates for members of the owner societies:

Europe	<input type="checkbox"/> € 188
Switzerland	<input type="checkbox"/> SFr 298
All other countries	<input type="checkbox"/> US\$ 259

Prices include postage and handling charges.

Please tick:  home  business

Name

Address

City/Postcode

Country

Membership-No.

Date/Signature

Please return this order form to  
your local subscription agent or to:

WILEY-VCH Customer Service  
P.O. Box 10 11 61  
69451 Weinheim, Germany  
Phone: +49 (0) 6201-606 147  
Fax: +49 (0) 6201-606 172  
e-mail: [subservice@wiley-vch.de](mailto:subservice@wiley-vch.de)  
[www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de)

John Wiley & Sons, Ltd. • Journals  
Administration Department  
1 Oldlands Way • Bognor Regis  
West Sussex, PO22 9SA, England  
Phone: +44 (0) 1243-779 777  
Fax: +44 (0) 1243-843 232  
e-mail: [cs-journals@wiley.co.uk](mailto:cs-journals@wiley.co.uk)



WILEY-VCH