

Mensuel
numéro

7

Juillet 2002

l'actualité chimique

**Patrimoine
et
chimie**

**Faut-il
encore
enseigner
les sciences ?**

**La chimie fine
en Allemagne :
une santé robuste**

sfc
société
française
de chimie

CHAQUE MOIS UNE INFORMATION LARGE ET APPROFONDIE



Revue de la Société
de l'Électricité, de
l'Électronique
de l'Information
et de la
Communication

Mensuel d'information et organe d'expression de la Société des électriciens et des électroniciens, au service des ingénieurs de l'industrie.

la **REE**, Revue de l'électricité et de l'électronique, est un outil de connaissance qui propose chaque mois un état de l'art des technologies et des équipements qu'ils utilisent.

REE passerelle entre la formation, les écoles d'ingénieurs et le monde industriel.

Tarifs d'abonnement :

ISSN : 1265-6534
11 numéros par an

• Membres SEE et particuliers

France & UE (TVA 2.1% comprise) 90 €
Reste du Monde (prix HT) 92 €

• Institutions

France & UE (TVA 2.1% comprise) 120 €
Reste du Monde (prix HT) 122 €

Commander auprès de votre agence d'abonnement ou directement à l'adresse suivante :

REE • Service Abonnements

5-7 rue Marcelin Berthelot

92762 Antony Cedex

Fax 01 69 86 06 78

subscribers@edpsciences.org



Recevez gratuitement pendant 2 mois la revue REE en nous retournant ce bon de commande.

Date :

Institution :

Service/Département :

Nom :

Fonction :

Adresse :

CP/ZIP :

Ville :

Pays :

E-mail :

Prière de cocher cette case, si vous ne souhaitez pas apparaître dans nos fichiers d'adresses (conformément aux dispositions de l'article 34 de la loi "Informatique et Libertés" du 6 janvier 1978).

code : AC7/02

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), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), M. Carega (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. Gruson (IFP), J.-F. Lambert (div. Cat.), P. Pichat (ADT), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), M. Verdaguer (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 Mathy,
président de la Société Française de Chimie

Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy
Maquettage articles : e-Press, 197, Bd Zerkoutni
20000 Casablanca (Maroc)
ISSN 0151 9093
Commission paritaire n° 0402 G 75884

DIFFUSION

EDP Sciences S.A. 17, avenue du Hoggar,
PA de Courtaboeuf, BP 112, 91944 Les Ulis Cedex A
<http://www.edpsciences.org>
Tél. : 01 69 18 75 75 - Fax : 01 69 28 84 91
Marketing : Isabelle Pouliquen

PUBLICITÉ

Céline Hoarau, EDP Sciences
Tél. : 01 69 18 15 12 - Fax : 01 69 86 07 65
hoarau@edpsciences.org
Index des annonceurs : p. 38

© SFC 2002 - Tous droits réservés
Dépôt légal : juillet 2002

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 2002 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)
Particuliers : France 70 € - Étranger 75 €
Institutions : France 168 € - Étranger 180 €
Membres de la SFC : nous consulter
Abonnement : EDP Sciences
subscribers@edpsciences.org
Prix de vente au numéro : 15,5 €



Éditorial

« Chimie d'en Haut, Chimie d'en Bas », par **B. Sillion**

Recherche

Communications : « Patrimoine et chimie »

Pigments historiques sous rayonnement laser (IR, VIS et UV),
par **M. Chappé, J. Hildenhagen, K. Dickmann et M. Bredol**
Compréhension des mécanismes de coloration des liants protéiques
picturaux à l'aide du Noir Amide 10B, par **C. Mathe et C. Vieillescazes**

Industrie

Comment Wacker a-t-il surmonté la crise des semi-conducteurs ?
par **G. Schorsch**
Bayer plie... mais ne rompt pas, par **G. Schorsch**

Enseignement

Faut-il encore enseigner les sciences ?, par **A. Giordan et F. Pellaud**
Les travaux pratiques
Le dosage de l'urée : méthode enzymatique,
par **J.-C. Hierso, E. Collange et D. Lucas**

Histoire de la chimie

Au temps de l'établissement de la structure du ferrocène.
Témoignage de cette aventure, par **F.A. Cotton**
Grignard et les terpènes, par **P. Jaussaud**

Sociétés savantes

La SFIP, Société Française des Ingénieurs des Plastiques

Informations générales

Livres et médias

Manifestations

Produits renouvelables, vers un nouvel âge d'or du végétal ?
Compte rendu du colloque de l'Ademe, Paris, 15 janvier 2002,
par **R. Messal**
Calendrier

Activités de la SFC

Courrier des lecteurs



Le Centre de Conférences Edouard VII, situé en plein cœur de Paris, est le lieu idéal pour vos séminaires, vos conférences et réunions.

Avec ses infrastructures modernes, ses équipements technologiques de dernière génération, son service haut de gamme et son cadre prestigieux, le Centre de Conférences Edouard VII est un outil de premier choix pour valoriser votre activité auprès de tous vos partenaires.

Centre de Conférences Edouard VII

23 Square Edouard VII
75009 PARIS

www.servcorp.fr Tel. : 01 53 43 91 00
Confere@servcorp.fr Fax. : 01 53 43 91 91
Contact : Mme Françoise LESUSSE

SE R V C O R P

« Chimie d'en Haut, Chimie d'en Bas »

« *La Chimie est comme une souveraine* » écrit Arsène Schun, président de la Société de Chimie Industrielle (SCI), dans l'éditorial du n° 1 de *SCI info*, « *elle règne sur toutes les industries, et aucune ne peut s'en passer* ».

La formule est, certes, ambitieuse, mais cette vision « d'en Haut » est sans doute... très optimiste, car qui peut penser que cette chimie règne en majesté ? ! Le moins que l'on puisse dire est que son règne est contesté.

Les médias sont, on l'a constaté maintes fois, injustes avec la chimie, car elle avance masquée dans la plupart des réalisations industrielles modernes. Mais l'opinion qui ne le sait pas la condamne sans appel, considérant qu'elle est responsable des accidents, des pollutions, du réchauffement... Fermons vite les usines et le monde ira mieux ! La même opinion sait que les accidents dans les transports causent plus de 8 000 morts par an mais, fort heureusement, n'en rend pas responsable l'industrie automobile...

Que faire ? Arsène Schun évoque les efforts que la SCI doit faire et les axes qu'elle doit promouvoir pour se « redessiner » dans le cadre du « concept de l'unité de la discipline chimique ». S'étonnera-t-on que la SFC retrouve ses propres réflexions lorsqu'il s'agit de favoriser le rapprochement entre recherches publiques et privées, lorsqu'il s'agit d'organiser des colloques rapprochant le monde de la recherche universitaire et celui de l'industrie, lorsque l'on veut renforcer la représentativité de la chimie française, et assurer l'excellence de la formation ?

La force de la SFC réside dans la diversité de ses membres individuels qui représentent des disciplines scientifiques différentes et des domaines d'activités (universitaires et industriels) complémentaires.

Certes, nous le rappelions récemment, nous sommes encore trop peu nombreux, mais nous représentons aussi « la Chimie d'en Bas » qui s'exprime sur le terrain dans nos divisions et nos sections locales.

Si l'on veut créer les conditions d'un rapprochement entre les diverses composantes de ce que j'appelais une mosaïque d'associations, il faut tout d'abord que les familles de la « Chimie d'en Bas » travaillent ensemble. Nous le faisons avec d'autres associations : la Société Française de Métallurgie et des Matériaux (SF2M) pour le numéro spécial sur les matériaux, l'Association Française de l'Hydrogène (AFH2) pour celui sur l'hydrogène, la Société Française de Physique (SFP) pour les « Entretiens Physique-Industrie »..., mais nous le faisons aussi avec des grands organismes de recherche : le CNRS pour le numéro « Chimie et vie quotidienne » et celui sur les matériaux, l'Institut Français du Pétrole (IFP) pour celui sur la catalyse...

Je ne doute pas que des dossiers puissent être élaborés en commun avec la SCI et publiés dans notre journal pour l'illustration du rôle positif de la chimie. Ne sommes-nous pas de vieux amis... de plus de 30 ans ?

Bernard Sillion
Rédacteur en chef

Prochain numéro

Août-septembre

Numéro spécial « Catalyse enzymatique »

Nouvelles activités enzymatiques et leur modulation
Bioconversion
Enzymes et environnement

Pigments historiques sous rayonnement laser (IR, VIS et UV)

Marie Chappé, Jens Hildenhagen, Klaus Dickmann et Michael Bredol

Summary

Laser irradiation of historic pigments at IR-, VIS- and UV wavelengths

The possibility to use laser radiation to clean historical objects has been established for several years. A complex case and widely met problem are polychromes. They react (chemically as also physically) very sensitive towards laser radiation. In this study the reaction of pigments was investigated in dependency on the incident wavelength (Nd:YAG, $\lambda = 1\ 064, 532, 355$ and 266 nm) and energy density. The chemical and also the physical interactions were investigated. In this work, the following analytical methods were used: differential thermal analysis (DTA), colour measurements (CIE-L*a*b*), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). It turned out that the colour change of the pigments can have different origins: they can for instance be induced by laser induced oxidation, reduction or phase changing. Most of the pigments show reactions at very low energy densities ($H < 100$ mJ.cm⁻²). Overall the fundamental wavelength of the Nd:YAG-laser ($\lambda = 1\ 064$ nm) proved to be most suitable, whereas $\lambda = 355$ nm shows most influence on the colour change.

Mots-clés

Pigment, laser Nd:YAG, décoloration, réactions chimiques et physiques, objets d'art.

Key-words

Pigment, Nd:YAG-laser, colour change, chemical and physical reactions, historical objects.

Depuis quelques années, il est acquis que l'utilisation du laser pour le nettoyage des objets d'art ou historiques apporte de nombreux avantages. Un cas complexe et répandu pose cependant problème : la polychromie réagit très sensiblement sous rayonnement laser et peut subir un changement de couleur provoqué par des réactions chimiques ou physiques. L'étude présentée ci-après traite de ce problème.

But de la recherche

Lors de l'application de la technique de nettoyage par le laser sur des sculptures, des décolorations ont été observées dans les polychromies [1-10]. Dans plusieurs travaux, ces changements de couleur ont été étudiés. Cependant, la plupart ne se sont intéressés qu'à la longueur d'onde de base du Nd:YAG. J. Nimmrichter a mené trois études sur le thème [11-12] : différents pigments appliqués à l'aide de plusieurs liants sur du calcaire, un échantillonnage vieux de 30 ans et sept peintures sous une couche de saleté ont été testés sous les rayonnements du laser Nd:YAG ($\lambda = 1\ 064$ nm). Les résultats ont montré que le changement de la couleur augmente avec la densité d'énergie appliquée et qu'à partir de « 500 unités » (100 unités = 57 mJ), tous les pigments ont changé de couleur. L. Shekede a observé l'influence des rayonnements laser ($\lambda = 1\ 064$ nm) sur des peintures murales [13-14]. Il en ressort qu'un changement de couleur a été induit pour tous les pigments irradiés ($H = 0,59$ et $0,43$ J.cm⁻²). R. Fuchs a analysé les causes chimiques et physiques possibles induites par le laser [15]. Quelques pigments se sont obscurcis lors du traitement par le laser Nd:YAG en raison de changement de phases cristallines, ou de réactions chimiques ou physiques. Pour une étude systématique de l'interaction entre le rayonnement du laser Nd:YAG et de différents pigments, R. Sobott a mené une série de tests sur des échantillons de pigments appliqués sur

un carton à l'aide de cinq liants différents [16-17]. La plupart des pigments se sont soit obscurcis, soit éclaircis sous l'influence des radiations. Les réactions provoquant ces changements de couleur ont été identifiées comme des changements de phases cristallines ou des réactions de dissociation thermique. Il a été de plus observé que les pigments humidifiés peuvent être partiellement nettoyés sans changement de couleur. Dans une étude de P. Pouli *et al.*, quatre des pigments moyenâgeux les plus importants ont été traités (Nd:YAG, $\lambda = 1\ 064$ nm), étudiés et analysés [18]. Sous rayonnements ($H = 300$ mJ.cm⁻²), les pigments sont devenus gris, voire noirs, deux d'entre eux ont retrouvé leur couleur d'origine après quelques jours. Les analyses ont montré qu'une réduction a eu lieu lors de la radiation. J. Hildenhagen *et al.* ont testé 48 pigments mélangés à différents liants et appliqués sur un carton, à l'aide du laser excimer ($\lambda = 248$ nm) [19]. Pour tous les échantillons, une réaction induite par le laser excimer a été détectée ($H = 35$ jusqu'à 375 J.m⁻² ; pour 90 % des échantillons, une densité d'énergie à partir de $H = 5$ J.m⁻² provoque un changement de couleur).

Dans l'étude présentée ici, nous avons observé les changements possibles de couleur de 11 pigments purs (i.e. sans liant ni solvant) en utilisant pour la première fois les 4 longueurs d'onde du laser Nd:YAG ($\lambda = 1\ 064, 532, 355$ et 266 nm). Les réactions chimiques et physiques conduisant à une décoloration ont été analysées.

Partie expérimentale

Préparation des échantillons

Tous les pigments historiques que nous avons utilisés sont disponibles commercialement sous forme de poudre (tableau I) [20]. Or le rayon laser éjecterait la poudre qui ne

Tableau I - Liste des pigments utilisés et de leurs compositions chimiques.

| Nom | Composition chimique | Couleur | Période d'utilisation |
|-------------------------|--|---------|---|
| Blanc de plomb | $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ | blanc | depuis l'Antiquité jusqu'au XIX ^e |
| Blanc de zinc | ZnO | blanc | depuis le XVIII ^e |
| Terre de Sienne | $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | jaune | depuis l'Antiquité |
| Jaune de Naples (imité) | BiVO_4 | jaune | remplacement moderne de $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$ |
| Vermillon | HgS | rouge | depuis l'Antiquité |
| Minium | Pb_3O_4 | rouge | depuis l'Antiquité |
| Laque de Garance | sel basé sur l'alizarine | rouge | depuis l'Antiquité jusqu'au XIX ^e |
| Oxyde vert de chrome | Cr_2O_3 | vert | depuis le XIX ^e |
| Malachite | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | vert | depuis l'Antiquité |
| Bleu de cobalt | $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | bleu | depuis le XVIII ^e |
| Bleu outremer | $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$ | bleu | depuis l'Antiquité |

serait plus en quantité analysable. Nous avons donc opté pour l'utilisation de pilules de 13 mm de diamètre et environ 5 mm de largeur, obtenues en pressant les pigments à l'aide d'une presse spéciale (entre 7 et 15 tonnes). L'avantage de cette méthode est que ces pilules, qui resteront stables sous le rayonnement, ne contiennent que les pigments purs. Les réactions provoquées sous rayonnement laser par des liants ou autres produits chimiques sont ainsi évitées.

Dispositif laser

Pour l'irradiation des pigments, un laser de type Nd:YAG de la société française Thomson-CSF Laser, modèle SAGA 220/10 a été utilisé (figure 1). Ce laser est un laser à impulsion « Q-switched » générant de hautes fréquences harmoniques de 2ω , 3ω , 4ω en dehors de la longueur d'onde fondamentale utilisant des cristaux optiques non linéaires. La cadence de répétition est ajustable entre 1 et 10 Hz. Une impulsion seule est également possible. Chaque impulsion dure de 6 à 8 ns. La puissance moyenne du laser à 1 064 nm est de 15 W. Différents cristaux KDP sont placés à l'extérieur du résonateur pour générer les modes de hautes fréquences mentionnés ci-dessus. Une description plus détaillée du dispositif, incluant les données techniques, est présentée dans la référence [21].



Figure 1 - Laser Nd:YAG (type SAGA 220/10) avec quatre longueurs d'onde, utilisé dans l'étude des décolorations des pigments historiques sous rayonnement laser.

Traitement des échantillons

Pour chaque longueur d'onde, les pilules de pigments sont traitées successivement. En commençant par la densité d'énergie la plus faible, on augmente lentement soit jusqu'à atteindre la densité d'énergie la plus élevée possible, soit

jusqu'à ce que la décoloration soit constante. Chaque pilule a été irradiée dix secondes par longueur d'onde et pour chaque densité d'énergie, à une cadence de répétition de 10 Hz.

Méthodes d'analyse

Un spectre de réflexion a été relevé pour chaque pigment avant le traitement par laser, afin d'obtenir un ordre de grandeur du coefficient d'absorption pour les longueurs d'onde utilisées. En raison de l'influence critique qu'a la chaleur lors de l'irradiation, nous avons également procédé à l'enregistrement pour chaque pigment d'une analyse thermodynamique (DTA), avant irradiation. Les méthodes suivantes ont été réalisées avant et après le traitement par laser : la mesure de la couleur est l'un des paramètres les plus importants de notre étude. Tout d'abord, nous voulons définir précisément la couleur de nos pigments mais aussi pouvoir calculer précisément le changement de couleur. Pour ce faire, nous avons utilisé le système CIE-L*a*b* [22]. Par l'intermédiaire de la diffraction de rayons X, nous avons étudié les phases cristallines, mais aussi la composition chimique des pigments. Enfin, la microanalyse EDX nous a permis de définir la distribution des éléments sur une échelle microscopique.

Résultats

Après analyses, nous pouvons donner les explications suivantes quant à la décoloration des pigments observés, indépendamment de la longueur d'onde appliquée :

Carbonates basiques

Il s'agit du blanc de plomb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) et de la malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). Le blanc de plomb est un pigment blanc. Sous irradiation laser par les 4 longueurs d'onde, il devient tout d'abord gris, puis noir. Les changements de couleur se produisent à de très basses densités d'énergie et sont plus importantes à 266 et 355 nm (figure 2). Après le traitement, on peut observer dans les jours suivants que le pigment irradié retrouve partiellement sa couleur originale dans des conditions normales d'air et de température.

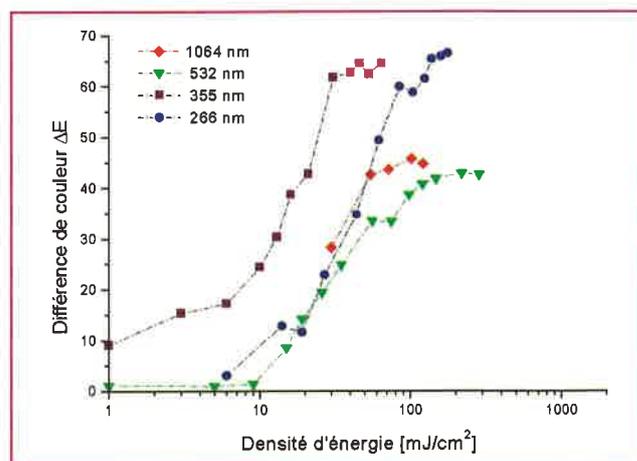


Figure 2 - Influence de la longueur d'onde et de la densité d'énergie sur la modification de couleur du blanc de plomb.

Glossaire

Méthodes d'analyse mises en œuvre

Analyse thermo-différentielle (DTA)

Mesure de couleur (CIE-L*a*b*)

Diffraction de rayons X (XRD)

Microanalyse électronique (EDX)

Densité d'énergie

Quantité d'énergie (J) appliquée à une unité de volume (m^3) ou de surface (m^2). Dans le cas du laser, la densité d'énergie ($J.m^{-2}$) correspond à l'énergie du rayonnement lumineux appliquée à la surface du spot.

Laser

De l'anglais « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation », traduit par « amplification de lumière par émission stimulée de rayonnement ». Il s'agit d'un générateur et amplificateur d'ondes électromagnétiques cohérentes, dans le domaine spectral de l'ultraviolet, du visible et de l'infrarouge. Le rayon lumineux est monochromatique et n'est pas projeté dans toutes les directions mais réuni en un faisceau, ce qui permet une focalisation très précise avec un haut débit. Le laser est utilisé dans de nombreux domaines : traitement de surface, médecine, transfert d'information, analyses chimiques, soudage etc. Dans celui de la restauration d'art, il est surtout employé pour provoquer un nettoyage photochimique ou photothermique, pour éliminer une couche (pollution, corrosion, saleté, etc.) ou un glacis non désirés.

Laser Nd:YAG

Laser dit « à solide », dont le faisceau lumineux est produit par un cristal YAG (Yttrium Aluminium Grenat) doté de néodyme. Ce laser est le plus utilisé dans la restauration d'art et produit la longueur d'onde de 1 064 nm (IR). Certains de ces lasers permettent également les longueurs d'onde de 532 (VIS), 355 (VIS) et 266 nm (UV).

Modification de couleur

Une couleur est définie par sa teinte, son niveau de saturation et sa clarté (ou luminance), et peut être

exprimée par exemple dans le système CIE-L*a*b* dont les coordonnées sont mesurables à l'aide d'un spectromètre. Une modification de la couleur s'exprime alors par la différence entre les coordonnées de cette couleur dans le système.

Peinture

Une peinture est un mélange de deux composés. La couleur est atteinte grâce à un colorant ou un pigment ; la consistance liquide, puis solidifiée au séchage, est atteinte grâce à un liant (pouvant être accompagné de charge, diluant ou siccatif). En mélangeant ces deux composés, on obtient une solution, émulsion ou dispersion liquide colorée, qui se laisse facilement étendre. Après séchage, la peinture sera soit sous forme de couche solide fixée à un substrat, soit aura teinté chimiquement le substrat (cf. teinture textile). La peinture était et est parfois toujours mélangée par l'artiste peintre lui-même, chacun ayant sa propre recette pour chaque couleur, en fonction de son expérience, ses connaissances ou de son environnement.

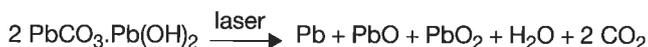
Pigment

Substance colorante insoluble qui, après séchage du liant, se trouve à la surface du support, au contraire des colorants, substances colorantes solubles qui colorent chimiquement en se fixant aux support. Les pigments sont de petits cristaux, dont la taille définit l'intensité de la couleur. La teinte est définie par l'absorption de la lumière. Un ou plusieurs pigments mélangés à un liant constituent la peinture.

Les pigments se partagent en 4 familles : pigments minéraux naturels (le vermillon ou la malachite dont on trouve les cristaux dans la nature...), organiques naturels (le safran tiré de la fleur de safran, l'indigo tiré des feuilles de la plante indigo...), minéraux artificiels (minium, blanc de plomb, bleu outremer...), organiques artificiels (l'alizarine indispensable pour la laque de Garance...).

Quant à la malachite (verte), elle devient noire sous rayonnement laser de densités d'énergie croissantes. La *figure 3* montre cette décoloration pour $\lambda = 266$ nm. Le seuil a été estimé à 19 mJ.cm^{-2} . Un comportement similaire a été observé pour 532 et 355 nm. $\lambda = 1 064$ nm se trouve être une exception : le seuil de décoloration a été mesuré à 120 mJ.cm^{-2} .

L'analyse par diffraction de rayons X (XRD) du blanc de plomb après irradiation prouve la présence de plomb et d'oxydes de plomb (PbO et PbO_2). Bien que l'analyse par EDX n'apporte rien de plus puisqu'il n'y a eu ni apport ni disparition d'éléments, la présence de plomb pur est démontrée par la prise de vue SEM représentant la forme caractéristique sphérique du plomb (*figure 4*). La réaction responsable du changement de couleur du blanc de plomb est donc :



Il s'agit d'une dissociation thermique, confirmée par l'analyse DTA pronostiquant une dissociation produisant du PbO à partir de 220°C . La couleur grise serait donc due au plomb (gris foncé), PbO (jaune) et PbO_2 (noir), mélangés au blanc de plomb n'ayant pas réagi. Le regain de couleur observé peut ainsi être expliqué par une réaction de Pb à l'air produisant du PbO et du Pb(OH)_2 qui, en contact avec le CO_2 ambiant, reproduisent du blanc de plomb.

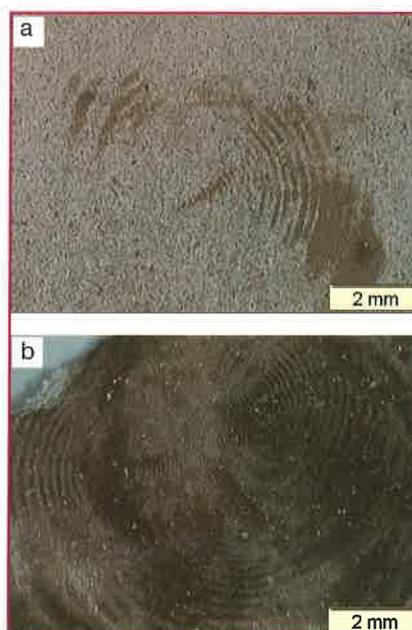


Figure 3 - Malachite après irradiation laser sous $\lambda = 266$ nm.
a) $H = 19 \text{ mJ.cm}^{-2}$; b) $H = 177 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

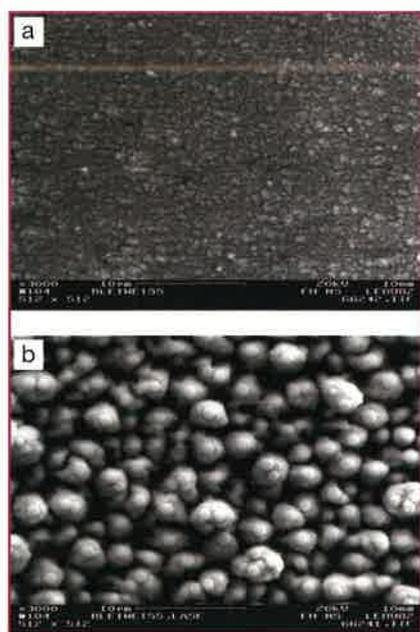
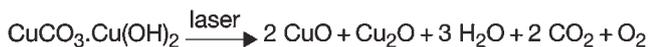


Figure 4 - Image SEM du blanc de plomb avant et après irradiation (x 3 000). La présence du plomb pur est reconnaissable à sa forme sphérique typique.
a) avant irradiation ; b) après irradiation.

L'analyse de la malachite par XRD montre la présence de CuO et de Cu₂O, tandis que l'EDX indique une diminution du taux d'oxygène et une augmentation de celui de cuivre. Ce qui tend à dire que la réaction provocatrice de la décoloration est une réduction :



Cela correspond de nouveau à l'analyse DTA prévoyant la dissociation thermique de la malachite en CuO (300 °C), lui-même oxydé dans une 2^e étape en Cu₂O (1 000 °C).

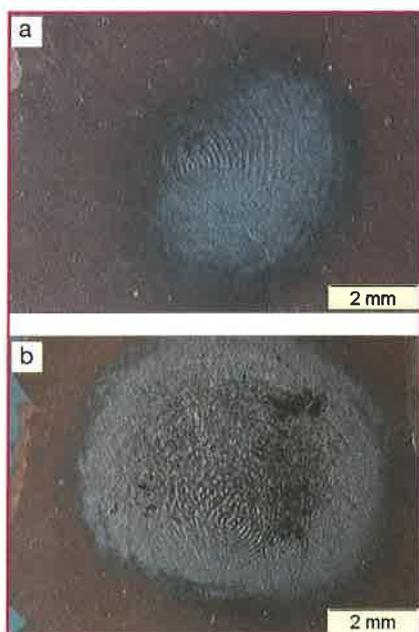


Figure 5 - Vermillon après irradiation sous $\lambda = 355 \text{ nm}$.
a) $H = 6 \text{ mJ.cm}^{-2}$; b) $H = 40 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

Sulfure

L'unique sulfure que nous ayons observé est le vermillon, sulfure de mercure (HgS). La décoloration du vermillon (de rouge à noir) commence avec une densité d'énergie inférieure à 1 mJ.cm^{-2} , comme le montre la figure 5 avec l'exemple de $\lambda = 355 \text{ nm}$. Le vermillon n'est donc pas un pigment traitable par laser (tableau II).

L'analyse de l'échantillon après irradiation montre par XRD un changement de phase, de la forme hexagonale (rouge) à la forme cubique (noire, brillance métallique). L'EDX ne montre aucun changement, ce qui signifie que les éléments se trouvent toujours dans un même

Tableau II - Seuil de décoloration des différents pigments, en mJ.cm^{-2} . « impropre » désigne un pigment subissant une décoloration en-dessous de $H = 40 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

| Pigment | 266 nm | 355 nm | 532 nm | 1 064 nm |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| Blanc de plomb | impropre | impropre | impropre | impropre |
| Blanc de zinc | 100 | 60 | 170 | 220 |
| Terre de Sienne | impropre | impropre | < 75 | 100 |
| Jaune de Naples imité | impropre | impropre | impropre | impropre |
| Vermillon | impropre | impropre | impropre | impropre |
| Minium | impropre | impropre | impropre | 100 |
| Laque de Garance | impropre | impropre | impropre | 200 |
| Oxyde vert de chrome | 62 | 64 | 75 | 173 |
| Malachite | impropre | impropre | impropre | 125 |
| Bleu de cobalt | 100 | 130 | 400 | 600 |
| Bleu outremer | 139 | 129 | 179 | 750 |

rapport, pouvant correspondre à un changement de phase. Par conséquent, la réaction physique provoquant la décoloration du vermillon est la suivante :



Cette réaction ne correspond nullement à celle prévue par la DTA. Ce n'est donc pas une réaction thermique, ce qui laisse penser qu'il s'agit d'une réaction photochimique.

Aluminosilicate

Le bleu d'outremer ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_4$) est le seul aluminosilicate que nous avons étudié. Il s'est trouvé que ce pigment est également très stable : il ne montre aucune modification de couleur en-dessous des densités d'énergie $H = 130\text{-}180 \text{ mJ.cm}^{-2}$ pour $\lambda = 266, 355$ et 532 nm et $H = 750 \text{ mJ.cm}^{-2}$ pour $\lambda = 1 064 \text{ nm}$. Au-dessus de ces seuils, le bleu devient tout d'abord bleu foncé, puis jaune et enfin blanc (figure 6).

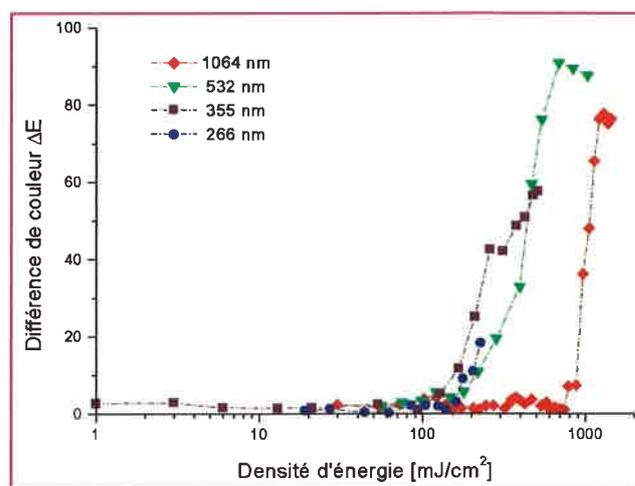


Figure 6 - Influence de la longueur d'onde et de la densité d'énergie sur la modification de couleur du bleu outremer.

L'analyse par XRD du bleu d'outremer n'a pas pu démontrer de changement au niveau cristallin. Par contre, l'analyse EDX a permis de prouver une diminution du taux de soufre dans

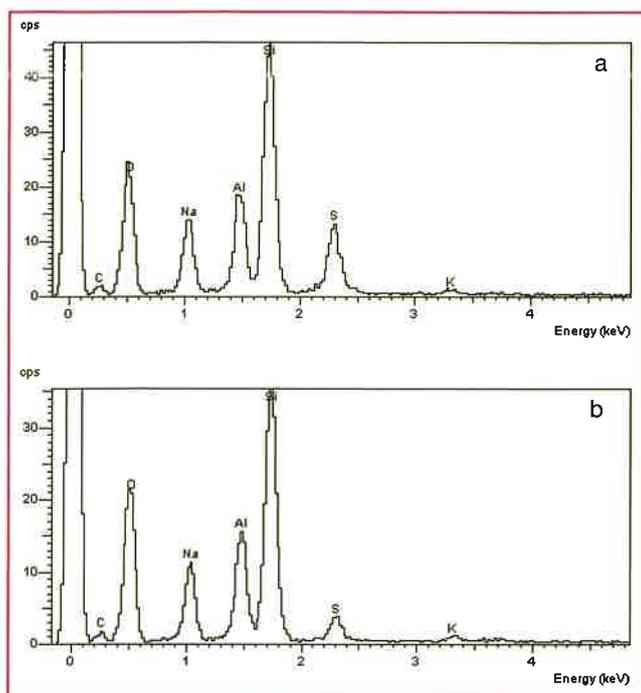


Figure 7 - Microanalyse électronique (EDX) du bleu outremer.
a) avant irradiation ; b) après irradiation : une partie du soufre a disparu.

l'échantillon après irradiation (figure 7), ce qui ne peut s'expliquer que par une oxydation induite du soufre en oxyde de soufre (SO_2 ou SO_3) :



Or, la DTA avait prévu qu'en cas d'apport de chaleur, une telle réaction aurait lieu, produisant du SO_2 ou du SO_3 . Il s'agit donc *a priori* d'une réaction thermique d'oxydation.

Oxydes

Quatre oxydes ont été observés et analysés : le blanc de zinc, oxyde de zinc (ZnO), la terre de Sienne, oxyde de fer (Fe_2O_3), le minium, oxyde de plomb (Pb_3O_4) et le bleu de cobalt, oxyde d'aluminium et de cobalt ($\text{CoO}.\text{Al}_2\text{O}_3$).

Sous irradiation, le blanc de zinc se change en gris-crème, avec des densités d'énergie relativement faibles ($\approx 100 \text{ mJ.cm}^{-2}$). Sous irradiation avec 355 nm, la densité d'énergie de la modification de couleur est la plus faible, tandis qu'avec 1 064 nm, le seuil de changement est le plus élevé (220 mJ.cm^{-2}). Après une semaine, la décoloration s'atténue et l'échantillon retrouve en partie sa couleur originale.

Sous irradiation par les 4 longueurs d'onde, la terre de Sienne passe de brun à gris foncé puis noir. Le seuil de décoloration se situe pour 266 nm dans les densités d'énergie les plus faibles, et pour 1 064 nm dans les plus élevées. Les changements les plus importants ont été observés sous 532 nm.

Le minium (rouge-orange) réagit quant-à-lui par étape aux radiations laser. Dans le cas des 4 longueurs d'onde appliquées, il devient gris métallique dans un premier temps, puis, irradié avec des densités d'énergie croissantes, il redevient orange, cependant d'un ton différent à l'original, comme présenté figure 8, à une longueur d'onde de 532 nm.

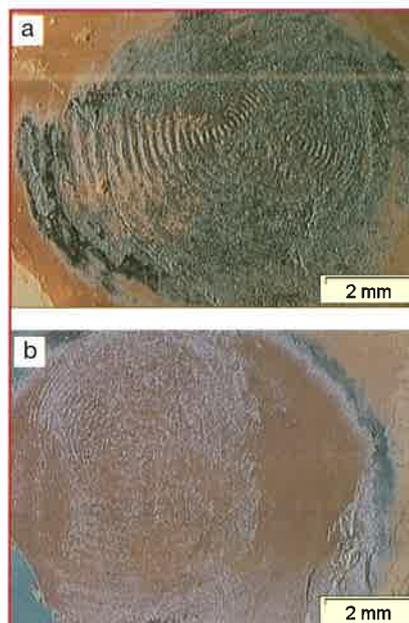


Figure 8 - Minium après irradiation sous $\lambda = 532 \text{ nm}$.
a) $H = 148 \text{ mJ.cm}^{-2}$; b) $H = 838 \text{ mJ.cm}^{-2}$.

Avec une longueur d'onde de 355 nm, le changement de couleur commence pour des densités d'énergie inférieure à 10 mJ.cm^{-2} . Avec 1 064 nm, ce seuil se situe vers 100 mJ.cm^{-2} . Après une semaine d'exposition à des conditions naturelles d'air et de température, le pigment irradié tend à retrouver sa couleur originale (mais plus foncée).

Enfin, le bleu de cobalt s'est trouvé être le pigment le plus stable sous irradiation laser. Bleu, il devient avec des densités d'énergie croissantes tout d'abord gris-jaune, puis gris foncé, et enfin noir. Le seuil de changement de couleur se situe vers 100 mJ.cm^{-2} pour 266 et 355 nm, et environ 500 mJ.cm^{-2} pour 532 et 1 064 nm.

Les analyses XRD du blanc de zinc n'ont pu apporter d'explication quant à la réaction responsable du changement de couleur sous irradiation laser. Cependant, l'analyse EDX a mis en évidence une baisse du taux d'oxygène, ce qui implique qu'une réduction a eu lieu lors du traitement :



La couleur gris-crème serait donc due à la présence de zinc pur (gris) mélangé à l'oxyde de zinc n'ayant pas encore réagi. Le regain de couleur observé dans les semaines suivantes correspond alors à la ré-oxydation du zinc en ZnO . L'analyse DTA démontre que le blanc de zinc reste stable (aucune réaction endotherme ou exotherme) entre 0 et $1\,360 \text{ }^\circ\text{C}$ (tableau III). Le spectre de réflexion relevé avant irradiation montre un bon coefficient de réflexion au-deçà de 400 nm, mais un coefficient d'absorption élevé entre 300 et 400 nm (VIS) (figure 9). En effet, nous avons vu que le blanc de zinc est bien plus sensible aux rayons laser dans le domaine du visible (355 nm) que de l'infrarouge (1 064 nm). La réduction de ZnO sous radiation laser serait donc provoquée photochimiquement et non thermiquement.

La terre de Sienne est un matériau amorphe, ne permettant pas une analyse XRD exploitable. Par contre, l'analyse EDX a pu démontrer une diminution du taux d'oxygène après

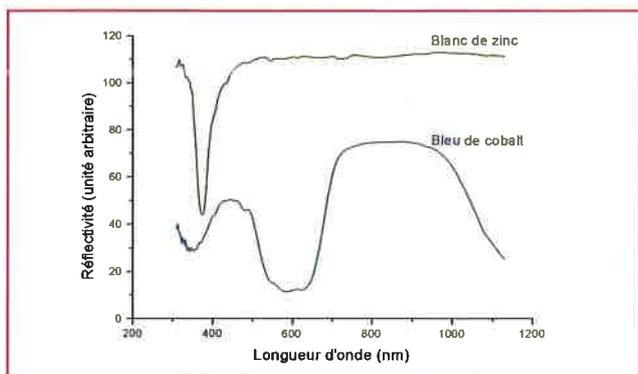
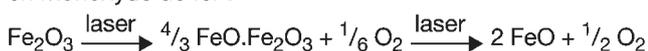


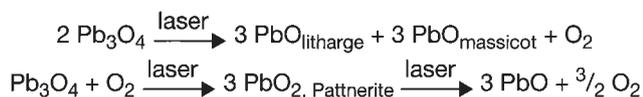
Figure 9 - Spectre de réflexion du blanc de zinc et du bleu de cobalt.

irradiation. Il s'agit donc d'une réduction du trioxyde de fer en monoxyde de fer :



Fe₃O₄ est noir tandis que FeO est gris. L'augmentation progressive de Fe₃O₄ puis de FeO dans l'échantillon brun provoque un assombrissement progressif de la couleur jusqu'au noir. L'analyse DTA réalisée avant irradiation a prouvé qu'une réduction de Fe₃O₄ en FeO en monoxyde de fer a lieu dès 370 °C (figure 10). Le spectre de réflexion laisse présager quant-à-lui une influence du rayon laser plus importante sous 355 nm que sous 1 064 et 532 nm. Or, c'est sous λ = 532 nm que l'influence a été la plus importante. Il semblerait donc que la terre de Sienne doit sa décoloration sous rayonnement laser à une réduction provoquée thermiquement.

Le minium réagit par étape aux radiations laser. L'analyse EDX montre une diminution du taux d'oxygène en fonction de celui du plomb entre l'échantillon avant et après irradiation. Cette diminution est plus importante sur l'échantillon orange que sur le gris. L'analyse XRD réalisée avant irradiation, puis sur l'échantillon irradié gris, et enfin sur l'échantillon irradié orange a prouvé la présence de dioxyde de plomb dans la phase grise (PbO₂, pattnerite) et de monoxyde de plomb dans la phase orange (PbO, litharge et massicot). La réaction de décoloration (de rouge à gris puis de nouveau rouge) aurait donc bien lieu en deux parties distinctes :



Ce qui se résume par la réaction suivante :



Cette réaction finale a bien été prévue par l'analyse DTA, aux environs de 570 °C. Cependant, l'oxydation du minium en PbO₂ n'a pas été relevée par cette analyse. Il ne s'agit donc vraisemblablement pas d'une réaction thermique. Par contre, le spectre de réflexion laisse prévoir une plus forte sensibilité du minium aux rayonnements situés entre 350 et 550 nm que ceux de l'infrarouge. Or, nos échantillons ont effectivement réagi de façon bien plus importante sous l'influence du rayonnement de 355 nm. Il semblerait donc que cette réaction soit de nature photochimique. Cependant, nous ne sommes pas en mesure de discerner si la réduction produisant du PbO est de nature photochimique ou thermique.

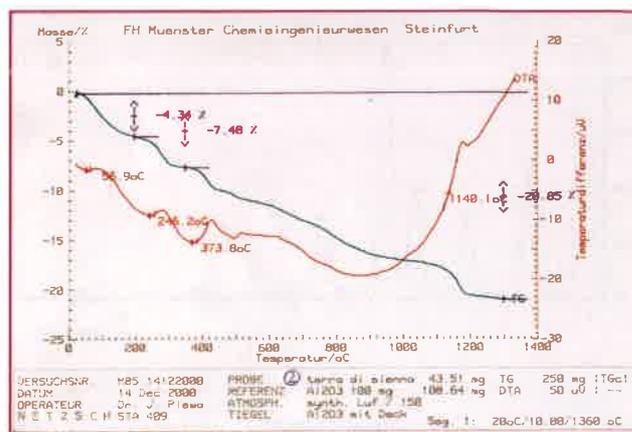
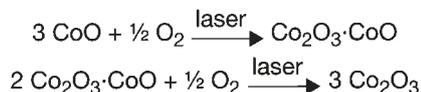


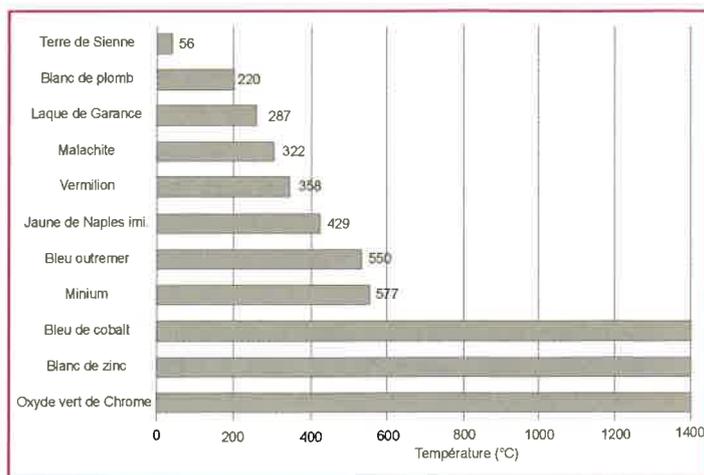
Figure 10 - Analyse thermodifférentielle (DTA) de la terre de Sienne.

L'analyse XRD du bleu de cobalt n'a pu apporter de précisions, l'échantillon étant un matériau trop amorphe pour réfléchir correctement les rayons X. L'analyse EDX montre une légère augmentation de la proportion d'oxygène. La formule théorique du bleu de cobalt est CoO·Al₂O₃. Puisque Al₂O₃ est un composé connu pour sa stabilité, nous pensons que la décoloration est due à une réaction du CoO. Une possibilité serait par conséquent une oxydation de CoO comme suit :



Suite à l'analyse DTA (tableau III), il est certain que le bleu de cobalt ne réagit pas sous l'effet de la chaleur, puisque aucune réaction endotherme ou exotherme n'a été enregistrée entre 0 et 1 360 °C. Il ne peut donc pas s'agir d'une réaction thermique. Le spectre de réflexion relève une forte réflectivité entre 400 et 550 nm et au-dessus de 650 nm (figure 9), ce qui correspond à nos résultats pratiques, puisque le bleu de cobalt a réagi sensiblement aux longueurs d'onde de 266 et 355 nm, mais beaucoup moins pour les longueurs d'onde de 532 et 1 064 nm. Il semblerait donc que le bleu de cobalt doive sa décoloration à une réaction photochimique agissant sur CoO.

Tableau III - Première température de réaction (DTA).



Conclusion

Influence de la longueur d'onde et de la densité d'énergie

Les pigments étudiés réagissent tous différemment aux longueurs d'onde et densités d'énergie utilisées. Le *tableau II* donne pour chaque pigment un aperçu des seuils à partir desquels une modification de couleur a été observée. Dans le cas des pigments ayant réagi sous irradiation laser à une densité d'énergie inférieure à 40 mJ.cm^{-2} , le terme « impropre » figure pour signifier que ces pigments sont trop sensibles aux rayonnements pour pouvoir être traités par le laser Nd:YAG. Sur la base de cette définition, on peut conclure que seuls le blanc de zinc, le bleu de cobalt et le bleu outremer sont traitables par rayonnement laser. La terre de Sienne n'est traitable qu'à 532 et 1 064 nm, le minium et la malachite ne le sont qu'à 1 064 nm. Le blanc de plomb et le vermillon ne peuvent en aucun cas subir de rayonnement laser du Nd:YAG.

Les pilules de pigments testés ont montré que 1 064 nm serait la longueur d'onde la mieux adaptée concernant le nettoyage de polychromie contenant ces pigments historiques. A cette longueur d'onde, six des huit pigments ont réagi et subi une modification de leur couleur au-dessus de 100 mJ.cm^{-2} .

Perspective et commentaires pour les restaurateurs

Nos recherches concernant l'utilisation du laser sur 8 pigments historiques à 4 longueurs d'onde différentes ont montré que les seuils de décoloration les plus élevés

apparaissent pour 1 064 nm. A l'opposé, les plus fortes sensibilités (c'est-à-dire les seuils les plus faibles), descendant jusqu'à $H < 1 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ont été obtenues pour 266 et 355 nm. Dans la plupart des cas, une réaction chimique due à la chaleur induite par le laser a été confirmée par différentes analyses chimiques. Dans certains cas, pour 266 et 355 nm, un processus photochimique dû à l'énergie élevée des photons a été proposé pour expliquer les résultats analytiques.

Pour une application pratique, il faut souligner que nous n'avons utilisé que des pigments purs. Un processus d'interaction avec les rayonnements laser peut être également influencé par le liant utilisé. Cependant, la prise en compte de l'influence de produits ajoutés était trop complexe pour être intégrée dans cette étude. Malgré cela, les résultats montrent que le nettoyage d'œuvres d'art avec polychromie est critique : pendant l'ablation par le laser des couches non désirées, la densité d'énergie utilisée doit se trouver en-dessous du seuil de décoloration du pigment, puisque la couche à enlever se situe en contact de la surface du pigment. Dans le cas d'une ablation d'une couche (vernis, cire...), dont le seuil d'ablation est inférieur à ceux de décoloration des pigments, le nettoyage au laser devient critique. Pour tous les autres cas, de manière à protéger les polychromies, seule une diminution de la dite couche est possible ou bien, lors d'un nettoyage total au laser, la densité d'énergie doit être réduite à l'approche de la surface de polychromie.

Références

- [1] Cooper M., *Laser cleaning in conservation - An introduction*, Butterworth-Heinemann, 1998.

Glossaire des pigments

Blanc de plomb (carbonate de plomb basique), pigment blanc contenant du plomb et par conséquent toxique, il est interdit de nos jours sauf pour des travaux d'apprêt ou de restauration. Également connu sous les noms de blanc perle et blanc d'argent, il est enregistré sous le numéro (Color Index Number) PW1. Il s'agit d'un des plus anciens pigments artificiels. Il a été le pigment blanc de la peinture à l'huile et à la détrempe de l'Antiquité jusqu'au XIX^e siècle.

Blanc de zinc (oxyde de zinc)

Également connu sous les noms de blanc chinois et blanc permanent, il correspond au numéro PW4. Au Moyen-Âge, il avait pour noms cadmea et porerpholix. Les alchimistes l'ont appelé Nix Alba. En 1782, il est devenu l'ersatz du blanc de plomb grâce à Courtois. A partir de 1840, le blanc de zinc est fabriqué industriellement et commercialisé pour la peinture à l'huile et à l'eau.

Terre de Sienne (oxyde de fer)

C'est un pigment naturel jaune brun qui a été brûlé afin d'en séparer l'eau. Il est très probablement connu depuis la Préhistoire et est encore très utilisé de nos jours, sous le numéro PBr7.

Vermillon (sulfure de mercure)

Contenant du mercure, le vermillon est un pigment très toxique, cependant utilisé depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours. Il s'agit d'un pigment rouge naturel ou artificiel. Sa production industrielle a commencé en 1778 en Europe. Il est aussi connu sous les noms de minium (en latin) et cinabre et correspond au numéro PR106.

Minium (oxyde de plomb)

De couleur orange à rouge, le minium est, comme le blanc de plomb, un pigment à haute teneur en plomb, donc toxique. Il s'agit d'un pigment artificiel découvert par hasard pendant l'Antiquité et il est rarement utilisé de nos jours. Sa production industrielle a commencé en 1687, en Allemagne.

Malachite (carbonate de cuivre basique)

C'est un pigment vert naturel obtenu par concassage du minéral, peu toxique, apprécié de l'Antiquité au Moyen-Âge comme le plus beau pigment vert. A partir de 1800, il a été remplacé par d'autres pigments verts.

Bleu de cobalt (oxyde de cobalt et aluminium)

L'utilisation de sels de cobalt pour obtenir la couleur bleue est connue en Égypte depuis 1500 av. J.C. En Chine, on utilisait le bleu de cobalt entre 600 et 900 av. J.C. pour colorer des objets en terre. En 1775, Leithner le redécouvrit, de même que Gahn et Wenzel en 1777. En 1804, Thenard parvint à en lancer la production industrielle. De nos jours, le bleu de cobalt correspond au numéro PB28.

Bleu outremer (silicate d'aluminium complexe à teneur en sulfure)

Appelé aussi bleu d'azur, il est connu depuis l'Antiquité (premières traces en 3500 av. J.C.) en tant que pigment bleu naturel, obtenu par concassage du lapis-lazuli. Depuis 1826, il peut être produit artificiellement grâce à B. Guimet.

- [2] Klein S., Stratoudaki T., Zafirooulos V., Hildenhagen J., Dickmann K., Lehmkuhl T., *Appl. Phys. A*, **1999**, 69, p. 441.
- [3] Labor für baudenkmalpflege naumburg, Vorversuche zum auftreten von veränderungen an pigmenten in unterschiedlicher bindung auf karton unter einwirkung von laserstrahlen, *Technical report*, DBU Projekt, **1998**.
- [4] Dickmann K., Fekrsanati F., Klein S., Römrich H., Drewello U., *Laser Magazin*, **1999**, 2, p. 9.
- [5] Dickmann K., Gröninger J., Gerlach K.-H., Cleaning of stained glass and sandstone sculptures with excimer laser radiation, *Lacona II, 2nd int. Conference on lasers in the conservation of artworks*, 22-25 avril **1997**, Liverpool/UK, Book of abstract.
- [6] Klein S., Zafirooulos V., Stratoudaki T., Hildenhagen J., Dickmann K., Lehmkuhl T., Experimental studies on black crusted sandstone cleaning by various UV-wavelengths, *International conference on optics within Life Science OWLS 5th*, Crête, Grèce, **1998**.
- [7] Weeks C., The conservation of the portail de la mère Dieu, Amiens cathedral, France, *Restauratorenblätter, Jgg. Sonderband LACONA I*, **1997**, p. 25.
- [8] Zeheiner W., The restoration of the « Riesentor », the great western portal at Vienna's St. Stephen's cathedral (a survey), *Restauratorenblätter, Jgg. Sonderband LACONA I*, **1997**, p. 37.
- [9] Zergioti I., Petrakis A., Zafirooulos V., Fotakis C., Fostiridou A., Doulgeridis M., Laser applications in painting conservation, *Restauratorenblätter, Jgg. Sonderband LACONA I*, **1997**, p. 57.
- [10] Georgiou S., Zafirooulos V., Anglos D., Balas C., Tornari V., Fotakis C., *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, 127-129, p. 738.
- [11] Krarup T., Nimmrichter J., Laserstrahlen auf polychromen steinoberflächen, *Restaurato*, **1998**, 6, p. 404.
- [12] Nimmrichter J., Erfahrungen mit der lasertechnik in der konservierung von steinskulpturen und farbfassungen, *Restauratorenblätter*, **18**, p. 107.
- [13] Shekede L., Laser für die reinigung und freilegung von wandmalerei, *Restaurato*, **1997**, 3, p. 172.
- [14] Shekede L., Lasers: A preliminary study of their potential for the cleaning and uncovering of wall painting, *Restauratorenblätter, Jgg. Sonderband LACONA I*, **1997**, p. 51.
- [15] Fuchs R., Chemische und physikalische veränderungen von farbmitteln durch laserstrahlen während einer reinigung, *Technical report*, Fachhochschule Köln, **2000**.
- [16] Sobott R., Final report DBU-funded projekt « Laserstrahlreinigung von Natursteinoberflächen », *Technical report*, Fraunhofer Institut IWS, **1999**.
- [17] Sobott R., Laboruntersuchungen zur wechselwirkung des lasers mit pigmenten in reinem farbaufstrichen und bei der abtragung von schmutzschichten auf polychromen natursteinoberflächen, *Technical report*, DBU-Projekt, **2001**.
- [18] Pouli P., Emmomy D.C., Madden C.E., Sutherland I., *App. Surf. Sci.*, **2001**, 173, p. 252.
- [19] Hildenhagen J., Leden N. v.d., Dickmann K., Das reaktionsverhalten von pigmenten bei excimer-laserbestrahlung, *Laser Magazin*, **2000**, 5, p. 23.
- [20] Kremer Georg, www.kremer-pigmente.de.
- [21] Hildenhagen J., Dickmann K., Nd:YAG laser with wavelengths from IR to UV (ω , 2ω , 3ω , 4ω) and corresponding application in conservation of various artworks, *Abstract Book LACONA IV*, Paris, **2001**.
- [22] Hunt R.W.G., *Measuring Colour*, Ellis Horwood, Chichester, Grande-Bretagne, **1991**.



M. Chappé

Marie Chappé

est ingénieur en chimie des matériaux, spécialisée dans le nettoyage par laser et les techniques d'analyse des matériaux, au Laserzentrum de l'université des sciences appliquées de Münster*.



J. Hildenhagen

Jens Hildenhagen

est ingénieur en physique, spécialisé dans le nettoyage par laser et la micro-structuration, dans ce même laboratoire*.

Klaus Dickmann

est professeur et docteur en physique. Il dirige le Laserzentrum* depuis 10 ans et enseigne au sein de l'université des sciences appliquées de Münster.



K. Dickmann



M. Bredol

Michael Bredol

est professeur et docteur en chimie. Il dirige le laboratoire de chimie physique et celui des sciences des matériaux appliquées de l'université des sciences appliquées de Münster**.

* Laserzentrum FH Münster (LFM), Université des sciences appliquées de Münster, Département physique, 48565 Steinfurt, Allemagne.
Tél. : + 49-2551-962328. Fax : + 49-2551-962490.
E-mail : chappe@fh-muenster.de

** Laboratoire pour les sciences des matériaux, Université des sciences appliquées de Münster, Département chimie, 48565 Steinfurt, Allemagne.
Tél. : + 49-2551-962225. Fax : + 49-2551-962169.
E-mail : bredol@fh-muenster.de

Compréhension des mécanismes de coloration des liants protéiques picturaux à l'aide du Noir Amide 10B

Carole Mathe et Catherine Vieillescazes

Summary

Study of specific coloration between proteic binders and Naphtol Blue Black

Specific coloration of cross section, easily used today, allow to determine the nature of paint media, in addition to other analytical methods (chromatographic technics, infrared spectroscopy...). Naphtol Blue Black (also called Amido Black 10B) is a coloured molecule displaying specifically proteic binders. Moreover, according to the pH value of used coloured solution, it is possible to determine the corresponding protein identity. The difference of reactivity of these reagents can be rationalised mainly by the effect of the pH on the ionisation state of a given protein and its average amino acid composition.

Mots-clés

Noir Amide 10B, coloration de protéines, liant, modélisation moléculaire.

Key-words

Naphtol Bue Black, specific coloration, proteins, binder, molecular modelisation.

Il existe peu de méthodes d'analyse *in situ* permettant de connaître les différents types de liants utilisés par les artistes peintres. Aussi, dans les années 70, E. Martin et M.C. Gay du Laboratoire de recherche des musées de France, ont mis au point une méthode de coloration spécifique. Celle-ci permet de déterminer la nature du liant et dans certains cas favorables, son identité, mais également de caractériser une émulsion.

Les liants protéiques sont donc mis en évidence par les tests de coloration au Noir Amide 10B, molécule à partir de laquelle sont préparés trois réactifs de pH différents. Selon l'intensité de coloration obtenue à partir de solutions nommées NA₁, NA₂ et NA₃, la protéine peut être identifiée (colle animale, œuf, caséine).

Cet article apporte une contribution au niveau de la compréhension du mécanisme réactionnel, c'est-à-dire au niveau de la spécificité du colorant envers les protéines, mais aussi de sa sélectivité en fonction du pH.

Principes et méthodes

La molécule colorante utilisée pour l'étude et la caractérisation des liants protéiques sur coupes minces est le Noir Amide 10B (Noir Bleu Naphtol) ou 4-amino-5-hydroxy-3-(*p*-nitrophénylazo)-6-(phénylazo)-2,7-naphtalènedisulfonate de sodium selon la nomenclature IUPAC (figure 1).

Trois solutions sont préparées à partir de ce colorant diazoïque acide (tableau I) [1]. D'une manière générale, la coloration observée avec le réactif NA₂ est souvent

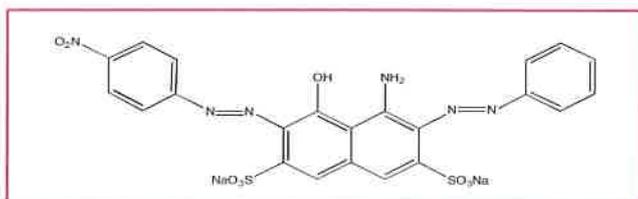


Figure 1 - Structure développée du Noir Amide 10B.

Tableau I - Réactifs préparés à partir du Noir Amide 10B.

| Solution | pH | Réactifs utilisés |
|-----------------|-----|--|
| NA ₁ | 2,0 | 0,1 g Noir Amide 10B 450 mL AcOH glacial 450 mL AcONa 0,1 N 100 mL glycérol |
| NA ₂ | 3,6 | 0,1 g Noir Amide 10B 450 mL AcOH 1N 450 mL AcONa 0,1 N 30 mL Na ₂ HPO ₄ 70 mL glycérol |
| NA ₃ | 7,0 | 0,1 g Noir Amide 10B 900 mL eau distillée 100 mL glycérol |

d'intensité supérieure ou égale à celle obtenue avec les autres réactifs. Le pH acide de NA₁ le destine particulièrement à la localisation des protéines de l'œuf qui sont bien mises en évidence (quel que soit l'âge de l'échantillon) [2]. Quant à NA₃, il révèle essentiellement les protéines contenues dans la gélatine (collagène).

Expérimentation

Plusieurs études ont été réalisées sur le sujet de la coloration spécifique du Noir Amide 10B [3-6]. Afin de déterminer le type de liaisons mises en jeu lors du processus de coloration, un plan expérimental a été élaboré. La mise en évidence de liaisons ioniques, la détermination de la stœchiométrie de réaction, ont été étudiées plus particulièrement avec l'ovalbumine et la caséine.

La première étape consiste à plonger la protéine, pendant 10 min, dans un excès de solution colorante, sous agitation magnétique : c'est la coloration. La seconde étape permet l'élimination de l'excès de colorant par filtration sous vide et

rinçage avec une solution d'AcOH à 5 %. Enfin, la matière protéique retenue sur le verre fritté est mise en milieu basique afin de transformer les groupements ammonium des acides aminés en groupes amine. Après une nouvelle filtration sous vide, le colorant recueilli dans le filtrat est dosé par spectroscopie UV-visible.

Dans un premier temps, nous observons qu'il y a formation de liaisons ioniques entre le colorant et la protéine : placée en milieu basique, elle se décolore. Ces dernières conditions entraînent une déprotonation des fonctions ammonium et la rupture des liaisons ioniques avec les groupements sulfonate du colorant.

L'étude de la stœchiométrie de la formation de liaisons ioniques indique un rapport de 0,5 pour l'ovalbumine et la caséine. Ce qui signifie qu'une molécule de Noir Amide peut se fixer sur deux aminoacides basiques, c'est-à-dire que les deux groupements sulfonate du colorant peuvent se fixer sur les sites cationiques de la fonction ϵ -amine de la lysine, du groupement guanidine de l'arginine ou du cycle imidazole de l'histidine, ou encore sur la fonction amine terminale de la protéine. **Autrement dit, deux groupements amine protonée réagissent sur une molécule de Noir Amide.**

Les résultats obtenus au niveau des interactions ioniques ne permettent pas seuls d'expliquer l'intensité de coloration observée dans les divers réactifs. En effet, par rupture des liaisons ioniques entre la molécule colorante et l'ovalbumine en milieu basique, la protéine garde des traces de coloration, ce qui signifierait que d'autres types de liaisons peuvent intervenir au cours du mécanisme de coloration. De plus, il est connu que le Noir Amide n'interagit pas avec les acides aminés libres [7]. Par conséquent, la liaison peptidique est

susceptible de jouer un rôle essentiel dans l'interaction colorant-protéine (figure 2). A cela s'ajoutent les interactions hydrophobes mises en évidence en 1980 [8-10].

Nous avons complété ces résultats expérimentaux en utilisant la technique de la modélisation moléculaire.

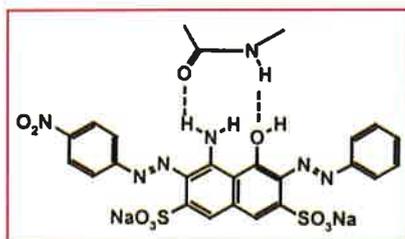


Figure 2 - Schéma de liaison hydrogène.

Modélisation moléculaire

La modélisation fait partie des outils mis en œuvre pour étudier la conformation et les interactions des macromolécules. Les concepts issus de ces études contribuent à faire évoluer notre compréhension des systèmes moléculaires dans plusieurs domaines.

Pour nos travaux de modélisation, nous avons d'abord dessiné les molécules à l'aide du programme CS Chem Draw version 4.0, puis nous avons effectué les minimisations d'énergie sur CS Chem 3D Pro version 3.5. Pour cela, nous avons utilisé un ordinateur 450 MHz, 128 Mo de SDRAM, disque dur 8 Go, ainsi que la méthode de calcul MM2 (mécanique moléculaire).

Il ne s'agit que d'une première approche dont l'objectif est de donner un nouvel aperçu des phénomènes physico-chimiques, en utilisant une méthode théorique.

Nous avons initialement considéré le Noir Amide comme une molécule isolée, puis nous avons fait de même pour le collagène et l'ovalbumine. Nous avons ensuite traité les interactions colorant-protéine dans NA_1 , NA_2 et NA_3 . Dans

toutes ces étapes, nous avons tenu compte de la nature des fonctions chimiques de ces molécules en fonction du pH afin de se rapprocher des conditions expérimentales.

Dans le but de mettre en évidence les interactions se produisant lors du mécanisme de coloration, nous avons modélisé non pas la totalité de la molécule mais un tripeptide représentatif de la séquence protéique étudiée (figure 3).

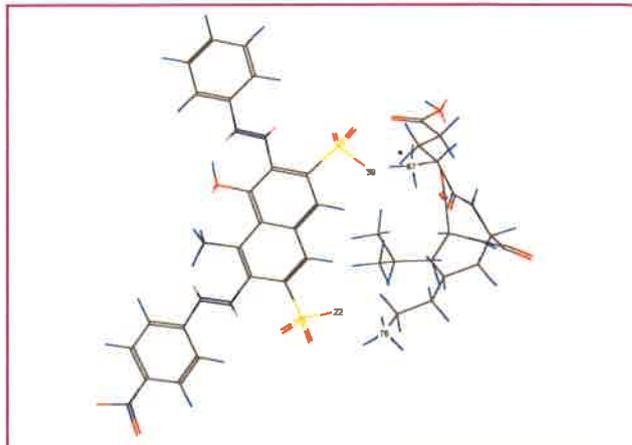


Figure 3 - Modélisation moléculaire de l'interaction colorant-tripeptide.

Le collagène

Le collagène possède une séquence répétitive en acides aminés. Nous avons donc fait le choix de prendre la séquence la plus répétée dans cette protéine qui est GLY-PRO-HYP [11].

L'ovalbumine

L'ovalbumine ne possède pas de séquence répétitive en aminoacides ; par conséquent, nous avons opté pour la séquence nous apparaissant la mieux adaptée à la mise en évidence du mécanisme de coloration, tout en tenant compte de sa composition relative en acides aminés. Le tripeptide choisi est GLU-LYS-LEU. Ce choix s'explique par le fait que l'acide glutamique apparaît comme l'acide aminé majoritaire dans l'ovalbumine ; la lysine est un acide aminé basique, la leucine se trouve également en quantité importante dans la protéine. Cet enchaînement peptidique résulte de la séquence primaire de l'ovalbumine.

La liaison peptidique

La liaison peptidique peut exister sous deux configurations : *cis* et *trans*. Cependant, dans la forme *cis*, les chaînes latérales et les atomes de carbone- α de résidus adjacents se gênent mutuellement et, du fait de cette contrainte stérique, le rapport *cis/trans* est de l'ordre de 1:1000. Une exception notable de cette règle est la proline, pour laquelle la forme atypique du groupe latéral rend la configuration *cis* plus accessible.

La liaison peptidique est stabilisée par résonance ; les électrons de valence sont délocalisés le long de la liaison O-C-N. Cette délocalisation d'électrons implique que leur nuage électronique occupe davantage de place, ce qui abaisse d'autant leur énergie. Par conséquent, leur délocalisation contribue à hauteur de $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (énergie de stabilisation par résonance) à stabiliser la liaison peptidique.

Tableau II - Récapitulatif des résultats dans l'interaction colorant-collagène.

* : énergie stérique = énergie d'élongation + énergie de déformation + énergie de torsion + énergie de Van Der Waals en 1-4 des atomes liés et non liés + interaction charge/charge + interaction charge/dipôle + interaction dipôle/dipôle.

(a) : seule la fonction α -naphthylamine est protonée pour le colorant. En ce qui concerne le tripeptide, l'extrémité N-terminale est toujours protonée, tandis que l'extrémité C-terminale existe sous deux formes (COOH (1) et COO⁻ (2)).

Il existe essentiellement deux approches du tripeptide, soit du côté des sulfonates (b), soit du côté des fonctions α -naphthylamine et α -naphthol (c). Il s'agit de l'interaction favorisée par ces deux approches, cependant les autres forces interviennent également et simultanément.

(d) : à ce pH, le colorant possède à la fois la fonction α -naphthylamine protonée (3) et non protonée (4). Quant au tripeptide, les extrémités N et C-terminales sont ionisées.

(e) : ici, aucune fonction du colorant n'est protonée et le tripeptide se trouve sous la même forme qu'à pH = 3,6.

| Interactions Noir Amide-collagène | Énergie stérique* totale (kJ/mol) | Résultats des tests de coloration |
|---------------------------------------|-----------------------------------|--|
| pH = 2 (a) | | |
| Interactions électrostatiques (b) (1) | -917,76 | + Faible intensité de la coloration |
| Liaisons hydrogène (c) (1) | -752,74 | |
| Interactions électrostatiques (2) | -1168,17 | |
| Liaisons hydrogène (2) | -1233,15 | |
| pH = 3,6 (d) | | |
| Interactions électrostatiques (3) | -1246,62 | ++ Moyenne intensité de la coloration |
| Liaisons hydrogène (3) | -1199,55 | |
| Interactions électrostatiques (4) | -1245,70 | |
| Liaisons hydrogène (4) | -1145,70 | |
| pH = 7 (e) | | |
| Interactions électrostatiques | -1356,37 | +++ Forte intensité de la coloration |
| Liaisons hydrogène | -1152,90 | |

coloration apparaît également la plus intense dans NA₂. Seule l'énergie stérique pour NA₁ et NA₃ ne suit pas l'intensité de la coloration observée sur les coupes minces.

Pour la modélisation de l'ovalbumine, nous avons choisi un tripeptide qui ne reflète probablement pas l'ensemble de la protéine, contrairement au collagène ; ceci pourrait expliquer le fait que les résultats théoriques ne sont pas vraiment en accord avec les tests de coloration.

Discussion et conclusion

Nous avons mis en évidence par la modélisation moléculaire que les liaisons hydrogène et électrostatiques permettent de stabiliser la structure du complexe Noir Amide-protéine. Au cours du mécanisme de coloration, la stabilité conformationnelle de ces deux molécules va dans le même sens que les résultats des tests sur coupe mince. La modélisation est un outil de compréhension pour l'expérimentateur au niveau conformationnel. Toutefois, ces résultats théoriques nécessitent une interprétation appropriée. Dans certains cas favorables, une structure peut être rapidement et précisément déterminée par le calcul. Par conséquent, les méthodes théoriques fournissent une aide intéressante au chimiste en complément des méthodes expérimentales.

Résultats

Interactions Noir Amide-collagène

Les résultats issus de cette modélisation moléculaire sont notifiés dans le *tableau II*.

D'après le tableau récapitulatif, nous constatons que globalement l'énergie stérique diminue lorsque le pH augmente. Autrement dit, les deux molécules adoptent, lors de l'interaction, des conformations de plus en plus stables lorsque le pH passe de 2 à 7.

Rappelons que le collagène est faiblement coloré dans NA₁ (pH = 2,0), la réponse étant meilleure dans NA₂ (pH = 3,6) et l'intensité de la coloration maximale dans NA₃ (pH = 7,0).

D'après la modélisation moléculaire, nous observons que lors de l'interaction entre le colorant et le collagène, la stabilité conformationnelle obtenue est en accord avec les résultats des tests de coloration.

Interactions Noir Amide-ovalbumine

Le *tableau III* récapitule les principaux résultats. D'après ceux-ci, nous constatons que la stabilité conformationnelle de l'interaction entre le Noir Amide et l'ovalbumine est la plus importante à pH = 3,6 et la plus faible à pH = 2,0. A la vue des tests de coloration de l'ovalbumine, la

Tableau III - Récapitulatif des résultats dans l'interaction colorant-ovalbumine.

(a) : la fonction ϵ -amine de la lysine est protonée, ainsi que l'extrémité N-terminale du peptide ; par contre, l'extrémité C-terminale existe sous deux formes (COO⁻ (1) et COOH (2)). Le groupement α -naphthylamine du Noir Amide est protoné.

(b) : la fonction α -naphthylamine du colorant existe sous deux formes protonée (NH₃⁺ (3)) et non protonée (NH₂ (4)). Les extrémités N et C-terminales sont ionisées, de même que la fonction ϵ -amine de la lysine. Par contre, le groupement acide de GLU existe sous deux formes (COO⁻ (5) et COOH (6)).

(c) : toutes les fonctions acide et amine du tripeptide sont ionisées et la fonction α -naphthylamine du Noir Amide n'est pas protonée.

| Interactions Noir Amide-ovalbumine | Énergie stérique* totale (kJ/mol) | Résultats des tests de coloration |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| pH = 2 (a) | | |
| Interactions électrostatiques (1) | -1322,60 | ++ |
| Liaisons hydrogène (1) | -1109,85 | |
| Interactions électrostatiques (2) | -913,83 | |
| Liaisons hydrogène (2) | -584,55 | |
| pH = 3,6 (b) | | |
| Interactions électrostatiques (3) (5) | -1720,33 | +++ |
| Liaisons hydrogène (3) (5) | -1545,61 | |
| Interactions électrostatiques (3) (6) | -1197,38 | |
| Liaisons hydrogène (3) (6) | -1143,90 | |
| Interactions électrostatiques (4) (5) | -1771,55 | |
| Liaisons hydrogène (4) (5) | -1492,89 | |
| Interactions électrostatiques (4) (6) | -1308,50 | |
| Liaisons hydrogène (4) (6) | -1302,86 | |
| pH = 7 (c) | | |
| Interactions électrostatiques | -1397,25 | + |
| Liaisons hydrogène | -1302,86 | |

La spécificité du Noir Amide envers les protéines s'explique par le type de liaisons qui interviennent lors du mécanisme de coloration. En effet, plusieurs sortes de liaisons faibles s'établissent entre les deux composés : des liaisons ioniques entre les groupements sulfonate du colorant et les fonctions ammonium des protéines, des liaisons hydrogène entre le naphtylamine et le naphthol de la molécule colorante et les liaisons peptidiques, ainsi que des liaisons hydrophobes entre le naphthalène du Noir Amide et les aminoacides hydrophobes.

Quant à la sélectivité du colorant vis-à-vis de ces macromolécules, elle réside dans le fait qu'entre pH = 2,0 et pH = 7,0, la nature des fonctions chimiques présentes au sein des protéines varie : elles sont plus ou moins protonées. L'intensité de la coloration obtenue s'en trouve ainsi modifiée. De plus, la composition relative de chaque protéine joue également un rôle essentiel, car chacune possède un comportement réactionnel différent selon la valeur du pH.

Remerciements

Les auteurs tiennent à associer à ces travaux Mmes E. Martin (C2RMF, Paris), C. Cren (LCOM, Université de Lille) et M.P. Barthélémy (LCBSMV, Université d'Avignon) pour leur aide précieuse et efficace.

Références

- [1] Martin E., *Annales du Laboratoire de recherche des musées de France*, 1977, p. 20.
 [2] Martin E., *Studies in Conservation*, 1977, 22, p. 62.

- [3] Keck S., Peters T., *Studies in Conservation*, 1969, 14, p. 75.
 [4] Cren-Olivé C., Martin E., Vieillescazes C., Rolando C., *Art et Chimie*, CNRS éditions, 2000, p. 111.
 [5] Gettens R.J., Stout L., *Painting materials, a short encyclopedia*, Dover Publications, New York, 1966, p. 21.
 [6] Shoberg V.R., Hetzl H.F., *Milchwissenschaften*, 1956, 11, p. 123.
 [7] Molnar-Perl I., Pinter-Szakacs M., Kralovansky U.P., Matyas J., *Food Chemistry*, 1986, 20, p. 21.
 [8] Tal M., Silberstein A., Nusser E., *J. Biol. Chem.*, 1960, 260, p. 9976.
 [9] Racusen D., *Analytical Biochem.*, 1973, 52, p. 96.
 [10] Chen J.M., *J. Protein Chem.*, 1991, 10, p. 535.
 [11] Smith C.A., Wood E.J., *Les Biomolécules*, Masson, Paris, 1996, p. 83.



C. Mathe

Carole Mathe est doctorante et **Catherine Vieillescazes** maître de conférences au Laboratoire de chimie bioorganique et des systèmes moléculaires vectoriels de l'université d'Avignon*.



C. Vieillescazes

* Laboratoire de chimie bioorganique et des systèmes moléculaires vectoriels (directeur : Pr Bernard Pucci), Université d'Avignon, Faculté des sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon.
 Tél. : 04 90 14 44 31. Fax : 04 90 14 44 39.
 E-mails : carole.mathe@univ-avignon.fr
 cathy.vieillescazes@univ-avignon.fr



Cas d'étude : *Le baptême du Christ par Saint-Baptiste sur les rives du Jourdain*.
 Panneau de bois sculpté en haut relief, doré et polychrome, attribué à Joseph Sunyer.
 Espira de Conflent - Atelier de restauration AMOROSO-WALDEIS, Avignon.

Comment Wacker a-t-il surmonté la crise des semi-conducteurs ?

Gilbert Schorsch

Il n'y a pratiquement plus qu'en Allemagne où les sociétés osent affirmer qu'elles font encore de la chimie. C'est la raison pour laquelle nous y suivons régulièrement, pour le compte de *L'Actualité Chimique*, les activités des entreprises les plus représentatives du secteur.

Wacker-Chemie, entreprise familiale, classée 15^e entreprise mondiale du secteur, en fait partie, en même temps que BASF – *qui a clairement fait le choix de la chimie* –, Degussa – *leader mondial des spécialités* – ou Bayer – *le chevalier de la double culture chimie/sciences de la vie*.

Comme pour la majorité des sociétés chimiques européennes, l'année 2000 avait été particulièrement faste pour Wacker. Le rachat par la famille de la participation de 50 % de Hoechst, devenu entre-temps Aventis, et la part prépondérante prise par la fabrication et les applications du silicium ultra-pur dans la microélectronique, renvoyaient l'image d'une société particulièrement ambitieuse et dynamique (*L'Act. Chim.*, juillet-août 2001, p. 30). Mais l'environnement a rapidement évolué au cours de l'année 2001.

Quel a été l'impact du brusque fléchissement, pour ne pas parler de l'effondrement, de la demande de l'industrie des semi-conducteurs sur une société dont plus de la moitié du CA était concentrée sur le Si ? Comment la baisse générale de la conjoncture a-t-elle affecté les résultats d'une société qui, à première vue, avait fait le pari de la spécialisation et de la « high-tech » ?

Les résultats 2001

Après l'expansion de ces dernières années, et pour reprendre les propres paroles du Dr A. Wacker, l'évolution des activités a marqué « un dur retour à la réalité... un temps d'arrêt douloureux ». Pour la première fois depuis 50 ans, l'exercice est déficitaire (- 67 millions d'euros, après un bénéfice de 257 millions en 2000). Soit un recul de plus de 300 millions € ! Les résultats avant impôts et intérêts restent néanmoins positifs.

Les chiffres d'affaires sont en recul pour Siltronic (- 11 %), le silicium pour électronique bien sûr mais aussi pour les

spécialités (- 18 %), c'est-à-dire les polymères et les produits chimiques, exclusivement à cause de la cession du PVC et en dépit de la faiblesse du bâtiment en Allemagne – *les années précédentes avaient profité de la réunification*.

Les silicones et les céramiques ont légèrement augmenté leurs ventes. Les résultats avant impôts sont à la baisse pour Siltronic et les silicones, par contre en augmentation pour les spécialités et les céramiques (*tableau I*).

Ces résultats apportent donc aussi leurs lots de satisfactions : dans cette période difficile, « le groupe a pu résister aux aléas de la conjoncture et défendre ses positions avec flexibilité ». Un effort de gestion a été entrepris pour passer cette période difficile. Les frais de personnel ont été contenus (cf. *encadré*). Le cash-flow brut est pratiquement stable tandis que le cash-flow net, c'est-à-dire après investissement, est en forte hausse (*tableau II*).

Tableau II - Quelques données intéressantes (en millions d'euros).

| | 2001 | 2000 | variation |
|-------------------------------|--------|--------|-----------|
| Cash-flow | 675 | 706 | - 4 % |
| Cash-flow net | 228 | 160 | + 43 % |
| Investissement | 467 | 501 | - 7 % |
| dont Allemagne | 349 | 313 | + 12 % |
| étranger | 118 | 188 | - 37 % |
| R & D | 152 | 155 | + 2 % |
| Effectif total en fin d'année | 17 058 | 17 573 | - 3 % |
| dont Allemagne | 12 726 | 12 926 | - 2 % |
| étranger | 4 332 | 4 647 | - 7 % |

Cette bonne résistance justifie la confiance en l'avenir. En dépit des nuages sombres qui s'annonçaient, les dépenses de recherche ont augmenté globalement de 2 % et les investissements n'ont été réduits que de 7 %. Les dépenses de R & D de Siltronic augmentent même de 11 % et plus de la moitié des investissements profiteront au Si. On ne peut être plus clair pour affirmer sa foi en l'avenir du silicium pour l'électronique.

Le désengagement du carbure de silicium – *non stratégique car non techniquement intégré aux activités actuelles, par cession de parts aux États-Unis et par rachat de l'entreprise en Europe par ses salariés* – explique en partie une réduction des effectifs de l'ordre de 3 %.

La nouvelle marque Wacker

Wacker a su profiter de cette crise conjoncturelle pour « peaufiner » sa stratégie et préciser sa communication (« creating tomorrow's solutions »).

Tableau I - Évolution du chiffre d'affaires (CA) et du résultat avant impôts et intérêts (EBIT) (en millions d'euros).

| Divisions | CA | | | EBIT | | |
|-------------|-------|-------|-----------|------|------|-----------|
| | 2001 | 2000 | variation | 2001 | 2000 | variation |
| Siltronic | 1 070 | 1 203 | - 11 % | 10 | 231 | - 96 % |
| Silicones | 989 | 970 | + 2 % | 48 | 80 | - 40 % |
| Spécialités | 529 | 642 | - 18 % | 76 | 65 | + 17 % |
| Céramiques | 106 | 105 | + 1 % | 12 | 8 | + 50 % |
| Divers | (131) | (136) | (+ 3,7 %) | nc | nc | nc |
| Total | 2 825 | 3 056 | - 7,6 % | 69 | 315 | - 78 % |

La gestion collective de la crise de la « grande famille Wacker »

Lorsqu'au début de l'année 2001, des nuages ont commencé à voiler le ciel du Si, les responsables de Wacker Siltronic, conscients du caractère conjoncturel de l'ondée, ont tenté de trouver une solution qui permettrait d'éviter certains licenciements. Pour préserver le savoir-faire de spécialistes qui constitue le patrimoine de l'entreprise et assure son potentiel de croissance, la réponse a été vite trouvée. En fait, il n'y a pas eu de solution unique, mais une série de mesures, librement discutées entre la direction, le comité d'entreprise et le personnel : des aménagements d'horaires de travail, pour « coller » au plus près aux commandes des clients, des fermetures temporaires d'installations, voire d'établissements, ont été proposés aux employés. Lorsqu'au 2^e semestre, les nuages ont recouvert les autres activités, ces dispositions ont été simplement transposées et

complétées : des congés non payés, la suppression de la participation des salariés aux bénéfices (et pour cause !) ou le non paiement de la prime annuelle versée dans le cadre des conventions tarifaires. De fait, une réduction de salaire de plus de 5 %, a été ainsi acceptée par l'ensemble des salariés de Wacker.

Il ne s'agissait pas de « mesurette », car l'ensemble du dispositif a permis une diminution de la masse salariale de 9 %, soit près de 91,3 millions d'euros, soit presque les 2/3 du budget de recherche. A présent, l'orage est passé et toutes les mesures sont mises en sommeil. Cet exemple de solidarité a très certainement soudé collectivement le groupe.

De telles mesures ne sont pas nouvelles et méritent d'être connues quand elles s'appliquent à cette échelle !

Tableau III - Répartition des investissements (467 millions d'euros).

| par secteur | | par zone géographique | |
|-----------------|------|-----------------------|------|
| Siltronic | 51 % | | |
| Silicones | 26 % | Europe | 75 % |
| Spécialités | 5 % | Asie | 16 % |
| Céramiques | 5 % | Amérique | 9 % |
| Infrastructures | 13 % | | |

Wacker devient le nom de marque de Wacker-Chemie qui ne se contente plus, depuis longtemps, de vendre des produits chimiques à ses clients, mais qui affiche clairement ses objectifs de devenir un partenaire de ceux-ci pour régler leurs problèmes. Pour cela, quatre sous-marques vont reprendre les activités anciennes qui seront épurées et abritées sous le parapluie de Wacker :

- **Wacker Siltronic** proposera le silicium pur dans ses diverses applications.
- **Wacker Silicones** visera le recentrage méthodique sur les spécialités de la chimie des silicones sous toutes leurs formes (élastomères, revêtements et charges...), et sur leurs innovations récentes (silanes organofonctionnels, pigments à base de cristaux liquides...).
- **Wacker Specialties** regroupera les polymères et leurs applications dans leurs divers marchés industriels, et les intermédiaires destinés aux industries pharmaceutiques et agrochimiques.
- **Wacker Ceramics** mettra à la disposition des divers marchés les matériaux avancés qui compléteront l'offre de Wacker Specialties.

Un Laboratoire central sera à la disposition du Directoire pour évaluer et proposer éventuellement de nouveaux axes de développement.

Quoi de neuf, me direz-vous, par rapport aux annonces courantes de la profession ? Apparemment rien. Sinon que Wacker, à l'inverse de ses principaux concurrents, peut compter et va valoriser des synergies technologiques au niveau de ses procédés de production – *la synthèse directe pour l'accès aux chlorosilanes pour le Si et les silicones, les technologies haute pression pour la fabrication et la*

transformation des polymères et des céramiques... – et des complémentarités dans les applications et la connaissance des besoins des marchés – l'utilisation et les performances des polymères en poudre et des résines silicones pour le revêtement et le traitement de surface, les techniques de mise en forme, et en particulier de moulage, qui s'appliquent aux silicones, aux polymères en poudre et aux céramiques. Faisons confiance aux techniciens de la société pour identifier et développer toutes ces synergies.

Conclusion

Les ventes du 1^{er} trimestre 2002 restent encore en-dessous des résultats du 1^{er} trimestre 2001, qui était encore bon. Les résultats après impôts du 1^{er} trimestre 2002 sont positifs et le Directoire de Wacker entrevoit l'avenir avec un optimisme prudent, une croissance modérée des ventes de 3 % et un retour à des bénéfices se chiffrant au-delà de la centaine de millions d'euros, compte tenu de l'incertitude du marché des semi-conducteurs et du prix actuel du pétrole.

L'orage semble passé. Non cotée en bourse, la société a pu maintenir le cap. Elle n'a freiné que modérément ses investissements et maintenu son effort de recherche. Tout en n'étant pas obligée de publier son résultat annuel, elle ne craint pas de présenter un exercice déficitaire. Elle a préservé au mieux ses emplois, avec l'aide de tous les salariés qui ont accepté de jouer le jeu en attendant des jours meilleurs. Elle a préféré réduire ses prix pendant cette crise pour ne pas perdre ses clients ! Ce sont eux qui gonfleront à nouveau les voiles, probablement dès le 2^e semestre.

Bel exemple de responsabilité collective !

Gilbert Schorsch

est membre du Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique**, en charge de la rubrique Industrie.



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

Bayer plie... mais ne rompt pas

Gilbert Schorsch

La conférence de Bayer, à laquelle le groupe convie traditionnellement l'ensemble de la presse internationale pour lui présenter les résultats de l'exercice annuel précédent, constitue toujours un événement très attendu. Mais c'est avec une curiosité non dissimulée que plus d'une centaine de journalistes se sont rendus cette année à Leverkusen. Dans une conjoncture mondiale dégradée par les attentats du 11 septembre, Bayer a-t-il réussi à surmonter ses propres difficultés ? Quels sont les effets du retrait précipité de l'anti-cholestérol sur les résultats du secteur Santé ? Comment le groupe va-t-il s'organiser ? Autant d'interrogations auxquelles le président Manfred Schneider, dont l'intervention était la dernière en tant que président du Directoire, allait devoir répondre.

Reconnaissons d'emblée que les réponses apportées furent claires mais que le verdict de l'assistance fut partagé.

Les collègues de la presse technique – dont une partie avait pourtant reproché aux dirigeants d'avoir décidé trop rapidement le retrait du Baycol – sont repartis rassurés : les résultats de Bayer, grâce à sa réactivité, sont meilleurs que prévus. Ceux de la presse économique, qui avait servilement relayé les exigences des milieux financiers de séparer chimie et pharmacie, rentrent déçus. Insensible aux exigences des milieux financiers, Bayer persiste et signe : le groupe met en place une structure de holding et garde, contre vents et marées, la chimie et la pharmacie dans le même giron.

Les résultats 2001

Une année difficile, certes...

En première analyse, la baisse de l'activité économique mondiale n'a eu qu'un effet limité sur le chiffre d'affaires global du groupe, mais les résultats sont très contrastés.



Dans le secteur de la santé de Bayer, le diagnostic continue à jouer un rôle important. Photo Bayer DR.

Tableau I - Ventes et bénéfices du groupe en 2001.

*Les chiffres actualisés ne prennent pas en compte les activités en cours de cession (ex. : Erdölchemie) ou à céder (Haarmanns Reimer et Fibres...).

| Milliards € | 2001 | 2000 | % variation |
|---------------------------------|--------|-------|-------------|
| Ventes nettes | 30,275 | 30,9 | - 2,2 |
| Ventes nettes actualisées* | 28,94 | 28,61 | + 1,1 |
| Résultat opérationnel actualisé | 1,85 | 3,21 | - 42,2 |
| Résultat opérationnel réel | 1,61 | 3,29 | - 51,0 |
| Résultat net | 0,965 | 1,82 | - 47,0 |

Calculé sur la base des seules activités considérées comme stratégiques pour l'avenir du groupe, pour tenir compte des cessions en cours, le CA de près de 29 milliards d'euros serait même en légère augmentation par rapport à 2000, année pourtant qualifiée d'exceptionnelle. Ce sont les résultats qui chutent en gros de près de 50 %, ce qui illustre la concurrence et la violence de la bataille commerciale sur l'ensemble des marchés (tableau I).

La dégradation de l'économie mondiale au dernier trimestre n'empêche pas les secteurs Produits chimiques – suite aux acquisitions récentes – et Agriculture – dans un marché stagnant – d'augmenter leurs ventes, respectivement de 10 et 7 %. Celles du secteur Polymères restent sensiblement identiques à celles de 2000 (tableau II). Malgré le retrait du Baycol – le chiffre d'affaires du 3^e produit pharmaceutique de Bayer (L'Act. Chim., sept. 2001, p. 19 et 41) se situait en 2000 à 632 millions d'euros et Bayer estime que le retrait pénalise son chiffre d'affaires 2001 de 700 millions d'euros ! – les ventes du secteur Santé ne chutent que de 2 % ! Les ventes du Cipro, l'antibiotique phare de Bayer – vendu à 2 milliards d'euros et traitant mondialement 300 millions de personnes ! – et les ventes des autres produits ont réussi à limiter les dégâts.

Dans de telles conditions, les ratios bénéfices/ventes sont évidemment bien au-dessous des seuils décrétés par les marchés financiers. Mais l'exercice reste néanmoins bénéficiaire.

Mais assortie de quelques consolations

L'année 2001 n'a pas apporté que des mauvaises nouvelles aux dirigeants de Bayer. Nous en mentionnerons deux bonnes :

- D'abord, sur le plan technique, c'est le secteur que l'on attendait pas, l'Agriculture, qui a apporté des satisfactions à Bayer. Les ventes de ce secteur ont progressé de 10 %, et le ratio bénéfice/vente de 17 % est au-dessus des normes fixées par les financiers ! Au moment où presque toutes les sociétés chimiques ou pharmaceutiques tentent de se

Tableau II - Les résultats 2001 par Division.

| Domaine | Secteur | CA | | Bénéfice/ventes |
|--------------------|--------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| | | Milliards € | variation 01/00 | |
| Chimie | Polymères | 10,79 | - 1 % | 4 % |
| | Produits chimiques | 3,75 | + 10 % | 7 % |
| Sciences de la vie | Santé | 9,83 | - 20 % | 8 % |
| | Agriculture | 3,70 | + 7 % | 17 % |

Tableau III - Les faits saillants 2001 pour Bayer.

- | | |
|-----|---|
| (-) | <ul style="list-style-type: none"> • Ralentissement de l'économie mondiale • Retrait de l'anti-cholestérol Baycol/Lipobay • Non-maîtrise de la production du Kogenate (facteur VIII) |
| (+) | <ul style="list-style-type: none"> • Intégration d'Aventis Crop Science et résultat annuel de l'agrochimie • Mesures de réduction des coûts • Croissance importante du cash-flow |

débarrasser de leurs activités agrochimiques, jugées risquées et peu rentables, cette performance est à contre-courant de la croyance dominante. Ces bons résultats ne sont certainement pas étrangers aux ambitions de croissance affichées en cours d'année. Ils ont donné des idées et ces dernières se sont concrétisées au dernier semestre par le rachat, pour 7,25 milliards d'euros, d'Aventis CropScience. La plus importante acquisition de toute l'histoire de Bayer ! Le nouvel ensemble deviendra le 2^e acteur mondial du domaine après Sygenta, qui regroupe les activités agrochimiques de Novartis et d'Astra-Zeneca. Dès à présent, les dirigeants de Bayer estiment que l'intégration des deux sociétés se déroule de façon satisfaisante.

Depuis la conférence de presse, les décisions des autorités de Bruxelles – obligeant le groupe à se séparer du Fipronil, un insecticide dont le potentiel de développement est très important, accompagnées de quelques cessions mineures – retarderont quelque peu le développement du nouvel ensemble.

• Ensuite, sur le plan de la gestion et pour renforcer la situation financière, les mesures drastiques de réduction de



En 2001, le secteur agriculture a été le plus dynamique. Avec l'intégration d'Aventis CropScience, il est devenu le 2^e mondial du domaine. Photo Bayer DR.

coût, engagées en même temps qu'était prise la décision de retrait de l'anti-cholestérol – qui ont certainement contribué à brouiller l'image du groupe – se sont traduites par des économies de l'ordre de 300 et 200 millions d'euros dès 2002, respectivement dans les polymères et les produits chimiques. Simultanément, le cash-flow net, c'est-à-dire l'argent en caisse, est amélioré d'un tiers et atteint près de 3,7 milliards d'euros par une meilleure gestion des stocks et des en-cours. En définitif, les difficultés du groupe ne l'ont

pas incité à réduire ni son investissement – à 2,6 milliards d'euros –, ni ses dépenses de recherche – 2,5 milliards pour 12 000 personnes au total dont 1,5 milliard pour la R & D du seul secteur Santé. Belle marque de confiance en l'avenir ! Même les actionnaires doivent s'estimer satisfaits : le dividende distribué, au cours de cet exercice bénéficiaire, à 0,90 € par action, est certes en baisse de 36 % par rapport à l'exercice antérieur. Mais la masse totale distribuée représente 68 % du bénéfice net, un record dans l'histoire du groupe. Volonté de ne pas « désespérer les actionnaires de Leverkusen » ?

C'est Manfred Schneider qui a défendu le bilan de l'année passée. Il en assume « crânement » la responsabilité, en dépit des pressions. Finalement, le groupe s'en sort mieux que prévu.

Reconnaissons que les accusations qui ont visé Bayer, après les incidents du Baycol, restent injustes. Le groupe ne peut pas être mis seul en cause : il avait bien signalé le danger de l'association qui a conduit aux décès recensés. Mais laissons l'enquête judiciaire poursuivre son cours !

Le « nouveau Bayer »

Il appartenait à son successeur, Werner Wennig, officiellement en place depuis le 23 avril, de présenter le « nouveau Bayer ». Annoncée dès le 6 décembre, soit quatre mois après le retrait du Baycol, la nouvelle organisation se met en place et devrait être opérationnelle dès juillet 2003.

Un « holding » de management stratégique

En définitif, Bayer ne cède pas aux fortes pressions dont il a fait l'objet de la part des milieux financiers.

Quatre sociétés indépendantes...

Par souci de flexibilité, et pour assurer une meilleure prise de responsabilité des divers acteurs, Bayer met en place quatre sociétés indépendantes, basées sur quatre métiers très précis (tableau IV). A charge pour elles de trouver les

Tableau IV - « Le nouveau Bayer » : les 4 sociétés opérationnelles.

| | CA prévisible 2002 (milliards €) | Personnel |
|----------------------|-------------------------------------|-----------|
| Bayer HealthCare AG | 11 | ~ 30 000 |
| Bayer Polymers AG | 11 | ~ 22 000 |
| Bayer Chemicals AG | 4 | ~ 14 500 |
| Bayer CropScience AG | 8 | ~ 20 000 |

Tableau V - « Le nouveau Bayer » : le holding de management stratégique et les sociétés de service.

| Entités | Personnel | Objectifs |
|----------------------------------|----------------------------------|--|
| Directoire | 5 membres | Fixer et contrôler la stratégie globale : portefeuille, finances et performances |
| Corporate Center | 400 personnes/ 9 départements | Établir et actualiser les règles et les outils de gestion : finances, ressources humaines, propriété intellectuelle, sécurité et environnement |
| <i>Les 3 sociétés de service</i> | | |
| Bayer Business Services | 7 500 | Services financiers et administratifs |
| Bayer Technologies Services GmbH | 1 800 | Expertise technologique et engineering |
| Bayer Site Services GmbH | 7 200 | Assistance aux usines |

partenaires et les alliances qui leur permettront de rester compétitives.

La constitution de Bayer CropScience est un premier exemple de la nouvelle stratégie du groupe et de l'indépendance de chacune des sociétés. Des alliances sont annoncées et suivront dans la chimie et dans la santé. Chaque société est responsable de sa propre stratégie et de sa recherche. Le Laboratoire de recherche central disparaît en tant que tel. Ses moyens intégreront les laboratoires de recherche des quatre sociétés. Mais à ce niveau, elle sera moins décentralisée que précédemment pour optimiser les moyens et mieux croiser les compétences. C'est le retour du pendule, car bien souvent les décentralisations dans les autres sociétés étaient allées trop loin.

Le chiffre d'affaires global des quatre sociétés sera de l'ordre de 34 milliards d'euros.

Un Directoire

Un directoire resserré de 5 membres, assisté d'un Département central de 400 personnes, aura la charge de dessiner les orientations, de contrôler les réalisations et



Bayer le chimiste reste fidèle à la pharmacie. Photo Bayer DR.

de répartir les moyens, en fonction des ressources financières et techniques (tableau V). D'ores et déjà, la préservation du maximum d'emplois est affichée. Et les dirigeants de Bayer pensent que leur diversification leur donne l'assise et le moyen de l'assurer.

Trois sociétés de services

Simultanément, trois sociétés de services, avec 16 000 personnes, sont créées, à la

disposition des sociétés indépendantes pour optimiser les tâches techniques et administratives communes.

Ces sociétés de services devront assurer leur propre viabilité. Autant les sociétés indépendantes peuvent faire appel à des sociétés extérieures, autant les sociétés de service pourront offrir leurs services à d'autres sociétés ! Une telle ouverture devrait assurer une saine émulation et éviter, comme c'est souvent le cas dans les grands groupes, que les équipes internes tournent en rond.

Pour utiliser une image, disons que Bayer, grand paquebot de luxe, difficile à manœuvrer, se transforme en une flottille de 7 porte-avions qui doivent assurer chacun leur propre entretien et leur propre survie. Le poste de commandement, situé en Allemagne, coordonnera les opérations et veillera à ce que les hélices soient opérationnelles. Les 7 porte-avions se déplaceront en fonction des besoins. Ils auront une mission de reconnaissance et d'approvisionnement sur les quatre continents et dans leurs quatre domaines de compétence. Au hasard de leurs rencontres, ils s'entraideront, en s'échangeant si nécessaire, leurs équipages et leurs moteurs.

En conclusion, la querelle qui oppose les « anciens », fidèles à la coexistence de la chimie et de la pharmacie, aux « modernes », sensibles aux appels de « lisibilité » que lancent les milieux financiers, se poursuit. Malgré ses difficultés, et peut-être à cause d'elles, Bayer continue à privilégier le contenu technique de ses activités à la seule valorisation boursière de celles-ci. Qui aura, en définitif, le dernier mot ?

Gilbert Schorsch

est membre du Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*, en charge de la rubrique Industrie.



- 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
E-mail : ac@sfc.fr

Faut-il encore enseigner les sciences ?

André Giordan et Francine Pellaud

Cet article a été présenté sous forme de conférence par Francine Pellaud dans le cadre d'un colloque organisé par la Soachim (Société Ouest Africaine de Chimie) à Bamako (Mali) en juillet 2001.

Faut-il encore enseigner les sciences ? L'aspect provocateur du titre a pour objectif premier de nous interpeller sur la manière dont l'enseignement scientifique est actuellement dispensé. En effet, ce dernier, axé principalement sur une transmission de connaissances figées, ne peut faire l'économie d'une profonde remise en question. Car les sciences font partie intégrante de notre quotidien et, à ce titre, l'éducation scientifique tient une place fondamentale dans le débat visant un développement humain harmonieux. Mais attention, pas n'importe quelles sciences, ni n'importe quel enseignement ! Il convient donc de se poser quelques questions préalables.

- Tout d'abord, il faut oser se poser la question du « pourquoi un enseignement scientifique ? ». En d'autres termes, à quoi sert-il de connaître les sciences ? Ont-elles une utilité dans la vie quotidienne ? Toutes les connaissances scientifiques doivent-elles être enseignées à tout le monde, ou y a-t-il des sciences réservées aux spécialistes et d'autres utiles à tous ?

- Cette première question en entraîne une seconde, qui a trait aux contenus de l'enseignement scientifique et plus particulièrement à la manière dont ils sont abordés en situation scolaire. Que faut-il enseigner, et surtout, comment enseigner pour que les sciences deviennent des savoirs opératoires pour l'apprenant ?

- Les éléments de réponses que nous tenterons d'obtenir à ces deux premières questions nous forceront à nous en poser une troisième : à qui l'enseignement scientifique est-il destiné ? A quel public s'adresse-t-on en tant qu'enseignant de sciences ? Nous verrons que cette troisième question recèle, elle aussi, de multiples facettes, et qu'il ne s'agit pas seulement de déterminer l'âge, le degré scolaire ou le milieu de vie des élèves – bien que ces facteurs interviennent de manière très importante – pour obtenir une réponse.

Le sujet est vaste et cet article n'est là que pour ouvrir le débat et proposer quelques éléments pour une réflexion globale sur ce sujet sensible, tout en sachant que, dès que l'on parle « enseignement », les solutions « clé en main » n'existent pas.

Pourquoi enseigner les sciences ?

Au-delà de la motivation intrinsèque qui peut pousser un individu à devenir un « scientifique », nous serons tous d'accord pour admettre que les sciences et les techniques plongent de plus en plus au cœur de notre quotidien, ce qui peut constituer une source de motivation non négligeable... du moins pour l'enseignant, si ce n'est pour l'élève qui doit apprendre ! L'orage, l'arc-en-ciel, le cosmos, mais aussi des

objets plus technologiques tels que la radio, la télévision, la voiture, le téléphone, pour ne citer que les plus communs à notre vie, sont là pour nous le rappeler. Ainsi, ne serait-ce que pour se passer d'un réparateur professionnel, une certaine connaissance de l'électricité, de la mécanique ou de la diffusion des ondes peuvent être des savoirs tout à fait pertinents à maîtriser. Mais au-delà de ces approches très « terre-à-terre », très concrètes d'applications technologiques, il ne faut pas oublier que tous les débats actuels ont une forte composante scientifique. Vache folle, réchauffement climatique, désertification, pollutions de l'eau, de l'air, des sols, apparition de maladies nouvelles telles que le sida, ébola ou les maladies nosocomiales, mais également des problèmes de société tels que l'explosion démographique, l'exode rural, l'apparition de mégapoles, etc.

L'enseignement scientifique peut donc jouer un rôle extrêmement important pour nous permettre de comprendre notre environnement, proche ou lointain, les modifications qu'il subit, les enjeux qui s'y cachent, et surtout la place que chaque individu y occupe. Mais pour parvenir à un tel degré de compréhension, l'enseignement scientifique ne peut plus se résumer à une accumulation de connaissances notionnelles. En effet, si nous le limitons à cela, il y a tous les risques que les élèves ne puissent « décoder » l'ensemble de ces tenants et de ces aboutissants. Car ce décryptage tient d'avantage d'une manière de penser, de créer des liens entre des situations différentes qu'aux connaissances que l'on peut accumuler en certains domaines.

Ainsi, si certains « concepts organisateurs », points de repères de différentes bases de savoir indispensables pour structurer notre pensée et donner du sens au monde qui nous entoure sont indispensables, nous devons développer chez les élèves des savoir-faire et des savoir-être qui leur permettent d'utiliser à bon escient ces connaissances, mais surtout de prendre assez de recul face à elles pour accéder à un « savoir sur le savoir », sorte de métacognition, qui leur permette de développer une attitude responsable vis-à-vis de leur utilisation, principalement technologique, allant dans le sens d'une réflexion éthique et citoyenne (*figure 1*).

L'amalgame entre chimie, biologie et physique, voire mathématique, sous le vocable de « sciences » est ici tout à fait volontaire. Pour prendre un exemple simple, nous avons pu constater qu'extrêmement peu d'élèves, même au niveau de l'enseignement supérieur, sont capables de percevoir les interactions qui font, par exemple, que la photosynthèse est un phénomène qui touche à toutes ces disciplines. Pour la majorité d'entre eux, ce dernier est essentiellement d'ordre biologique. Pourquoi ? Parce que c'est dans cette branche que cette notion est abordée, et qu'aucune situation n'est

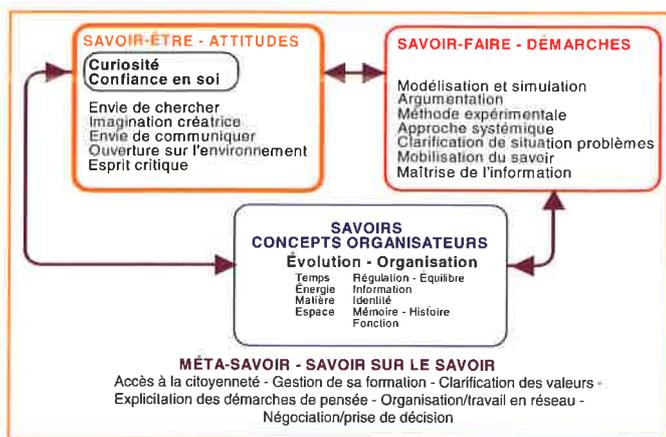


Figure 1.

prévue pour l'en sortir, pour tisser des liens avec les autres disciplines. Et actuellement, il est illusoire de croire que ceux-ci sont spontanément créés par les élèves.

Les interactions, un concept clé pour le XXI^e siècle

A travers ce simple exemple, nous comprenons que les sciences abordent un concept clé de ce nouveau siècle, celui d'interaction. Car ce qui fait la spécificité des savoirs d'une manière générale, et scientifiques en particulier, c'est avant tout les liens qu'ils développent entre eux.

Bien sûr, parler de ce concept à des chimistes est presque un affront, puisque toute réaction chimique n'est rien d'autre qu'une interaction entre deux ou plusieurs substances. Mais là encore, il serait intéressant de savoir combien, parmi les élèves, sauraient définir la chimie en ces termes ! Pourtant, tous ont déjà assisté à au moins une belle démonstration illustrant ce concept ! En disant cela, nous ne faisons que frôler un élément essentiel, celui des limites de l'enseignement des sciences tel qu'il se fait aujourd'hui.

Car si ce constat relève bien évidemment d'un manque d'inter ou de transdisciplinarité, il provient également de la manière dont les sciences sont enseignées. Nous ne nous attarderons pas sur la valeur des cours *ex cathedra* durant lesquels un certain savoir est sensé être transmis à l'élève.

Cette pédagogie, dite frontale, est idéale si :

- les élèves se posent la ou les mêmes questions que l'enseignant,
- qu'ils possèdent le même cadre de référence,
- qu'ils ont la même manière de produire du sens,
- qu'ils mettent derrière les mots la même signification¹.

Si vous pouvez répondre sans hésiter « oui » à ces quatre propositions, alors la pédagogie frontale est la manière la plus simple de donner un maximum d'informations dans un minimum de temps, à un public très nombreux. Malheureusement, il faut bien avouer que ces conditions sont rarement remplies. Il en résulte un « plaquage » de savoirs que l'élève n'a que le loisir d'apprendre par cœur. Ainsi, bon nombre d'étudiants satisfont, ou satisferont, aux exigences en passant un brillant examen ou un concours, même pour entrer dans une prestigieuse école. Celui-ci réussit, la plupart d'entre eux auront tôt fait d'oublier ce qui aura été ainsi accumulé.

Mais le cours *ex cathedra* ne s'arrête pas à la stricte utilisation de la parole. Il faut lui associer la démonstration faite par l'enseignant à l'ensemble du groupe classe. Ce n'est pas parce que l'apprenant « voit » qu'il comprend.

Surtout que l'expérience n'est souvent que l'illustration de la parole du maître ou du manuel scolaire. Même les fiches dites « pédagogiques » qui fleurissent dans les écoles ne permettent pas d'aller beaucoup plus loin. Pourquoi ? Tout simplement parce que faire « mettre la main à la pâte » ne sert à rien si les neurones n'y participent pas ! Or, à partir du moment où l'élève lit un énoncé qui ressemble à s'y méprendre à un « mode d'emploi », on peut se demander à juste titre où se situent les questions fondamentales qui sont : « pourquoi je fais cette expérience ? », « quelle est son utilité ? », « à quelle question est-elle sensée répondre ? », « que me faut-il pour la réaliser ? ».

Car, pour reprendre l'exemple spécifique de la chimie, ce qui fait l'intérêt de l'expérience, ce n'est pas seulement la connaissance des produits que l'on va mélanger, la rigueur que nécessite leur manipulation, ni même celle que permet de développer une véritable approche expérimentale. Bien que ces paramètres ne doivent en aucun cas être négligés, il importe avant tout que l'élève se pose la question du « pourquoi » de l'expérience. A partir de ce moment-là, il ne peut plus être passif, cherchant simplement à répondre à un problème énoncé... et qui plus est, maintes fois résolu ! Dès lors, il devient « acteur », en cherchant à poser le problème, en le situant dans un contexte spatial et temporel, en comprenant sa portée, voire sa nécessité. Cet élément est primordial, non seulement pour le sens que l'élève va donner à l'expérience, mais également pour sortir l'approche scientifique de son cartésianisme primaire en même temps que de sa tour d'ivoire.

De l'approche expérimentale à l'approche systémique

Cet enjeu, s'il touche l'éducation scientifique, touche avant tout la recherche et donc la formation des futurs chercheurs. Un laboratoire n'est pas le monde. Les expériences qu'on y fait sont confinées à un environnement contrôlé, à des paramètres précis, sans qu'aucune interférence non prévue – en principe en tout cas – ne vienne troubler son bon déroulement. Par exemple, si nous cherchons à modéliser le phénomène des pluies acides, nous n'aurons aucune peine, en laboratoire, à en comprendre le principe. Dans la réalité, les multiples paramètres qui entrent en ligne de compte font que nous perdons rapidement le contrôle des événements.

Nous ne sommes plus dans une logique classique où une cause produit un, voire plusieurs effets. Causes et effets rétroagissent les uns sur les autres, amplifiant ou diminuant les conséquences, modifiant les réactions, rendant les variables rapidement incontrôlables, ceci d'autant plus que des paramètres extérieurs interviennent.

Pour continuer sur l'exemple des pluies acides, nous voyons que si les conséquences peuvent toujours se mesurer en termes de modifications chimiques, l'ensemble du processus participe à un enchaînement d'interactions qui déborde largement du cadre purement scientifique (figure 2). Dans de telles conditions, le cartésianisme disciplinaire n'a plus sa place, même si ponctuellement il reste nécessaire. Une approche globale, systémique, incluant l'adoption de points de vue complémentaires est indispensable.

Car les pluies acides proviennent tout autant d'un développement économique, industriel et donc également social qui interagit avec des paramètres environnementaux, et dont les conséquences portent atteintes, tant à l'écosystème, qu'à la santé, aux coûts sociaux, et par conséquent à l'économie d'une manière générale. Les

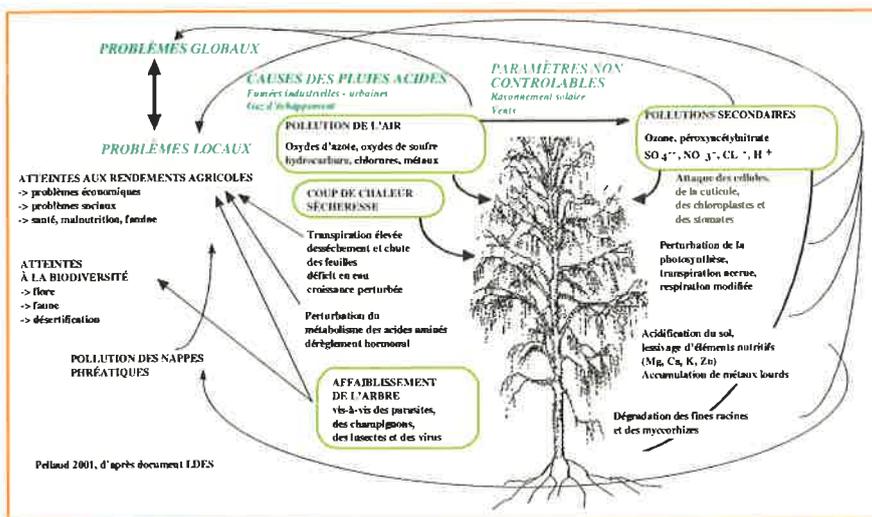


Figure 2.

sciences, et la chimie dans ce cas particulier, ne peuvent faire l'économie d'une réflexion portant sur la place qu'elles occupent dans ce qu'il est aujourd'hui convenu d'appeler le développement durable².

Or, il faut bien avouer que jusqu'à présent, si l'implication des sciences dans le domaine économique n'a jamais été remise en question, ses conséquences sur le développement social et environnemental n'ont pas fait l'objet d'une véritable réflexion.

La course à « toujours plus, toujours mieux » a dicté sa loi de manière quasi universelle. Il est donc temps que la science prenne conscience de ces interactions, et que ceux qui la font s'inscrivent dans une dynamique responsable face à ces multiples enjeux. Dans cette optique, la formation des futurs chercheurs en science est capitale, puisqu'ils vont être à la base de l'évolution et du développement des sciences et des techniques au niveau national et mondial.

Cette recontextualisation de la place des sciences et du savoir scientifique nous montre pourquoi la question du public auquel s'adresse son enseignement est également importante.

A qui s'adresse l'enseignement scientifique ?

Parmi l'ensemble des élèves qui fréquentent l'école obligatoire, nombre d'entre eux ne deviendront jamais des scientifiques. Pourtant, tous reçoivent un enseignement similaire, dont les programmes, calqués sur les besoins de l'université et autres écoles supérieures, proposent aux élèves une somme imposante de connaissances. En se rappelant que celles-ci évoluent, changent, se modifient, augmentent sans cesse, est-il bien raisonnable de conserver comme objectif de l'enseignement la mémorisation de connaissances telles que les dosages acide-base, pour ne prendre que cet exemple classique que l'on trouve au lycée ?

Il faut donc se rendre à l'évidence. Nous avons dans nos classes une minorité de futurs chercheurs, et une majorité de simples citoyens pour lesquels les sciences ne seront ni la raison de vivre, ni le moyen de gagner leur pain quotidien. Par contre, tous ont en commun d'être des citoyens à part entière. Or, en tant que tels, il faut se rappeler que tous nos choix de vie touchent à des options technologiques ou scientifiques. Qu'il s'agisse de modes de transport (donc

d'utilisation d'énergie et d'un certain type de technologie), d'alimentation (donc la promotion d'un certain type d'agriculture et d'économie), de loisirs, d'habitat, de style de vie etc., chaque décision fonctionne comme une caution, un investissement, une promotion d'un certain type de développement, basé ou non sur une éthique et des valeurs.

Cette constatation ne dénigre pas l'acquisition de certaines connaissances. Celles-ci, comme nous l'avons déjà relevé précédemment, sont nécessaires pour comprendre certains phénomènes, ne serait-ce que celui de l'effet de serre ou la transmission du sida. Mais elles sont surtout indispensables pour permettre à l'individu de se questionner. Sans quelques connaissances de base, tout apparaît comme « magique » et la curiosité, base de l'esprit critique, disparaît au profit de croyances prêtes à tout « expliquer ».

Comment envisager un enseignement scientifique adapté à ce contexte ?

Rendre l'enseignement plus efficace passe par la prise en compte des conceptions des élèves. Mais qu'est-ce qu'une conception ?

Une conception, c'est en même temps une image mentale et le mode de raisonnement qui l'accompagne et qui, ensemble, permettent à l'individu de donner du sens au monde qui l'entoure. Ces conceptions, qui sont nos propres modèles explicatifs, interviennent souvent comme des « filtres » réducteurs. Dès lors, l'apprenant « interprète » le savoir divulgué, l'adaptant en quelque sorte à sa propre manière de produire du sens. Pour pallier à cette situation, il faut tout d'abord prendre le temps de connaître les conceptions des élèves, puis organiser son enseignement en vue de transformer ces dernières. Inspiré du modèle d'apprentissage dit « allostérique », cet article propose quelques éléments susceptibles de rendre l'enseignement plus efficace. Pour cela, il faut se rappeler que, si seul l'élève peut apprendre, il ne peut apprendre seul. L'enseignant a donc une place fondamentale, non plus en tant que « transmetteur » de savoirs, mais en tant qu'organisateur des conditions d'apprentissage. Pour transformer ses conceptions, l'élève doit :

A. Trouver un sens au savoir

C'est-à-dire que le savoir doit être contextualisé. Pour cela, diverses pistes sont possibles. Par exemple, l'enseignant peut partir d'un événement de l'actualité en commençant par la lecture d'un article de presse ou le visionnage d'une émission télévisée. Il peut également faire appel à l'histoire des sciences, ce qui situe le savoir dans son contexte social et temporel, redonnant à la « découverte » sa véritable dimension. Mais il peut également partir de la simple observation de phénomènes quotidiens.

Il faut également questionner et interpeller l'élève. Pour ce faire, une expérience surprenante, comme les expériences contre-intuitives, peuvent faire l'affaire.

D'une manière plus générale, nous pouvons dire que l'élève doit se sentir concerné par l'apprentissage, car s'il ne l'est pas, il ne sera pas motivé à apprendre. Et la motivation est la base de tout le processus lié à l'acte d'apprendre.

B. Être perturbé, déstabilisé, confronté à d'autres réalités

Ces données sont importantes car, comme les conceptions

sont les seuls « outils » que l'élève a à sa disposition pour comprendre le monde qui l'entoure, il s'y accroche fortement. Il doit donc être mis dans une situation qui lui permette de voir les limites de son propre raisonnement. Ce n'est que dans ces conditions qu'il verra la nécessité de transformer ses anciennes conceptions pour de nouvelles, plus opératoires. Pour ce faire, des situations de confrontations sont tout à fait favorables. Confrontations entre pairs lors de débat, de situations où l'élève est amené à défendre ses idées, à argumenter, mais aussi confrontations avec le réel à travers des expériences qu'il réalise lui-même ou des démonstrations (là-aussi, l'expérience contre-intuitive peut de nouveau jouer ce rôle), et enfin confrontation avec le savoir, notamment à travers les médias, les manuels, des rencontres avec des scientifiques, etc.

C. Être accompagné pour acquérir une confiance en soi

La confiance en soi ne peut s'acquérir qu'à travers l'établissement d'une relation saine entre enseignant et enseigné et au sein du groupe classe. Tout comme la perturbation, un équilibre doit être trouvé. Dans un cas comme dans l'autre, trop ou trop peu de perturbation et d'accompagnement peut bloquer le processus d'apprentissage.

Pour permettre l'établissement d'une relation de confiance, nous pouvons néanmoins relever quelques paramètres importants. Le premier est la possibilité pour l'élève de s'exprimer sans risque de jugement. Rien de pire pour un élève que d'entendre les rires moqueurs de ses pairs ou, pire, de son enseignant suite à une question ou une explication donnée ! Le second est le droit à l'erreur. Une erreur n'est pas un échec, et comprendre d'où vient celle-ci est souvent bien plus porteur que la réussite dès le premier essai... et donc souvent par hasard ! Enfin, 3^e paramètre, l'évaluation. Plutôt que de proposer systématiquement des évaluations sommatives, axées principalement sur la mémorisation de notions, travailler sur la base d'évaluations formatives, voire d'auto-évaluations, peut s'avérer très porteur.

D. Être confronté à un environnement didactique varié et adapté

Par environnement didactique, il faut comprendre l'ensemble des « outils » et des approches pédagogiques. Les outils sont tous les supports qui complètent l'enseignement dispensé. Vidéos, manuels, films, articles, journaux, Internet, expériences, animations, musées, expositions, rencontres, etc. font donc partie des outils. Quant aux approches pédagogiques, plusieurs ont déjà été mentionnées précédemment. Travaux de groupe, débats, recherches personnelles d'informations, créations de dossiers individuels ou de groupes sur un thème particulier, etc., l'important est d'offrir aux apprenants des approches permettant d'accéder à des modes de raisonnement aussi différents que le permet par exemple l'approche systémique par rapport à l'approche analytique.

E. Pouvoir mobiliser son savoir, l'articuler autour de concepts organisateurs

Pour qu'un savoir devienne réellement opérationnel, l'apprenant a besoin de « l'utiliser ». A l'enseignant de lui offrir des situations dans lesquelles il puisse le réinvestir. Ce réinvestissement permet souvent à l'apprenant de tisser des liens entre les savoirs et les disciplines et de comprendre les interactions en jeu. Différentes approches pédagogiques permettent de mettre l'élève en situation de réinvestir. L'organisation d'une exposition destinée aux parents ou à d'autres classes ou écoles, la mise sur pied par l'élève d'un cours, d'un atelier ou d'une expérience destinée à ses pairs, l'organisation de séminaires, la possibilité de publier



Figure 3 - Environnement didactique favorisant l'acte d'apprendre.

un article, même si ce dernier est réservé à une diffusion restreinte. Pour les écoles bénéficiant d'un matériel audiovisuel ou d'un accès à Internet, la création d'un court-métrage ou d'un site web peut également représenter des moyens de réinvestissement des savoirs intéressants. Relevons encore que cette mobilisation se fait d'autant plus facilement que l'élève met en relation les connaissances acquises avec des « concepts organisateurs ».

L'importance d'une telle approche réside surtout dans l'autonomie qu'acquiert l'apprenant face à son propre apprentissage. Cette autonomie devrait l'aider à développer un esprit critique en même temps qu'une imagination créative capables de dépasser les modèles proposés, non seulement par l'enseignant, mais par la société d'une manière générale. En outre, tous les paramètres développés ci-dessus ne sont efficaces que mis en interaction les uns avec les autres, car c'est dans la diversité que l'apprenant a le plus de chance de construire son propre savoir (figure 3). C'est pourquoi le modèle allostérique se présente non pas dans une forme linéaire, mais sous celle d'un « conceptogramme », un outil fort utile pour développer la pensée systémique et l'approche globale et complexe que nécessite les problèmes actuels.

Notes

¹Pour en savoir plus à ce sujet, voir A. Giordan, *Apprendre !*, Belin, 1998.

²Pour donner une définition simple de ce concept je dirais qu'il s'agit d'un processus adaptable aux différentes cultures, tout en gardant un but universel de protection de l'Homme et de son environnement dans des buts qualitatifs plutôt que quantitatifs. Il s'agit de tenir compte des implications écologiques, sociales et économiques qui sont indissociables de toute action ou activité humaine, quelle qu'elle soit. La science y est donc interpellée en première instance.

Pour en savoir plus

- Giordan A., *Apprendre !*, Belin, 1998.
- De Vecchi G, Giordan A, *L'enseignement scientifique : comment faire pour que « ça marche » ?*, Z'édicions, 1988.
- Giordan A., Pellaud F., The state of science teaching in *The challenges of science education*, Council of Europe, 1999.
- Pellaud F., Redefining science teaching with a view to citizenship education in *The challenges of science education*, Council of Europe, 1999.



A. Giordan

André Giordan

est professeur à l'université de Genève et directeur du Laboratoire de didactique et épistémologie des sciences*.

Francine Pellaud

docteur en sciences de l'éducation, est maître-assistante dans ce même laboratoire.



F. Pellaud

* Faculté de psychologie et des sciences de l'éducation, Université de Genève, 9 route de Drize, CH-1227 Carouge (Suisse).
Tél. : +41 22 705 97 58. Fax : +41 22 705 98 28.
E-mails : Andre.Giordan@pse.unige.ch
Francine.Pellaud@pse.unige.ch
<http://www.unige.ch/lapse/SSE/teachers/giordan/LDES/index.htm>

Le dosage de l'urée

Méthode enzymatique

Jean-Cyrille Hierso, Edmond Collange et Dominique Lucas

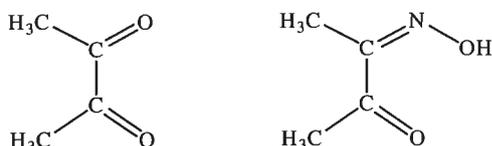
La manipulation de travaux pratiques présentée ici fait partie de l'enseignement de chimie analytique proposée en maîtrise de sciences et techniques contrôle et analyse chimiques [1] à l'université de Bourgogne. Elle s'adresse à des étudiants de second cycle universitaire, pour lesquels la chimie analytique et l'analyse quantitative de manière générale prendront une place essentielle dans leur projet professionnel final. Outre un rappel des notions de dosage direct et dosage en retour et la comparaison de leur exactitude respective, l'intérêt pédagogique réside dans l'utilisation de la pHmétrie pour sélectionner un indicateur coloré adéquat qui servira lors du dosage final par volumétrie. L'introduction à la notion de réaction enzymatique est également intéressante aussi bien du point de vue scientifique que du point de vue de l'histoire de la chimie. La manipulation ne présente pas de difficulté particulière et ne nécessite pas de verrerie ou d'équipement spécifiques. Les conditions de sécurité sont les conditions standards des travaux pratiques de chimie : la manipulation d'acides et de bases impose le port de lunettes de protection et d'une blouse. La durée moyenne du TP est comprise entre 4 et 6 heures mais la réduction de ce temps est possible par des modifications mineures des protocoles opératoires.

L'urée de formule $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ est un solide incolore, inodore, cristallisé en prismes quadratiques, soluble dans l'eau ou l'éthanol et fond à 132 °C. Elle est présente chez l'Homme comme le produit azoté final majoritaire issu de la dégradation des acides aminés. Cette substance organique existe normalement dans le sang à raison de 0,20 à 0,50 g.L⁻¹ et dans l'urine (environ 2,5 g.L⁻¹). Sa synthèse par voie chimique menée par Wöhler en 1828 a montré pour la première fois qu'un constituant organique des êtres vivants pouvait être obtenu indépendamment de tout principe vital, une révolution dans les concepts scientifiques de l'époque. En tant que substance déchet dans le métabolisme humain, son dosage est une indication précieuse de l'état de santé d'un sujet. Différentes méthodes de dosage de l'urée sont connues :

(i) la *méthode gazométrique* consiste à mesurer le volume de diazote dégagé lors de la décomposition de l'urée par l'hypobromite de sodium :



(ii) les *méthodes colorimétriques directes* s'appuient sur le fait que l'urée donne des dérivés colorés avec des réactifs tels que le diacétyle $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ ou le diacétylmonoxime $\text{CH}_3\text{COCNOHCH}_3$:



(iii) la *méthode enzymatique*, dont une utilisation est proposée ici, fait intervenir une enzyme végétale, l'uréase (ou urée amino hydrolase), pour hydrolyser l'urée en carbonate d'ammonium [2-3].

Au début du XIX^e siècle, on savait déjà que certaines substances étaient capables d'accélérer des réactions chimiques sans être elles-mêmes modifiées par la réaction. Ces catalyseurs reconnus, pour la plupart des métaux tels que le platine, nul n'en avait trouvé chez les êtres vivants. Deux chimistes français, Payen et Persoz, démontrèrent alors, en 1830, qu'une substance extraite de l'orge germée est capable d'induire la dégradation de l'amidon dans des conditions compatibles avec la vie à une vitesse largement supérieure à celle obtenue classiquement en présence d'un acide fort à plus de 100 °C. Ce fut la première identification d'une enzyme, nommée à l'époque « diastase ». Les découvertes d'enzymes se multiplièrent, puis on comprit en particulier que chacune d'entre elles ne catalyse, en général, qu'une seule réaction chimique. En conséquence, il s'agit de catalyseurs très spécifiques. Les enzymes sont des macromolécules protéiniques constituées d'un enchaînement seulement réduit d'acides aminés. Cependant, elles permettent des réactions chimiques aussi complexes que la fermentation ou la digestion. La première cristallisation d'enzyme eut lieu dans les années 20, et ce fut la cristallisation de l'uréase qui présente deux atomes de nickel au sein de son site actif [4]. L'uréase est produite par de nombreux êtres vivants : bactéries, levures ou même des organismes plus élaborés comme des végétaux et animaux. Les deux sources d'extraction de l'uréase les plus répandues sont le *Canavalia ensiformis* dit « jack bean », une légumineuse de la famille des pois, et le *Bacillus pasteurii* [5].

Principe

L'urée étant une base beaucoup trop faible pour être directement titrable en solution aqueuse ($\text{pK}_a = 0,3$), l'action enzymatique de l'uréase permet une hydrolyse totale de l'urée en carbonate d'ammonium (*figure 1*), lequel peut être titré par pHmétrie.

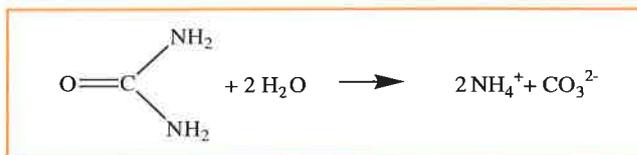


Figure 1 - Hydrolyse de l'urée.

Deux méthodes de dosage sont alors envisageables : (i) le carbonate d'ammonium est dosé directement par un acide fort ; (ii) une quantité déterminée d'acide fort qui réagit avec le carbonate d'ammonium est ajoutée en excès, et

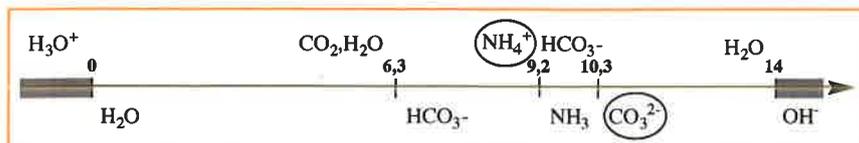


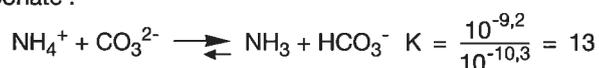
Figure 2 - pH des couples acido-basiques mis en jeu.

l'excédent est dosé en retour par une base forte. La manipulation consiste, en conséquence, à établir la courbe de pH en fonction du volume, $pH = f(v)$, résultant de l'application de chaque méthode. Les étudiants peuvent alors déduire quelle méthode est la plus précise, puis choisir l'indicateur coloré adapté pour, finalement, réaliser le dosage volumétrique d'une solution de titre *inconnu* en urée.

Titration directe

Considérons le titrage d'une solution aqueuse de 25 mL de carbonate d'ammonium $(NH_4)_2CO_3$ de titre $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ par un acide fort de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le positionnement sur une échelle de pH des couples acido-basiques auxquels participent les espèces introduites (figure 2) fait apparaître qu'il se produit, avant l'introduction du réactif titrant, une réaction acide-base quantitative conduisant à la formation d'ammoniac et d'hydrogénocarbonate :



L'état initial est donc équivalent à un mélange équimolaire de NH_4^+ , NH_3 et HCO_3^- sur lequel l'addition de l'acide fort provoque successivement les deux réactions quantitatives décrites figure 3.

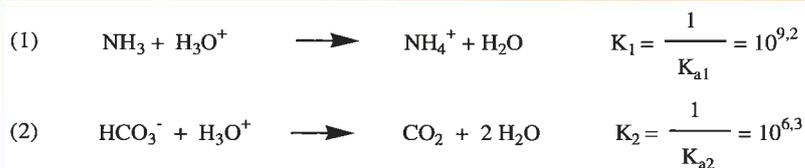


Figure 3.

Elles sont caractérisées par l'obtention de volumes à l'équivalence que l'on peut relier à la quantité d'urée initialement introduite, soit 25 mL d'une solution $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ (figure 4).

$$V_{(1)} = \frac{25 \times 0,04}{0,1} = 10 \text{ mL} \quad V_{(2)} = V_{(1)} + \frac{25 \times 0,04}{0,1} = 20 \text{ mL}$$

Figure 4.

La courbe de titrage $pH = f(v)$ obtenue par simulation est représentée sur la figure 5.

Titration en retour

Dans cette partie, on ajoute, après hydrolyse enzymatique de l'urée, 30 mL d'un acide fort de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui conduit aux réactions (1) et (2) précédemment décrites et laisse en solution un excès

d'acide fort. Dans le mélange, on a alors $n_{H_3O^+} = n_{CO_2} = 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_{NH_4^+} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. Après avoir chassé le CO_2 par bullage d'azote, la solution est dosée par une base forte de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, suivant les deux réactions quantitatives présentées figure 6.

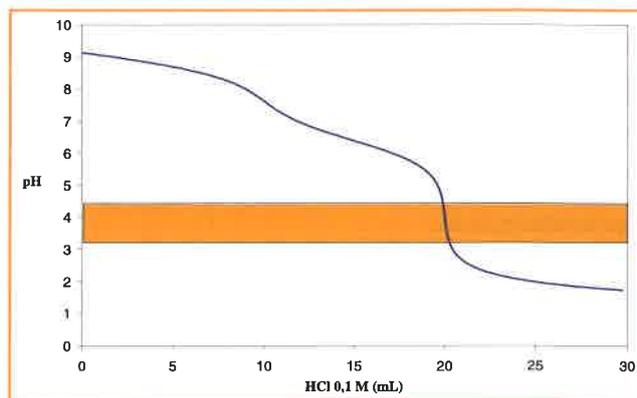
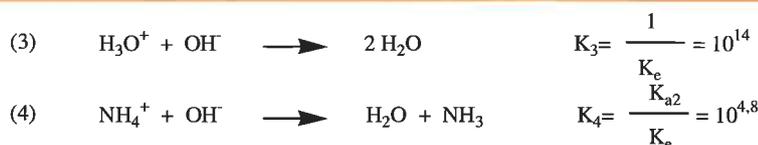
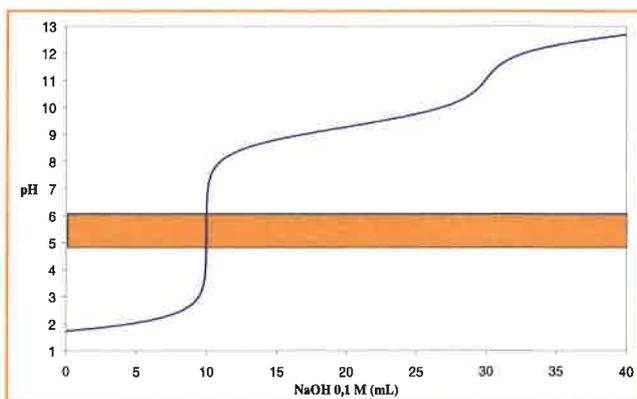
Figure 5 - Titrage par l'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de 25 mL d'urée $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ après hydrolyse enzymatique.

Figure 6.

Les équivalences interviennent à $V_{(3)} = 10 \text{ mL}$ et $V_{(4)} = 30 \text{ mL}$. La courbe de titrage présentée figure 7 montre que la première équivalence est à l'origine du saut de pH le plus net.

Par la simple comparaison des deux graphes issus des titrages, on retient préférentiellement la méthode du dosage en retour. Elle permet une détermination plus précise de l'équivalence de par la grande amplitude et le faible « étalement » en volume du saut de pH obtenu comme terme du dosage. L'indicateur coloré le plus adapté apparaît être le rouge de

Figure 7 - Titrage par la soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de 25 mL d'urée $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ après hydrolyse et ajout de 30 mL d'acide chlorhydrique $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

méthyle dont la zone de virage de pH comprise entre 4,8 et 6,0 est exactement centrée sur le pH équivalent calculé égal à 5,4 (le vert de bromocrésol avec une zone de virage de 3,8 à 5,4 peut également convenir). L'interception de la courbe de titrage avec les valeurs de pH 4,8 et 6,0 permet de prévoir pour le dosage volumétrique avec un indicateur coloré une incertitude relative environ égale à 1 ‰, alors que, pour le dosage direct, dans des conditions identiques, on trouve une valeur d'incertitude vingt fois supérieure avec l'indicateur coloré hélianthine (zone de virage comprise entre 3,2 et 4,4 pour une valeur de pH de 3,9 à l'équivalence).

En complément, on pourra demander aux étudiants de calculer, pour chacune des deux méthodes, le pH aux points remarquables de la courbe pHmétrique (pH initial, équivalents et final).

Expérience

Matériel et réactifs

Solutions et réactifs à fournir aux étudiants

- urée solide
- solution d'urée de titre inconnu (compris entre 2,0 et 2,5 g.L⁻¹)
- solution d'uréase dans le glycérol à 554 unités.L⁻¹ (1 unité libère 1 μmole de NH₃ par minute à pH 7 et à 25 °C)
- alcool octylique
- hydroxyde de sodium étalon à 0,1 mol.L⁻¹
- acide chlorhydrique étalon à 0,1 mol.L⁻¹
- indicateurs pH rouge de méthyle et/ou vert de bromocrésol, hélianthine

Verrerie et matériel pour un étudiant

- 3 béchers de 100, 150 et 200 mL
- 1 fiole jaugée de 200 mL
- 2 erlenmeyers de 150 mL avec bouchons de liège
- 2 barreaux aimantés et un agitateur magnétique
- 2 verres de montre
- 1 sabot de pesée
- 2 pipettes à 2 traits de 25 et 30 mL
- 1 pipette graduée de 1 mL
- 1 burette graduée de 50 mL

Matériel commun

- balance de précision au mg
- pH-mètre ; électrode de verre et électrode au calomel saturé
- dispositif de barbotage de diazote N₂ (bouteille et distribution)

Dosage direct d'une solution d'urée de titre connu

Peser, à l'aide d'un sabot de pesée, exactement la quantité nécessaire d'urée à dissoudre dans une fiole de 200 mL pour obtenir une solution environ 0,04 mol.L⁻¹. Pipeter 25 mL de la solution d'urée dans un bécher de 150 mL de forme haute, ajouter 0,5 mL de solution d'uréase. Agiter quelques secondes à l'aide d'un barreau aimanté, couvrir d'un verre de montre et laisser réagir 30 min. La température doit avoisiner 20 à 25 °C pour que la réaction d'hydrolyse s'effectue dans le temps prévu. Le pH du milieu devient progressivement basique, l'action de l'uréase optimale à pH neutre n'est cependant pas entravée jusqu'à une valeur de

pH de 10. La solution résultante est titrée par pHmétrie à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 mol.L⁻¹ distribuée à la burette : la courbe de variation de pH en fonction du volume d'acide ajouté présente deux points d'inflexion correspondant à 10 et à 20 mL de réactif titrant.

Questions posées aux étudiants

1. Représenter la courbe $pH = f(v)$ et l'expliquer. A partir des volumes équivalents, retrouver la concentration de la solution étalon d'urée.
 2. Pour effectuer ce dosage, peut-on envisager l'utilisation d'un indicateur coloré ?
 3. Quelle critique pourrait-on apporter à cette méthode de titrage direct avec indicateur ?
- On devra fournir aux étudiants une liste de divers indicateurs colorés avec leur zone de virage.

Dosage en retour d'une solution d'urée de titre connu

Préparer et hydrolyser un nouvel essai en opérant comme pour le dosage direct mais dans un bécher large de 200 mL. Ajouter ensuite exactement 30 mL de la solution d'acide chlorhydrique 0,1 mol.L⁻¹ au mélange hydrolysé. Puis agiter à l'aide d'un barreau aimanté tout en dégazant la solution de son CO₂ par barbotage de diazote durant 5 min. On aura pris soin d'ajouter préalablement quelques gouttes d'octan-1-ol pour limiter la formation de mousse. On titre la solution résultante par une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 mol.L⁻¹ distribuée à la burette. La courbe de variation de pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium ajouté présente deux points d'inflexion correspondant à 10 et à 30 mL de réactif titrant.

Questions posées aux étudiants

4. Représenter et interpréter la courbe de dosage, et retrouver la concentration initiale en urée.
5. Montrer que, dans le cas de ce titrage en retour, il est possible d'utiliser un indicateur coloré, en proposer un ou plusieurs.

Application au dosage d'une solution d'urée de titre inconnu

En utilisant la méthode du dosage en retour, l'étudiant proposera un protocole permettant le dosage volumétrique à l'aide d'un indicateur coloré de la solution d'urée de titre inconnu. Une fois le protocole validé par l'enseignant (conditions d'expérimentations semblables aux précédentes *vide supra*), deux essais concordants seront menés : avec des prises d'essais dans des erlenmeyers de 150 mL que le manipulateur prendra soin de boucher pendant la durée de l'hydrolyse.

Résultats pour une classe

| Erreur constatée sur le dosage de l'inconnue d'urée | Nombre d'étudiants | Écart moyen à la valeur réelle |
|---|--------------------|--------------------------------|
| < 1 % d'erreur | 8 | 1 % |
| 1 à 2 % d'erreur | 8 | |
| 2 à 10 % d'erreur | 4 | |

Références

- [1] Champion E., Bléneau S., *L'Act. Chim.*, septembre 2001, p. 32.
 [2] Fox E.J., Geldard W.J., *Ind. Eng. Chem.*, 1923, 15, p. 743.
 [3] Roche M., Desbarres J., Colin C., Jardy A., Bauer D., *Chimie des solutions*, Tech & Doc, Lavoisier, Paris, 1990, p. 92.
 [4] Ciurli S., Benini S., Rypniewski W.R., Wilson K.S., Milletti S., Mangani S., *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 190-192, p. 331.
 [5] Varner J., *The Enzymes*, 2nd Ed., Boyer P., Lardy H., Myrback K. (éds.), Academic Press, NY, 1960, p. 247.



J.-C. Hierso

Jean-Cyrille Hierso, Edmond Collange et Dominique Lucas sont maîtres de conférences dans le Laboratoire de synthèse et électrosynthèse organométallique-LSEO*.



D. Lucas



E. Collange

* UMR-CNRS 5632, Université de Bourgogne,
 6 boulevard Gabriel, 21000 Dijon.
 Tél. : 03 80 39 61 07. Fax : 03 80 39 61 00.
 E-mails : Jean-Cyrille.Hierso@u-bourgogne.fr
 Edmond.Collange@u-bourgogne.fr
 Dominique.Lucas@u-bourgogne.fr

Information aux annonceurs

Rejoignez notre **CLUB PARTENAIRES** dès **Janvier 2003**

Faites apparaître votre **LOGO**, vos **COORDONNÉES**
 et vos **COMPÉTENCES**

pendant **6 mois** consécutifs pour **530 €**



Z.A. de Courtabœuf
 17, avenue du Hoggar
 BP 112
 91944 LES ULIS Cedex A
 Tél. : 01.69.18.75.75
 Fax : 01.69.86.07.65
 www.edpsciences.org

Compétences : Éditeur scientifique international
 (astronomie, chimie, électricité & électronique,
 sciences de la vie, mathématiques, physique,
 radioprotection)

Contact publicitaire : Céline HOARAU
 hoarau@edpsciences.org

Pour toute adhésion
 avant **novembre 2002**,
 soyez **en plus** présent sur
 le site **WEB** de la **SFC**
 pendant un mois
www.sfc.fr

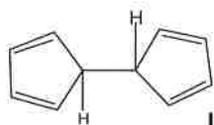
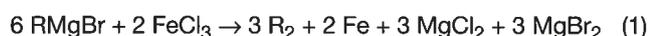
Au temps de l'établissement de la structure du ferrocène

Témoignage sur cette aventure

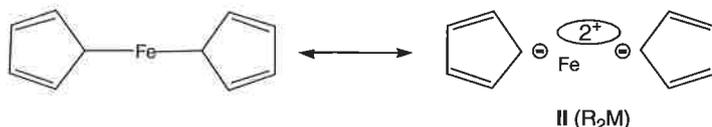
F. Albert Cotton

Il était une croyance largement partagée jusqu'à la fin de 1951. C'était celle-ci : les composés organométalliques des métaux de transition ne pouvaient exister à température ambiante. C'est alors qu'apparut en décembre 1951 dans *Nature* un article qui, d'un souffle, a balayé ce dogme pour toujours [1].

P.L. Pauson et son étudiant T.J. Kealy travaillaient sur une réaction du type de celle figurant ci-après (1) qui avait été réalisée de nombreuses fois auparavant avec nombre de groupes R et des métaux M variés. Leur objectif était de faire du dihydrofulvalène I et dès lors, ils ont utilisé un réactif de Grignard de cyclopentadiényle et du chlorure de fer.



A leur grande surprise, l'intermédiaire R_2M , dont ils attendaient une décomposition immédiate, s'est avéré parfaitement stable à température ambiante et même, comme ce fut montré plus tard, quelques centaines de degrés au-dessus. Ils attribuèrent cette stabilité insolite de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ à la tendance du groupe cyclopentadiényle à se doter d'un caractère « aromatique » par acquisition d'une charge négative résultant de la forme de résonance II et de formes intermédiaires.

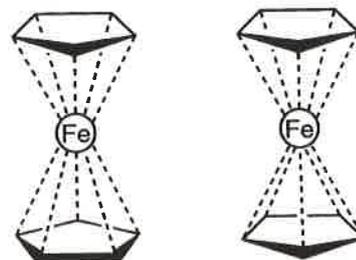


Pauson est le plus souvent cité comme le découvreur du ferrocène. En réalité, cette distinction devrait appartenir à trois chercheurs industriels de la British Oxygen Co. dont la publication n'est parue que plusieurs mois après, mais fut soumise presque un mois avant celle de Pauson [2].

En fait, un de ces scientifiques a confié à Wilkinson qu'ils avaient obtenu le composé dès 1948 mais que cela ne les avait pas impressionnés outre mesure. De ce fait, ils avaient attendu trois ans avant de le publier. Cet exemple d'erreur d'appréciation relative à la portée d'une découverte importante pourrait bien être unique dans l'histoire de la science moderne. Quoi qu'il en soit, ces chercheurs, à l'instar de Pauson, furent incapables de reconnaître qu'une structure conventionnelle de type dialkyle, même assortie de formes ioniques de résonance, était incapable de rendre

compte de la stabilité hors des normes classiques de cette nouvelle substance.

Les premières personnes à publier l'explication correcte de la stabilité de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ furent quatre chimistes à l'université d'Harvard dont il convient de citer les noms : Wilkinson, Rosenblum, Whiting et Woodward. Il y a de cela juste 50 ans [3].



Ils étayèrent leur proposition d'une structure « sandwich » par 4 séries d'arguments :

1. les modes de liaison conventionnels déjà proposés sont, sans équivoque, incapables de rendre compte de la stabilité de ce composé,
2. ce composé est diamagnétique,
3. le spectre infrarouge dans la région des vibrations d'élongation des C-H ne contient qu'une seule bande fine,
4. le moment dipolaire est nul.

Aucun de ces différents points n'est réellement déterminant et la structure proposée apparaît davantage comme un triomphe de l'inspiration créatrice que comme un exercice de raison pure.

Un peu plus tard, mais de façon tout à fait indépendante, E.O. Fischer à Munich atteignit la même proposition structurale [4] en s'appuyant sur :

1. une analogie avec des complexes octaédriques à bas spins de Fe II (ex. : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$),
2. la possibilité d'une oxydation du ferrocène en $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}^+$ juste comme celle de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$,
3. la préparation de $[\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$, analogue du ferrocène et aussi de $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$,
4. l'incompatibilité de la forme de la maille unitaire cristalline de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ avec la forme allongée de la structure dialkyle, mais tout à fait compatible avec la structure proposée que Fischer appela plus tard structure « doppelkegel » (en double cône).

R.B. Woodward n'apporta plus par la suite sa contribution qu'à deux articles concernant les composés sandwich, tous les deux relatifs au ferrocène [5]. Un de ceux-ci, signé avec Rosenblum et Whiting, avança l'idée que $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ possédait un caractère aromatique et le prouva en le

soumettant à des acétylations de type Friedel-Crafts. Le second, encore en collaboration avec Rosenblum, traitait de l'absence d'une barrière de rotation dans le ferrocène.

A partir de là, le groupe de Wilkinson à Harvard et celui de Fischer à Munich surent qu'ils étaient entrés en compétition frontale dans l'exploration des conséquences de cette remarquable particularité structurale révélée par une découverte purement accidentelle. Les deux groupes œuvrèrent avec vigueur et imagination, si bien qu'en l'espace de seulement quelques années, on vit l'établissement de presque tous les concepts fondamentaux de la chimie des métallocènes.

Il convient de mentionner ici que la structure originale avancée tant par les groupes de Harvard que de Munich fut bientôt confirmée par détermination structurale aux rayons X et publiée fin 1952 par Eiland et Pepinsky, et début 1953 par Dunitz et Orgel [6]. Bien plus, ces derniers auteurs furent aussi les premiers à proposer une explication de la liaison basée sur les propriétés de symétrie π du cycle et des orbitales d du métal. Notons incidemment que Dunitz et Orgel furent aussi les premiers à utiliser le terme « sandwich moléculaire ». Dans le même ordre d'idée, ce fut Mark Whiting qui suggéra le nom « ferrocène » à la suite de l'observation qu'il fit, avec Rosenblum et Woodward, concernant le caractère aromatique de $(C_5H_5)_2Fe$. Ce vocable fut rapidement étendu aux vanadocène, chromocène, manganocène, cobaltocène, nickelocène et ruthénocène, construits sur le même modèle. Comme terme général, nous avons métallocène.

Tant Wilkinson que Fischer firent des merveilles avec des équipes de collaborateurs réduites en nombre. Par exemple, dans le groupe de Wilkinson, il n'y avait que 3 contributeurs principaux : John Birmingham, F. Albert Cotton et T. Stan Piper. Ils furent les coauteurs de 25 papiers sur un total d'environ 35 représentant la contribution du laboratoire de Wilkinson à Harvard [7].

A Munich, Fischer eut comme étudiants les plus productifs : Miss D. Seus, Walter Hafner et Reinhard Jira. Hafner, par la suite, se distingua comme chef de développement du procédé Wacker qui convertit industriellement l'éthylène en acétaldéhyde.

Je terminerais par une brève rétrospective du travail réalisé à Harvard et à Munich dans la période clé 1952-1955 et ceci, pour l'essentiel, en évitant de m'enfermer dans la notion d'ordre de priorité (d'autant plus que plusieurs découvertes furent faites à peu près simultanément aux deux endroits) :

1. l'extension de la classe de molécules $(C_5H_5)_2M$ au cas de métaux tels que $M = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ru$,
2. la découverte des composés mixtes cyclopentadiényl-carbonyl tels $(C_5H_5)V(CO)_4$, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, $(C_5H_5)Co(CO)_2$, $(C_5H_5)Ni(NO)$, $(C_5H_5)_2Fe_2(CO)_6$, $(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2(\eta^1-C_5H_5)$, $(C_5H_5)_2M_2(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$), $(C_5H_5)_2MCl_2$ ($M=Ti, Zr, V, Nb$),
On notera ici que plusieurs de ces composés sont de fait les précurseurs des remarquables catalyseurs à un « seul site » utilisés pour la polymérisation de l'éthène et du propène et qui ont révolutionné la pratique industrielle de la polymérisation de type Ziegler-Natta.
3. la préparation selon Fischer de $(C_6H_6)_2Cr$ qui impulsa le développement du domaine des complexes arène-métaux,
4. l'identification par Wilkinson et Birmingham de la molécule $(C_5H_5)_2ReH$, qui s'avère être le premier exemple où la preuve d'un composé à liaison métal hydrogène fut établie.

Conclusion

Ce qui se passait dans les laboratoires de Wilkinson et Fischer dans la période 1952-1956, c'était de la science, la plus excitante, innovante et à son meilleur niveau. Tout d'abord, ces deux jeunes chimistes, à l'aube de leur carrière, reconnurent d'emblée qu'avec l'annonce de l'existence du composé très stable $(C_5H_5)_2Fe$, quelque chose de remarquable avait été observé. De plus, ils possédaient tous deux l'imagination et le savoir-faire expérimental pour s'engouffrer avec une fougue météorologique de raison dans la brèche ouverte par sérendipité (ou par un hasard heureux). Il existe bien sûr d'autres voies pour mener d'importantes recherches, mais ce paradigme, à savoir la poursuite intelligente des implications d'une découverte accidentelle, s'est avéré non seulement productif mais passionnant à vivre. Je considère comme un immense privilège d'avoir initié ma propre carrière en participant à cette aventure dès son tout début. Les conséquences à ce jour ne sont sans doute pas encore toutes retombées.

Le travail pour lequel Fischer et Wilkinson reçurent le Prix Nobel en 1973 est décrit dans la citation Nobel comme « un travail de pionnier, réalisé de façon indépendante, sur la chimie organométallique des composés dits sandwich ». Il s'agit d'un bel exemple de ce que Thomas Kuhn a appelé dans son ouvrage intitulé *The Structure of Scientific Revolutions* : un changement de paradigme. Ce travail a déplacé de façon fondamentale les perspectives et les objectifs de tout le domaine de la chimie organométallique, avec des implications profondes tant en technologie (i.e. en chimie industrielle) qu'en science fondamentale. Il me paraît tout à fait approprié que pour le 50^e anniversaire de ces découvertes du ferrocène, l'importance de l'événement puisse être remise en perspective [8].

Références

- [1] T.J. Kealy, P.L. Pauson, *Nature*, **1951**, *168*, p. 1039.
- [2] Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F., *J. Chem. Soc.*, **1952**, p. 633.
- [3] Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *75*, p. 2125.
- [4] a) Fischer E.O., Pfab W., *Z. Naturforsch.*, **1952**, *76*, p. 377 ; b) Fischer E.O., Hafner W., *Z. Naturforsch.*, **1954**, *10b*, p. 140 ; c) Fischer E.O., Jin R., *Z. Naturforsch.*, **1954**, *9b*, p. 618.
- [5] a) Woodward R.B., Rosenblum M., Whiting M.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, p. 3488 ; b) Rosenblum M., Woodward R.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, p. 5443.
- [6] a) Eiland P.F., Pepinsky R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, p. 4971 ; b) Dunitz J.D., Orgel L.E., *Nature*, **1953**, *171*, p. 121.
- [7] Pour plus de détails sur ces aspects, voir Cotton F.A., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *18*, p. 637.
- [8] Pour se rendre compte de la vigueur actuelle de la chimie du ferrocène, voir le numéro spécial de *J. Organomet. Chem.*, R.D. Adams éd., **2001**, p. 637.

F. Albert Cotton

est professeur et directeur du Laboratory for Molecular Structure and Bonding*.

* Texas A. & M. University, Department of Chemistry, PO Box 30012, College Station, TX 77842-3012, États-Unis.
Fax : +1 (979) 845 9351.
E-mail : cotton@tamu.edu



Geoffrey Wilkinson
(1921-1996)



Ernest Otto Fischer
(1918-)



Grignard et les terpènes

Philippe Jaussaud

Summary

Grignard and the terpenes

The French Nobel prize Victor Grignard was involved, as early as the time of his doctorate thesis and during his whole scientific career, in the complex chemistry of the terpenes. He especially investigated the pulegone (studying the ketones enolization and discovering the natural isopulegone) and the isomeric problem of α and β citronellols. These two examples show that Grignard researches on terpenes, which were initially suggested by Philippe Barbier, lead the great chemist to develop some chief themes of his work, like organomagnesium compounds or structure determination by ozonization.

Mots-clés

Key-words

Grignard, terpènes, pulégone, citronellol.

Grignard, terpenes, pulegone, citronellol.



Victor Grignard (1871-1935) eut l'occasion d'étudier, pendant les 37 années que dura sa carrière scientifique, la structure, la synthèse et la réactivité de très nombreux composés organiques. Parmi ceux-ci, des dérivés terpéniques odorants d'origine végétale figurent en bonne place [1-2].

L'intérêt du savant pour les terpènes n'a rien d'étonnant, si l'on songe que son maître, le professeur Philippe Barbier, chef du service de chimie générale de la Faculté des sciences de Lyon, était un spécialiste reconnu de la constitution des essences naturelles parfumées [3-4]. Donc, dès la préparation de sa thèse (soutenue en 1901), Grignard travailla sur le citronellal, le lémonal (ou géranial), la méthylhepténone (un produit de dégradation de terpènes), la carvone, la menthone, et la pulégone [5]. Son but était alors d'obtenir, par réaction d'organomagnésiens mixtes sur les aldéhydes ou les cétones en question, des alcools ou des hydrocarbures insaturés. Sept ans plus tard, Grignard s'immergea aux côtés de Barbier dans « *la chimie passionnante des terpènes* » [2], étudiant le pinène, ainsi que les acides pinoniques. Suivirent des investigations relatives à d'autres composés du même groupe, comme le géranol ou le citronellol, sans oublier des regains d'intérêt majeurs pour la méthylhepténone, la menthone et la pulégone [2]. Les produits concernés, d'odeur agréable, revêtaient à l'époque – comme aujourd'hui – une grande importance en parfumerie, ce qui fournit à Grignard l'occasion de collaborer avec des industriels intéressés par ses travaux.

Parmi les terpènes qu'étudia le grand chimiste, seuls le citronellol et la pulégone retiendront ici notre attention, au titre d'exemples démonstratifs. Ils firent l'objet, de la part de Grignard, de publications régulièrement échelonnées entre 1924 et 1930. Au cours de cette période, le savant exerça dans la ville de Lyon les fonctions de professeur de chimie générale à la Faculté des sciences et de directeur de l'École de chimie industrielle. Ayant reçu, conjointement avec Paul Sabatier, le prix Nobel de chimie en 1912 pour « la découverte du réactif dit de Grignard », c'est-à-dire des organomagnésiens mixtes (Paul Sabatier s'était trouvé distingué quant-à-lui pour son catalyseur d'hydrogénation), il avait donc atteint depuis 12 ans le sommet de la consécration scientifique. Ajoutons que le savant devint le

doyen de la Faculté des sciences de Lyon en 1929. Comme on le voit, à l'époque de ses études sur la pulégone et le citronellol, Grignard était un universitaire assailli par un très grand nombre de tâches académiques ou administratives. Il n'en négligeait pas pour autant ses activités de recherche, grâce à l'aide des élèves que lui gagnait sa réputation. Ainsi, les articles de Grignard sur la pulégone et le citronellol, publiés dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* ou le *Bulletin de la Société Chimique de France*, furent rédigés en collaboration avec Jean Dœuvre, René Escourrou, Jean Savard et H. Blanchon.

La pulégone et les énols

La pulégone est une cétone α -éthylénique cyclique (*figure 1*), présente dans les huiles essentielles de diverses labiées comme la menthe Pouliot (*Mentha pulegium*). Il existe un isomère de position du composé, par rapport à la double liaison : l'isopulégone (*figure 1*), qui possède un groupement méthylénique. Ce composé est parfois dénommé α pulégone, la pulégone ordinaire, nantie d'un groupement isopropylidène, se trouvant alors qualifiée de forme β . Par ailleurs, les deux molécules concernées sont chirales, en raison de l'existence dans leur structure d'un seul (pulégone) ou de deux (isopulégone) carbones asymétriques. Elles possèdent donc chacune plusieurs stéréoisomères.

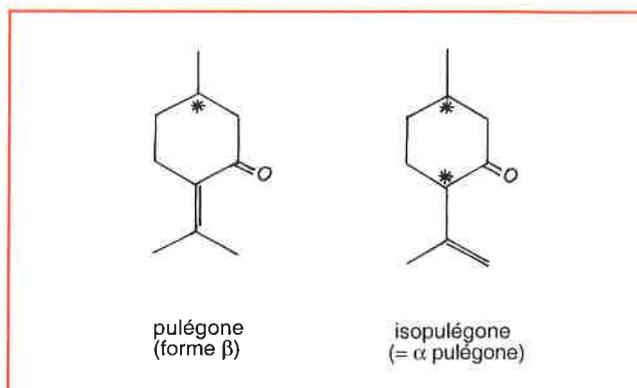


Figure 1 - Pulégone et isopulégone.

Après qu'il eut isolé en 1892, à partir de l'essence de menthe Pouliot, un isomère de constitution du camphre (la « puléone »), étrangement semblable à la pulégone¹ [4, 6], Barbier réussit en 1898 la synthèse de la pulégénacétone [7]. Son élève Grignard devait donc logiquement s'intéresser un jour à la pulégone. Il en fut ainsi. Au cours de ses travaux de thèse, Grignard eut l'occasion de faire réagir des organomagnésiens mixtes sur diverses cétones α -éthyléniques : l'oxyde de mésityle, la carvone et, bien sûr, la pulégone. Il obtint avec cette dernière de médiocres rendements en alcool tertiaire (méthylpulégol) et ne put déterminer la structure exacte de l'hydrocarbure de déshydratation. D'autres chimistes, comme Jaworsky, Rupe ou Saytzeff, ne furent pas plus heureux que lui [5, 8-9]. Plus tard, Grignard se trouva ramené vers la pulégone par une autre voie : convaincu dès 1902 de l'importance des formes énoliques, il reprit en 1924 « une étude effleurée autrefois, celle de la pulégone » [10], dans le but d'éclaircir certains faits expérimentaux.

Grignard et Savard montrèrent, entre 1924 et 1926, que les organomagnésiens mixtes énolisaient la pulégone en proportions variables selon leur nature : « Pour une même cétone, l'action énolisante croît des magnésiens primaires aux tertiaires, et cette action est en relation directe avec la masse de l'halogène, peu de différence existant entre l'iode et le brome cependant » [2]. En faisant réagir sur l'énolate magnésien un anhydride ou un chlorure d'acyle, Grignard et Savard obtinrent l'ester énolique de la pulégone, qu'ils hydrolysèrent. Ils purent ainsi isoler le « pulégonénol » ou « pulégénol » à l'état pur [8, 10-11]. Celui-ci possédait « une odeur moins menthée, beaucoup plus fine que celle de la pulégone ordinaire » [8]. En 1931, Grignard et Blanchon préparèrent le « pulégonénol » pur, à partir de l'éther chlorhydrique de la pulégone. Un « liquide incolore, possédant une fine odeur menthée » fut obtenu au terme des étapes suivantes : halogénéation par le pentachlorure de phosphore, déshydratation en chlorhydrine énolique, acétylation de cette dernière et hydrolyse terminale de l'ester (figure 2) [11].

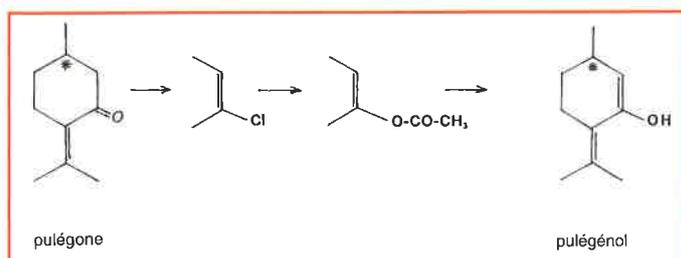


Figure 2 - Synthèse du pulégénol.

Grâce aux travaux précédents, Grignard prouva que l'énolisation constituait une propriété générale des cétones. Le phénomène de tautomérie ne se limitait pas à des molécules complexes, comme on l'avait supposé jusque-là : même les cétones à fonction simple s'énolisaient. Grignard étendit ultérieurement sa démonstration à des molécules de structures variées, telles la butyone, la cyclohexanone, la menthone, la thuyone, la carvone ou l'oxyde de mésityle [11]. Les études de Grignard et Savard sur l'énolisation de la pulégone les conduisirent à un second résultat intéressant. En effet, les deux chimistes isolèrent de l'essence de menthe Pouliot l'isopulégone (figure 1), dont on avait ignoré jusque-là l'existence à l'état naturel². Les événements

s'enchaînèrent de la façon suivante. Grignard avait mis au point en 1923, avec ses élèves Doeuve et Escourrou, une méthode d'ozonisation quantitative (aujourd'hui nommée ozonolyse) des groupements méthylène et isopropylidène dans les molécules organiques [13-14]. L'application de cette technique à la pulégone naturelle, ainsi qu'à ses dérivés (alkylpulégols ou alkylpulégènes correspondants) conduisit le savant à postuler en 1925 l'existence d'isopulégone dans l'essence de menthe Pouliot [9,15]. En 1926, l'hypothèse se trouva confirmée grâce aux isollements séparés de la pulégone (sous forme de combinaison bisulfite) et de l'isopulégone, à partir de la matière première naturelle. Grignard et Savard, ayant énolisé les deux isomères de position purifiés, s'aperçurent alors que l'énol obtenu en 1924 était probablement un mélange des deux formes α et β [16].

Grignard conclut ses travaux sur l'isopulégone naturelle de la manière suivante : « La composition de la pulégone ordinaire semble donc ainsi complètement établie, tout au moins pour les échantillons que nous avons eus entre les mains. Elle contient de 16 à 18 pour 100 environ d'isopulégone ; et la séparation complète des deux formes a pu être réalisée. L'isopulégone naturelle est identique, au pouvoir rotatoire près, à celle qui résulte de l'isomérisation de la β -pulégone. Les énols α se préparent comme les β et présentent le même degré de stabilité. [...] Enfin, il faut remarquer que les réfractions moléculaires des deux énols α et β présentent une exaltation notable qui implique vraisemblablement, pour les deux, une conjugaison des doubles liaisons. L'énolisation ne se ferait donc pas dans le même sens sur les deux formes » [16]. A l'époque de Grignard, la réfraction moléculaire (produit de la réfraction spécifique par le poids moléculaire) était utilisée afin d'obtenir des renseignements structuraux : lorsque la valeur expérimentale du paramètre physique concerné était supérieure à la valeur calculée (« exaltation »), elle signalait la présence de liaisons doubles ou triples conjuguées. D'où la remarque du savant sur la localisation des insaturations.

Dans ses études sur la pulégone, Grignard se trouva donc amené à s'intéresser à l'isomère de type α du composé de départ. Ce genre de problème structural ne lui était pas étranger, puisqu'il avait démontré en 1923 que la méthylhepténone « naturelle » pouvait exister sous deux formes isomériques α et β [2]. Grignard adopta, comme nous allons le voir, la même approche avec ses travaux sur les citronellols.

Le problème des citronellols

Les citronellols sont des alcools aliphatiques éthyléniques que l'on trouve dans des essences de géranium, de rose ou de citronnelle de Java utilisées en parfumerie. En réalité, le nom trivial de « citronnellol » désigne deux isomères de position par rapport à une double liaison éthylénique : l' α citronnellol (ou rhodinol), possédant un groupement méthylène, et le β citronnellol (ou citronnellol), à motif isopropylidénique (figure 3). Chacun de ces composés peut exister sous deux formes énantiomériques, en raison de la présence d'un atome de carbone asymétrique dans leur structure.

A l'époque où Grignard commença ses travaux sur les citronellols, l'attribution correcte des structures de type α et β n'avait pu être réalisée. Barbier et son collègue du laboratoire de chimie de la Faculté des sciences de Lyon, le maître de conférences Louis Bouveault³, avaient découvert

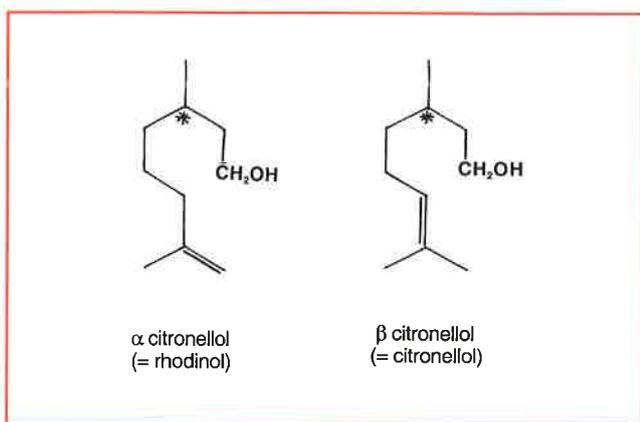


Figure 3 - Les citronnellols.

en 1893 du (-)-rhodinol dans l'essence de *Pelargonium* [17]. Les deux chimistes ayant démontré l'identité de leur produit et de celui extrait par Eckart des huiles essentielles de roses [18], ils s'étaient ensuite lancés dans une détermination de structure, dont les conclusions avaient indiqué pour le rhodinol une constitution de type β . Le (+)-citronellole naturel correspondait, selon Bouveault et Barbier, à l'isomère α [19]. Mais en 1896, une vive polémique avait opposé les deux savants français à leurs confrères allemands Tiemann et Schmidt, car ceux-ci niaient l'existence d'une forme α , considérant le citronellole naturel comme étant de type β et assimilant le rhodinol à l'inverse optique du citronellole dextrogyre. Les travaux ultérieurs de Harris et Himmelmann en 1908, ainsi que ceux de Barbier et Locquin en 1913, semblèrent confirmer l'opinion de Barbier et Bouveault. Pourtant, les méthodes d'analyse chimique habituelles ne permettaient pas de trancher de manière définitive, car les réactifs d'oxydation employés pouvaient provoquer une migration de la double liaison : de ce fait, tous les résultats se trouvaient entachés d'incertitudes [12, 20-22]. Tel était l'état des connaissances lorsque Grignard décida de s'attaquer au problème des citronnellols.

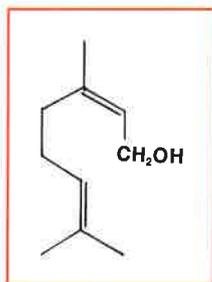


Figure 4 - Le géranol.

Le savant étudia dès 1922, avec Escourrou, l'hydrogénation catalytique sélective du géranol (figure 4). Grignard obtint alors un racémique possédant « une odeur de rose de Provins très pure », différent du rhodinol de Bouveault et probablement de nature β [21, 23]. Ensuite, la technique d'ozonisation mentionnée plus haut fut appliquée par Grignard et Doeuve, d'une part à des citronnellols de diverses origines [12], d'autre part au rhodinol provenant d'une essence de géranium Bourbon [20]. Les conclusions furent les suivantes : la véritable « forme citronnelle » (la plus abondante dans les essences naturelles) était de type β , le rhodinol de Barbier et Bouveault représentant la forme α (ou « forme rhodinique »). Il y avait donc « lieu d'invertir les formules adoptées jusqu'à présent » [20]. Enfin, l'erreur de Barbier pouvait s'expliquer par une isomérisation de la forme β en forme α , sous l'effet des réactifs acides utilisés pour éliminer le géranol des extraits naturels [20].

De tels résultats, confirmés par l'ozonisation du (+)-citronellole (mélange de formes α et β) de l'essence de citronnelle de Java [24], se trouvèrent contestés à deux reprises : d'abord en 1928, par le chimiste industriel Albert

Verley qui travaillait sur les alcools et aldéhydes terpéniques depuis 1896 [19, 25], puis en 1929 par Savard [26]. Verley, qui avait mis en cause la méthode d'ozonisation quantitative de Grignard dès 1924 à propos de la méthylhepténone naturelle [27-28], affirma que le rhodinol, aldéhyde résultant de l'oxydation du rhodinol, ne pouvait être qu'une forme β . Après avoir réfuté point par point les arguments de son contradicteur grâce à des données chimiques ou physiques (indice de réfraction, dispersion rotatoire), Grignard maintint ses conclusions :

« 1. Le citronellole naturel et les produits qui en dérivent sont constitués essentiellement par la forme β contenant 10 à 20 % de forme α ;

2. Sous l'influence d'agents acides, la forme β évolue partiellement vers la forme α et on obtient ainsi le produit dénommé rhodinol par Barbier et Bouveault (...). Si donc l'on veut conserver ce nom à une entité chimique, c'est à la forme α qu'il faut l'attribuer » [29].

Savard présenta, quant à lui, des objections basées sur les spectres d'absorption ultraviolette. Ayant étudié le déplacement vers le rouge, lorsque l'on passe du citronellole au rhodinol, de la bande due à la double liaison éthylénique, il avait noté un désaccord entre l'attribution des formes α et β par Grignard et les règles de Victor Henri⁴ [26]. Ce dernier avait établi des relations quantitatives liant l'absorption ultraviolette des composés organiques à leur structure. Mais plusieurs de ses résultats s'étaient trouvés rapidement contestés. Grignard lui-même réfuta l'argument spectral dans le cas des citronnellols, en invoquant l'applicabilité très incertaine des règles de Henri à des chromophores distants de plus de trois carbones. La fonction hydroxyle est effectivement située en position 1-7 ou 1-6 de la double liaison dans le rhodinol et le citronellole (figure 1). Malgré quelques discussions de détail [30], le point final fut ainsi mis à une controverse structurale qui avait alimenté plusieurs dizaines de publications, tant en France qu'à l'étranger.

Grignard acheva ses travaux sur les citronnellols en transformant par décyclisation le (-)-isopulégol en (+)-citronellole (figure 5). Le produit attendu étant le rhodinol, la réaction impliquait donc une migration de la double liaison de la position α vers la position β . Dans l'article correspondant, publié avec Doeuve, Grignard ne manqua

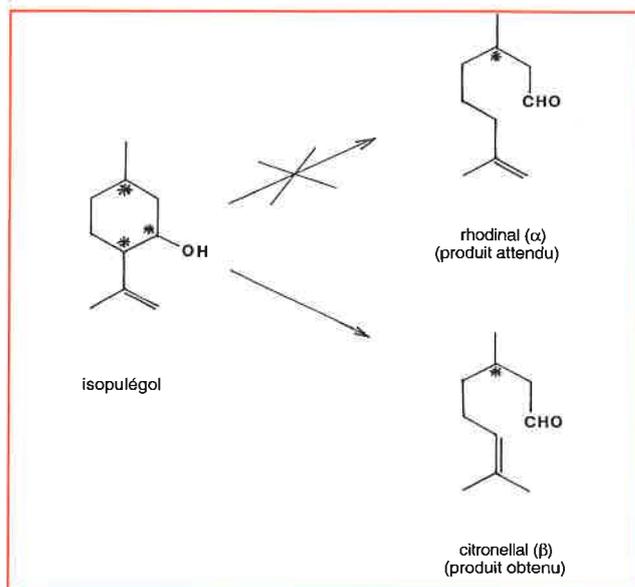


Figure 5 - Décyclisation de l'isopulégol.

pas de rappeler la solution apportée deux ans plus tôt au problème des citronellols isomères [31]. Il reliait ainsi, de manière élégante, deux de ses grandes études conduites dans la série terpénique.

Conclusion



Les deux exemples que nous avons choisis ne permettent pas, bien sûr, d'appréhender la totalité des apports de Grignard en matière de chimie terpénique. Il faudrait évoquer beaucoup d'autres travaux, telles l'hydratation du pinène et l'étude de ses

« chlorhydrates », les transformations des acides pinoniques et menthane dicarboxylique, ou la préparation d'acides pinoniques optiquement purs [2]. Ces recherches générèrent leur propre lot de découvertes, dans les domaines de la synthèse organique, de l'analyse structurale, ou même de la nomenclature chimique. Néanmoins, les cas de la pulégone et des citronellols nous apparaissent comme suffisamment représentatifs pour justifier les conclusions suivantes.

D'abord, les investigations analysées illustrent bien la continuité – déjà évoquée au début de cet article – entre les recherches de Grignard et celles de Barbier. Ensuite, si le savant ne fut pas, à l'image d'Otto Wallach [32], un « messie » des terpènes, il eut le mérite de résoudre plusieurs problèmes structuraux difficiles. Enfin, les produits naturels concernés permirent à Grignard de développer certains grands thèmes de son œuvre, telles la chimie organomagnésienne, l'étude des énols ou l'ozonisation quantitative appliquée à la détermination de structure des composés insaturés. Tous ces éléments nous conduisent à situer Grignard en bonne place dans la grande galerie des chimistes de la série terpénique. Il s'y tient aux côtés de son maître Barbier, qui sut l'entraîner dans le sillage parfumé des essences naturelles.

Notes

¹Barbier attribua une structure non éthylénique à la « puléone » dans sa publication de 1892. Or, la même année, Max Pleissner décrit la pulégone, qu'il avait isolée de l'essence de *Mentha pulegium*. Les deux composés étaient-ils identiques ? C'est ce qu'affirma par deux fois, dans ses analyses de l'œuvre de Barbier, le chimiste Albin Haller [3]. Ce dernier écrivit notamment en 1908 : « Il réussit d'abord à retirer de l'essence de menthe Poulitot un nouvel isomère du camphre, la pulégone dont il détermine la composition et la fonction ».

²Tiemann et Schmidt préparèrent l'isopulégone « synthétique » en 1896, à partir du citronellal.

³Polytechnicien, docteur es sciences physiques et docteur en médecine, Louis Bouveault (1864-1909) remplit les fonctions d'agrégé à la Faculté de médecine de Lyon (1892), avant d'être nommé maître de conférences de chimie générale à la Faculté des sciences (1894). Il travailla de 1894 à 1898 avec Barbier sur les essences naturelles. Puis, Bouveault enseigna successivement à Lille, à Nancy et enfin à Paris, où il occupa un poste de professeur-adjoint de chimie organique.

⁴Cf. Henri V., *Études de photochimie*, Gauthier-Villars, Paris, 1919.

Références

- [1] Gillispie C., *Dictionary of Scientific Biography*, vol. V, Charles Scribner's Sons, New York, 1972, p. 540.
- [2] Cuurlol C., Notice sur la vie et les travaux de Victor Grignard (1871-1935), *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1936, 3, p. 1434.
- [3] Haller A., Rapport sur le concours du prix Jecker (chimie), *C. R. Acad. Sci.*, 1908, 147, p. 1138 ; Décès de M. François-Philippe-Antoine Barbier, *C. R. Acad. Sci.*, 1922, 175, p. 605.

- [4] Schützenberger L., Rapport sur le concours du prix Jecker (chimie), *C. R. Acad. Sci.*, 1894, 119, p. 1075.
- [5] Grignard V., Sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes et leur application à des synthèses d'acides, d'alcools et d'hydrocarbures, *Ann. Univ. Lyon, section B*, 1901, 6 ; idem, *Ann. Chim. Phys.*, 1901, 24, p. 433.
- [6] Barbier P., Sur un isomère du camphre, *C. R. Acad. Sci.*, 1892, 114, p. 126.
- [7] Barbier P., Sur la pulégénacétone, *C. R. Acad. Sci.*, 1898, 127, p. 870.
- [8] Grignard V., Savard J., Sur la forme énolique de la pulégone, *C. R. Acad. Sci.*, 1924, 179, p. 1573.
- [9] Grignard V., Savard J., Sur la constitution de la pulégone, des alcoyl-pulégols tertiaires et des alcoyl-pulégènes, *C. R. Acad. Sci.*, 1925, 181, p. 589.
- [10] Grignard V., Les récentes acquisitions des méthodes organomagnésiennes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1926, 39, p. 1285.
- [11] Grignard V., Blanchon H., Recherches sur l'énolisation des cétones, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1931, 49, p. 23.
- [12] Grignard V., Doeuve J., Sur la constitution du citronellol et du rhodinol, *C. R. Acad. Sci.*, 1928, 187, p. 270.
- [13] Doeuve J., Emploi de l'ozone pour la détermination de la constitution des composés non saturés, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1929, 45, p. 140.
- [14] Grignard V., Doeuve J., Escourrou R., Sur la constitution de la méthylhepténone naturelle, *C. R. Acad. Sci.*, 1923, 177, p. 669.
- [15] Grignard V., Savard J., Sur la constitution des alcoylpulégènes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1925, 37, p. 1116.
- [16] Grignard V., Savard J., Sur l'existence de l'isopulégone à l'état naturel. Isolement des pulégones α (iso) et β (ordinaire) et de leurs énois à l'état pur, *C. R. Acad. Sci.*, 1926, 182, p. 422.
- [17] Monnet P., Barbier P., Sur une nouvelle source de rhodinol, *C. R. Acad. Sci.*, 1893, 117, p. 1092.
- [18] Barbier P., Bouveault L., Extraction du rhodinol, de l'essence de pélargonium et de l'essence de roses ; identité des deux alcools, *C. R. Acad. Sci.*, 1896, 122, p. 529.
- [19] Verley A., Sur le citronellal et le rhodinol, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1928, 43, p. 845.
- [20] Grignard V., Doeuve J., Sur le citronellol et le rhodinol, *C. R. Acad. Sci.*, 1928, 187, p. 330.
- [21] Grignard V., Escourrou R., Sur le rhodinol synthétique, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1925, 37, p. 542.
- [22] Verley A., Sur la constitution du géranol, du linalol et du nérol, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1919, 25, p. 68.
- [23] Grignard V., Escourrou R., Sur l'hydrogénation sélective du géranol, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1925, 37, p. 546.
- [24] Grignard V., Doeuve J., Société Chimique de France, Section de Lyon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1928, 43, p. 428.
- [25] Verley A., Sur la transposition des ozonides, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1928, 43, p. 854.
- [26] Savard J., Sur les courbes d'absorption ultra-violettes des alcools semi-terpéniques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1929, 45, p. 327.
- [27] Verley A., Réduction d'éthers glycidiques dans la série terpénique. Synthèse du citronellol et du rhodinol inactifs, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1924, 35, p. 608.
- [28] Verley A., Réponse à M. V. Grignard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1924, 35, p. 1653.
- [29] Grignard V., Doeuve J., Sur la détermination de la constitution du citronellol et du rhodinol par la méthode d'ozonisation quantitative. Réponse à M. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1929, 45, p. 809.
- [30] Savard J., A propos du citronellol et du rhodinol en réponse à J. Doeuve, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1929, 45, p. 379.
- [31] Grignard V., Doeuve J., Transformation du l-isopulégol en d-citronellal, *C. R. Acad. Sci.*, 1930, 190, p. 1164.
- [32] Jaussaud P., Histoire des terpènes : une chimie odorante, *Actual. Pharm.*, 1991, 290, p. 69.



Philippe Jaussaud

est professeur de pharmacie et toxicologie à l'École Nationale Vétérinaire de Lyon* et chercheur dans l'UMR 188 INRA-DGER Mycotoxines et Écotoxicologie terrestre.

* Unité de pharmacie et toxicologie, 1 avenue Bourgelat, BP 83, 69280 Marcy l'Étoile.
Tél. : 04 78 87 26 30. Fax : 04 78 87 80 12.
E-mail : p.jaussaud@vet-lyon.

La SFIP

Société Française des Ingénieurs des Plastiques

Créée en 1983 à partir de la section française de la Society of Plastics Engineers, la SFIP est une association à but non lucratif régie par la loi de 1901. Elle regroupe plusieurs centaines de membres issus de tous les secteurs de la plasturgie : industrie, recherche, enseignement supérieur et organismes professionnels. L'association comprend également des membres donateurs et des membres d'honneur.

Objectifs principaux

- participer aux progrès de la science et de la technologie dans tous les domaines de la plasturgie,
- apporter à ses membres des informations sur les progrès et les innovations techniques et économiques,
- faciliter les échanges d'idées et d'expériences entre ses membres et ceux d'autres associations en France et dans le monde,
- créer des sections « jeunes étudiants » pour favoriser les contacts élèves/ingénieurs et l'industrie.

Activités principales

Organisation de congrès

La SFIP organise quatre fois par an des congrès et des journées techniques sur des sujets d'actualité intéressant soit l'ensemble de la profession, soit des secteurs de pointe très spécifiques à la plasturgie. Elle peut être organisée par la SFIP seule ou en partenariat avec d'autres associations. Pour cette activité, la SFIP entretient des relations avec de nombreuses associations et en particulier en France avec l'AFICEP (Association Française des Ingénieurs du Caoutchouc et des Plastiques) et le GFP (Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères). Avec ces deux associations, la SFIP organise périodiquement des manifestations communes dans le cadre du groupement SAGE. Nous citerons également le CEMEF (Centre de Mise en Forme des Matériaux), le GPIC (Groupement de la Plasturgie Industrielle et des Composites), les JEC Composites, la SIA (Société des Ingénieurs de l'Automobile), ou encore le SPMP (Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques) et l'ITECH (Institut Textile et Chimique de Lyon). Les grandes écoles de la plasturgie constituent d'autres partenaires dans la tenue de congrès.

Relations SFIP-SPE

La Society of Plastics Engineers (SPE) a été créée en 1942 aux États-Unis où la plasturgie était à ses balbutiements. Soixante ans après, la SPE est aujourd'hui la plus grande organisation mondiale de la plasturgie avec un objectif prochain de 40 000 adhérents. C'est le premier réseau de professionnels pour la promotion des connaissances et de la formation dans le domaine des plastiques et des composites.

Chacune de ses sections et divisions se consacre à la mise en valeur de l'expertise professionnelle de ses membres. Par ses manifestations, publications et contacts directs à travers

ses sites spécialisés, les membres de la SPE trouveront nécessairement une réponse à toute question sur le site www.4spe.org. Pouvoir rencontrer dans le monde entier tous les professionnels des plastiques, être informé des dernières publications, constituent autant d'aspects utilisés pour se maintenir au courant des développements dans un secteur où les choses vont très vite.

L'adhésion à la section française de la SPE est statutairement réservée aux membres de la SFIP et donne lieu à une cotisation spécifique.

La SPE publie une revue mensuelle, *Plastics Engineering*, organise de nombreuses manifestations dont un congrès annuel pluridisciplinaire ANTEC.

Sections des grandes écoles

Un autre aspect particulièrement constructif dans les objectifs de la SPE et de la SFIP est d'associer des étudiants aux travaux et à la vie des associations par la création de sections dans les grandes écoles. Il est important de pouvoir faciliter dès l'école l'accès à l'industrie en favorisant les contacts entre les élèves-ingénieurs et les industriels. Ces rapprochements sont bénéfiques car ils apportent d'importantes ouvertures en constituant un complément efficace aux stages en entreprise.

Les sections jeunes des écoles peuvent aussi fonctionner en réseau entre elles. Les rencontres entre étudiants et les échanges qui en résultent conduiront à des projets communs de conférences et de communications. En France, l'École Supérieure de Plasturgie d'Oyonnax, l'Institut Textile et Chimique de Lyon et l'Institut des Sciences et Techniques de l'Ingénieur, également de Lyon, sont en train de créer le premier réseau. Il s'agit là d'éléments fondateurs d'un projet plus vaste. Les sections jeunes de la SFIP et les Student Chapters de la SPE-France souhaitent étendre leurs liens tant en France qu'à l'étranger. À l'époque de la mondialisation, il faut raisonner le plus tôt possible en termes internationaux.

Outils de communication

La SFIP publie :

- un bulletin d'information et de liaison trimestriel *SFIP-Info-Flash (SIF)*,
- les recueils et comptes-rendus des congrès et journées techniques,
- l'annuaire de ses adhérents tous les trois ans.

Elle collabore étroitement avec la presse professionnelle et organise chaque année, au mois de septembre, son Assemblée générale dans un lieu historique ou scientifique.

Contacts

Émile Morel, membre du Directoire, Ilia Zonszain, vice-président SPE-France.

Le Diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex.
Tél. : 01 46 53 10 74. Fax : 01 46 53 10 73.

E-mail : contact@sfip-plastic.org
www.sfip-plastic.org

Brèves scientifiques

A propos de la catalyse

Formation de liaisons C-C avec des carbones insaturés

Une nouvelle approche pour synthétiser les dérivés arylboroniques

Trois méthodes principales sont utilisables pour créer des liaisons impliquant des carbones insaturés, en particulier aromatiques (schéma 1). Le couplage de Heck permet la liaison entre une oléfine et un dérivé halogéné aromatique ou vinylique ; cette réaction est catalysée par un dérivé du palladium. La réaction de Stille est un couplage entre un dérivé halogéné insaturé et trialkylétain catalysée aussi par le palladium. Enfin, la réaction de Suzuki utilise comme réactif un aryl boronate qui se condense sur le dérivé halogéné insaturé en présence de palladium. Cette dernière réaction a été largement utilisée pour la synthèse de monomères aromatiques qui servent de base aux polymères aromatiques et hétérocycliques, et elle a permis une réelle percée pour la préparation de polyarylènes.

En ce qui concerne la synthèse des dérivés boroniques, un nouveau catalyseur à base d'iridium permet la substitution directe d'un hydrogène

aromatique par le bore en présence de phosphine. La réaction se produit sur des noyaux aromatiques substitués par des halogènes, des éthers et des esters, sans que ces fonctions soient affectées. La substitution se produit sélectivement en méta des fonctions présentes (schéma 2).

En utilisant la borylation d'un halogéno-benzène par le catalyseur à l'iridium en présence d'un dérivé du palladium, les deux réactions consécutives (formation du dérivé halogénoaryl boronique suivie de la réaction de Suzuki) se produisent avec formation de polyphénylène. Une autre variété de catalyseur dérivé de l'iridium permet d'isoler des dérivés très réactifs iodo aryl boroniques qui permettent de nouvelles extensions de la réaction de Suzuki.

- Sources : W.D. Jones, *Science*, 2002, 295, p. 289 ; J.Y. Cho et al, *Science*, 2002, 295, p. 305.

Conversion du benzène en phénol en une étape sur une membrane de palladium

La production du phénol a été supérieure à 6,6 millions de tonnes en 2000. Le procédé classique repose sur l'hydroperoxydation du cumène et décomposition de l'hydroperoxyde en phénol et acétone. Le procédé n'est pas sans inconvénients : il est en trois étapes car le cumène est produit par alkylation du benzène par le propylène, le rendement global n'est pas très élevé et il y a coproduction d'acétone et formation de méthylstyrène comme sous-produit.

Des procédés alternatifs basés sur l'oxydation directe du benzène ont donc été proposés, en particulier par l'oxyde nitreux, mais le succès économique dépend du procédé d'obtention de l'oxyde nitreux.

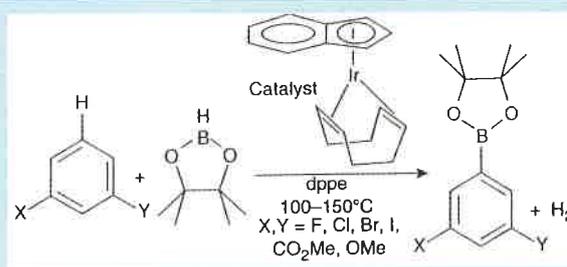
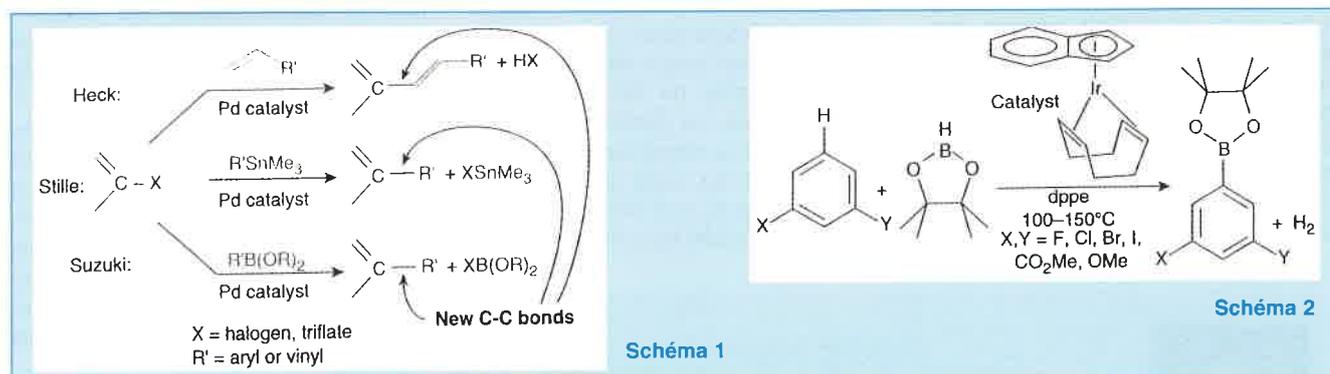
L'hydroxylation directe par un mélange oxygène-hydrogène est un procédé dangereux qui, en outre, ne donne que de faibles rendements.

Un groupe japonais vient de publier des résultats obtenus en utilisant un réacteur tubulaire permettant le passage d'un mélange de benzène et d'oxygène d'un côté d'une membrane en palladium déposée sur alumine et d'hydrogène de l'autre côté de la membrane. L'hydrogène est dissocié au contact du palladium et passe à travers la membrane et, selon les auteurs, active l'oxygène en donnant HOO et H₂O₂ dont les produits de décomposition seraient responsables de l'hydroxylation.

Au plan des résultats, le procédé atteint des sélectivités de 85 à 93 % pour des taux de conversion du benzène de 2 à 16 %. Dans le cas du toluène, une sélectivité de 80 % pour une conversion de 34 % est mentionnée avec un rapport d'isomères o,m,p, de 3,2/1,0/5,1.

Pour le benzène, la productivité annoncée est de 1,5 kg de phénol par kg de catalyseur et par heure.

- Source : S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, *Science*, 2002, 295, p. 105.



Recherche et développement

Nouvelle formule pour les Comptes Rendus de l'Académie des sciences

L'Académie des sciences et son éditeur Elsevier ont présenté le 4 juin la nouvelle formule des Comptes Rendus. Il y a désormais sept séries :

Biologie, Chimie, Mathématiques, Mécanique, Physique, Géosciences et Palévol (Paléontologie et Évolution), les deux dernières résultant du re-déploiement de l'ancienne série « sciences de la Terre et des planètes ». Chacune a sa propre périodicité, mais l'important est sans doute la volonté de faire de cette revue française une réelle revue internationale.

Cette démarche repose sur la nomination de rédacteurs étrangers franco-

phones et sur la préférence donnée à l'anglais pour la soumission des manuscrits qui seront adressés pour lecture à des lecteurs internationaux. Par ailleurs, la modernisation porte aussi sur la présence des Comptes Rendus sur Internet et plus précisément dans la base d'information électronique internationale « science direct ». Cette politique devrait se traduire par un accroissement des auteurs étrangers.

Une telle orientation de l'Académie des sciences pour mettre les Comptes Rendus dans la compétition des grands journaux internationaux est aussi un signal : faut-il continuer à lutter pour une francophonie scientifique, qui déjà dans les faits est un combat d'arrière garde ?

Bernard Sillion

Industrie

Extension d'IFP Lyon

Dans le cadre du projet de regroupement des activités de développement des procédés de l'IFP, et plus particulièrement de toutes les équipes de catalyse, d'analyse et de séparation, sur son site de Solaize, l'IFP a confié à GSE la réalisation d'un ensemble immobilier d'environ 18 000 m² comprenant des laboratoires, des bureaux et un hall pilote de mise en application industrielle. Cet ensemble est destiné à accueillir, dès 2003, de nouvelles équipes de recherche et développement à l'IFP Lyon (transfert de plus de 200 personnes du site de Rueil-Malmaison).

Création d'entreprise : le CNRS franchit le cap de la 100^e

A l'occasion de la 100^e création d'entreprise, issue de la loi de 1999 sur l'innovation, le CNRS a convié le 26 juin dernier, les chercheurs devenus entrepreneurs à présenter des projets innovants issus de leurs travaux. Claudie Haigneré, ministre déléguée à la Recherche, a ouvert cette manifes-

tation qui marque le dynamisme du CNRS en matière de valorisation et de transfert de technologie dans tous les champs scientifiques. Des responsables scientifiques, des partenaires industriels et des investisseurs ont témoigné de leur engagement dans la valorisation de la recherche.

Un numéro spécial « Innovation-Valorisation » de *CNRS-Info* est publié à l'occasion de cette manifestation.

• www.cnrs.fr, rubrique Informations presse

Merck Eurolab devient VWR International

Depuis le 2 avril dernier, Merck Eurolab, groupe mondial d'entreprises de produits chimiques et pharmaceutiques, et VWR International sont devenus une seule et même société, agissant globalement et à échelle mondiale sous le nom VWR International.

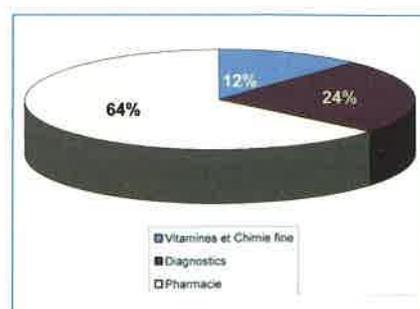
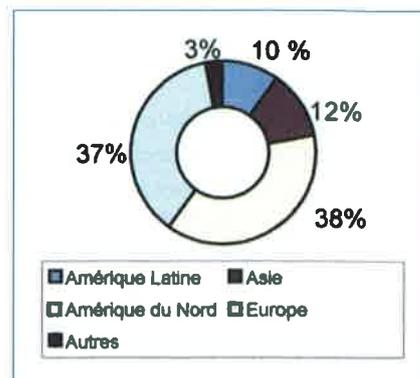
Année 2001 mitigée pour Roche

Une bonne année 2001 pour les divisions Pharmacie et Diagnostics - une année difficile pour la division Vitamines et chimie fine

En avril dernier, les bilans 2001 et du 1^{er} trimestre 2002 du 2^e groupe pharmaceutique suisse et 10^e mondial ont été présentés.

L'année 2001 est globalement satisfaisante pour Roche avec une augmentation de 6 % en valeur des ventes, qui ont atteint plus de 29 milliards de francs suisses. La division Pharmacie se situe dans la moyenne (CA : 18,723 Md CHF, + 6 %), alors que la division Diagnostics a eu une très bonne croissance (CA : 6,900 Md CHF, + 10 %) et

que la division Vitamines et chimie fine a décliné (CA : 3,540 Md CHF, - 2 %). La répartition des ventes 2001 par divisions et par régions est présentée ci-dessous..



Le 1^{er} trimestre 2002 a été conforme aux prévisions, avec des chiffres très proches de ceux de 2001 (CA : 7,366 Md CHF). Pour 2002, Roche table, sous réserve d'événements exceptionnels, sur une croissance des ventes et une légère progression des marges d'exploitation. Cela étant, les produits financiers nets s'inscriront en net recul. En France, Roche a réalisé en 2001 un CA de 1151,6 millions d'euros (dont 215,8 millions d'exportations) avec un effectif total de 3 110 collaborateurs répartis dans quatre sociétés et dix implantations, ce qui situe Roche France à la 5^e place dans le groupe et en fait un acteur économique et social important.

Pour la division **Pharmacie**, la répartition des ventes par domaine thérapeutique des produits de prescription en 2001 a été : oncologie 24 %, maladies infectieuses et virologie 20 %, maladies inflammatoires et auto-immunes 17 %, désordres métaboliques 12 %, maladies cardiovasculaires 9 %, dermatologie 8 %, système nerveux central 8 %, autres 2 %.

Les autorisations de mise sur le marché (y compris extensions d'indications) et les lancements de nouveaux



Claudie Haigneré, nouveau ministre de la Recherche

Le Premier Ministre Jean-Claude Raffarin a nommé Claudie Haigneré au poste de ministre déléguée à la Recherche et aux Nouvelles Technologies. Cette annonce, survenue le 18 juin, fait suite à la refonte totale du gouvernement. Après

avoir séjourné il y a peu dans l'espace à bord de la Station Spatiale Internationale, l'astronaute française a donc succédé à Roger-Gérard Schwarzenberg.

Accompagnée des 11 autres nouveaux membres d'un gouvernement qui en compte 38, Claudie Haigneré a assisté le lendemain à son premier Conseil des Ministres. Devant la foule de journalistes venus assister à l'événement, la nouvelle ministre a pu se rendre compte de son immense popularité.

Colin Droniou

produits en 2001 ont largement contribué aux bonnes performances de Roche, notamment en oncologie où le groupe est devenu le leader mondial. Ce résultat s'est encore amplifié au 1^{er} trimestre 2002, ce qui démontre la valeur de l'innovation et est de très bonne augure pour le futur.

Les perspectives pour 2002 sont une croissance du CA et une stabilité des marges d'exploitation. L'objectif est de réaliser une marge d'exploitation d'environ 25 % dans un délai de trois ans.

Un événement important de 2002 sera la fusion au Japon entre Nippon Roche et Chugai (sous réserve de l'accord des actionnaires) pour créer une nouvelle société pharmaceutique qui se situera au 5^e rang au Japon et dont Roche détiendra 50,1 % des intérêts.

Pour les prochaines années, Roche compte sur son important « pipeline » de nouveaux produits, 19 dépôts de demandes d'autorisation de mise sur le marché étant prévues d'ici 2006. Les produits les plus prometteurs sont le Tamiflu®, pour le traitement par voie orale et la prophylaxie de contact de la grippe, le Pegasys®, nouvelle génération d'interféron pour le traitement de l'hépatite C et le T20, représentant d'une nouvelle classe thérapeutique pour le traitement du SIDA.

En France, la division pharmaceutique, (1 562 collaborateurs) a réalisé en 2001 un CA de 632,8 millions d'euros, soit + 8,4 % par rapport à 2000 : elle est ainsi le 9^e laboratoire français avec une part de marché de 3,65 % (2^e à l'hôpital et 14^e en ville). En 2001, près de 40 % des ventes ont été réalisées avec des produits lancés depuis 1997. Cette performance devrait encore s'améliorer en 2002, année au cours de laquelle sont prévus les lancements du Tamiflu et du Pegasys, et en 2003 où sera lancé notamment le T20.

Pour la France, Roche souhaite qu'une autre politique du médicament soit mise en place afin de replacer les besoins du patient au centre de l'action publique, de favoriser la pérennité du progrès thérapeutique et de promouvoir une logique de responsabilité partagée entre le patient et le médecin, tout en respectant les accords conventionnels.

Concernant la division **Diagnostics**, la répartition des ventes par secteur d'activité en 2001 a été : diagnostics centralisés 36 %, diabète 34 %, diagnostics moléculaires 13 %, tests sur patient 9 % et ingénierie de laboratoire 8 %.

Dans cette branche d'activité, dont Roche est le leader mondial, le groupe

possède aussi le « pipeline » le plus prometteur pour les 5 prochaines années, avec pas moins de 112 innovations en perspective, dans tous les domaines d'activité.

Au cours du premier trimestre 2002, la division a poursuivi son développement dynamique, avec une croissance nettement au-dessus de la moyenne du secteur, grâce notamment à la ligne Accu-Chek pour l'auto-surveillance du diabète et aux tests Amplicor pour le dépistage du VHC et du VIH.

Les perspectives pour 2002 sont une croissance à deux chiffres du CA et un renforcement de la position de leader mondial. Dans les prochaines années, l'objectif est de réaliser une marge d'exploitation légèrement supérieure à 20 %. La stratégie pour les années à venir se concentrera sur trois axes : améliorer l'auto-surveillance du diabète par un suivi analytique interactif, mettre au point de nouveaux outils de biologie moléculaire pour faire progresser la médecine, et développer l'ingénierie pour les laboratoires de routine.

En France, la division Diagnostics (370 collaborateurs) a réalisé en 2001 un CA de 236,7 millions d'euros, soit + 19,4 % par rapport à 2000. Elle occupe la 1^{ère} place avec une part de marché de 17,5 %.

Pour la division **Vitamines et chimie fine**, la répartition des ventes par secteurs d'activité en 2001 a été : alimentation animale 54 %, alimentation 23 %, pharmacie 18 % et cosmétiques 5 %.

Le 1^{er} trimestre 2002 a confirmé le léger déclin du CA de cette division. Roche attend néanmoins une croissance du CA grâce à la part croissante de ses nouveaux produits (lutéine, vitamine E naturelle, filtre anti-UV Parsol SLX dans le secteur humain, un métabolite de la vitamine D pour l'alimentation animale) et à la poursuite de ses investissements, avec un maintien de la marge d'exploitation.



Banque de substances chimiques, entièrement automatisée.

Malgré la perspective de conforter ainsi sa place de leader mondial pour la fourniture de produits actifs pour l'amélioration de la santé dans l'alimentation humaine et animale (vitamines, caroténoïdes, enzymes...), Roche étudie néanmoins des alternatives stratégiques hors du groupe pour ce secteur d'activité.

Yves Dubosc

SICPA France Résultats 2001 et perspectives

Le groupe SICPA (Société Industrielle Chimique de Produits Agronomiques), groupe familial suisse privé fondé en 1927, compte aujourd'hui parmi les leaders mondiaux des encres et des vernis d'imprimerie. Implanté dans les cinq continents et dans 38 pays, il emploie 3 700 personnes et a réalisé en 2001 un CA d'environ 666 millions d'euros (M€), qui le situe au 4^e rang mondial (derrière Sun, Toyo Sakata et Flint Ink) avec une part de marché d'environ 5,3 %.

SICPA est le 2^e fournisseur mondial d'encres pour les emballages et le 1^{er} fabricant européen d'encres et vernis. Le groupe est structuré en trois unités : encres de sécurité (billets de banque, encres fiduciaires) où il est leader mondial, protection des marques et encres commerciales (encres liquides - hélioflexo - pour les emballages et l'industrie du décor, encres grasses - offset - pour la presse et certains emballages).

SICPA France, dont les activités concernent exclusivement les encres commerciales, occupe le 3^e rang des fournisseurs d'encres en France, emploie 491 personnes et a réalisé en 2001 un CA d'environ 110 M€ pour une production de 22 400 t. Il détient 30 % de parts de marché dans l'emballage et est leader sur certains segments de marché tels que les étiquettes adhésives, les encres UV et les produits de décoration.

Malgré un marché mondial déprimé, un marché français caractérisé par de nombreux dépôts de bilan d'imprimeurs (plus de 20 parmi les 200 plus gros imprimeurs qui représentent 80 % du marché) et une augmentation significative du coût des matières premières (+ 5,5 %), SICPA France a réalisé une performance satisfaisante en 2001 : production en hausse de 1,3 %, CA en augmentation de 6,4 % (1,2 % en France et 11 % à l'export). En 2001, les investissements ont atteint 6,571 M€,

en hausse de 20 % par rapport à 2000. SICPA poursuit sa politique d'innovation permanente. En 2001-2002, les diverses gammes de produits du groupe seront renouvelées de la façon suivante : encres offset (8 sur 15), encres UV (6 sur 25), encres à l'eau (5 sur 10) et encres liquides (8 sur 15). Rappelons que la vie moyenne d'une encre est de 3 à 4 ans.

La stratégie de SICPA pour les prochaines années se concentre sur les objectifs suivants : accélération du développement sur le marché de l'emballage, notamment par un partenariat avec les grands fabricants mondiaux et la grande distribution, et par des acquisitions ciblées dans certains pays, globalisation des positions de spécialiste (étiquettes, tabac, industriel) et développement des centres d'excellence.

Yves Dubosc

La chimie au quotidien

« A la Rencontre de la Chimie »

L'Union des Industries Chimiques a décidé d'organiser du **1^{er} au 31 octobre 2002** l'opération « A la Rencontre de la Chimie », au cours de laquelle elle souhaite que le plus grand nombre d'usines de la chimie ouvrent ses portes au public.

Il s'agit pour la chimie française de :

- sensibiliser le grand public afin de se faire mieux connaître ;
- combattre certaines idées reçues ;
- informer des progrès accomplis dans le domaine de la sécurité et de l'environnement ;
- convaincre du rôle essentiel que joue la chimie dans la vie quotidienne.

Mais surtout, la démarche entreprise s'inscrit dans la perspective d'une prise de conscience collective des industriels et des consommateurs au concept de développement durable pour lequel l'industrie chimique, mais aussi les autres opérateurs économiques, sont appelés à jouer un rôle essentiel.

Cette opération s'inscrit dans la démarche « Engagement de Progrès » et dans la dynamique et la continuité d'opérations déjà initiées dans d'autres pays européens : en Italie tous les ans, en Belgique et en Hollande tous les deux ans, en Allemagne et en Suède tous les trois ans et au Royaume-Uni tous les quatre ans.

• Renseignements : www.uic.fr, rubrique Actualités.

REVUE DE PRESSE

Suite au numéro spécial « Les matériaux » (mars 2002), notre rédacteur en chef, Bernard Sillion, a été l'invité le 18 juin dernier de Lucy Kukstas dans l'émission « In vivo » de France Culture (voir article sur les émissions scientifiques à la radio publié dans le prochain numéro). Il a pu ainsi renseigner les auditeurs sur l'histoire des matériaux, les avancées effectuées dans ce domaine, et plus précisément sur les polymères à mémoire de forme.

Quant au numéro spécial « Hydrogène, carburant propre ? », il rencontre un vif succès auprès d'un public très large. Il a récemment été mentionné dans *CNRS Info* n°401 (avril 2002), *Énergie Plus* (1^{er} mai 2002) et *La lettre de l'environnement industriel et urbain* (13 mai 2002).

Les membres du Comité de rédaction sont également très actifs :

- En juin dernier, Hervé This a présenté quotidiennement sur France 5 « Côté labo, côté cuisine », (voir article ci-après).
- Richard-Emmanuel Eastes nous a appris la naissance du nouveau site des *Atomes Crochus* (voir article ci-après).

XII^e Rencontres CNRS « Sciences et Citoyens »

Du **4 au 6 octobre 2002**, le CNRS organise les XII^e Rencontres CNRS « Sciences et Citoyens ». 450 jeunes européens de 18 à 25 ans, étudiants ou engagés dans la vie active, et une centaine de chercheurs de toutes disciplines se réuniront au Palais des Congrès du Futuroscope de Poitiers. Jeunes et chercheurs engageront des débats autour de 10 thèmes très variés touchant aux grands problèmes de notre temps, parmi lesquels Le développement durable, Science et inégalités, La guerre, Le partage du savoir scientifique, Éducation et valeurs démocratiques.

Le comité scientifique, présidé par le sociologue Edgar Morin, compte plusieurs chimistes parmi ses membres :

Georges Bram, Richard-Emmanuel Eastes, Philippe Garrigues et Hervé This.

Vous avez de 18 à 25 ans, inscrivez-vous vite sur le site du CNRS !

- Contacts : www.cnrs.fr
Jean-Louis Buscaylet. Tél. : 01 44 96 46 34.
jean-louis.buscaylet@cnrs-dir.fr
Martine Roche. Tél. : 01 44 96 46 31.
martine.roche@cnrs-dir.fr

Les Atomes Crochus

Les Atomes Crochus, association loi 1901 créée en avril 2002 par trois passionnés, est destinée à promouvoir des actions éducatives de médiation scientifique auprès du grand public, petits et grands. Ces actions prennent la forme de conférences, d'ateliers, d'animations et du spectacle de chimie du Professeur Spatule et du Clown Molécule.

La nouvelle version du site Internet est à découvrir sur <http://eastes.free.fr> !

« Côté labo, côté cuisine »



Sur France 5, Hervé This a présenté en juin dernier « Côté labo, côté cuisine », émission réalisée par Philippe Tou r a n c h e a u .

Chaque jour, pendant une dizaine de minutes, Hervé This a mêlé ses deux passions, la cuisine et les éprouvettes. Dans le décor d'un magazine culinaire, l'émission a pour but de répondre à des questions très simples (Les vitamines se dégradent-elles à la cuisson ?, Comment conserver les haricots bien verts ?), de façon pédagogique et en y faisant intervenir des expériences de chimie, biologie ou physique. L'émission se termine par la réalisation d'une recette culinaire mettant en application le principe démontré.

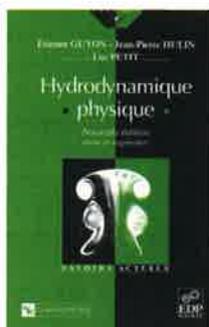
Le programme des 18 émissions diffusées est libre d'utilisation en classe.

- www.france5.fr, rubrique « Côté profs », Docs en stock.

Index des annonceurs

| | |
|----------------------|---------------------------|
| EDP Sciences | IV ^e de couv. |
| REE | II ^e de couv. |
| Servcorp | p. 1 |
| Union des Physiciens | III ^e de couv. |

Livres

**Hydrodynamique physique**

Étienne Guyon, Jean-Pierre Hulin et Luc Petit

674 pages, 53,36 €

CNRS Éditions/EDP Sciences, 2001

Voici une nouvelle édition, revue et augmentée, du très beau livre d'hydrodynamique écrit par ces trois spécialistes de la physique des liquides il y a une dizaine d'années.

Dans le passé, la mécanique des fluides a souvent été considérée par les physiciens comme marginale : branche des mathématiques appliquées ou bien domaine des ingénieurs de l'aéronautique. Mais les progrès enregistrés dans la physique de l'hélium superfluide, des cristaux liquides ou des solutions de polymères, ont conduit tout naturellement les physiciens à s'y intéresser. De plus, des méthodes d'analyse (liées notamment à l'optique cohérente) ont permis de renouveler les techniques expérimentales.

Depuis sa 1^{re} édition, ce livre est devenu un classique où le physicien encore débutant peut acquérir des notions claires et modernes d'hydrodynamique. Tout physico-chimiste, et plus généralement tout scientifique intéressé par la physique des liquides, y trouvera des développements très complets sur la turbulence, les écoulements visqueux, mais aussi sur les instabilités hydrodynamiques et la transition vers le chaos. Dans cette nouvelle édition apparaissent des thèmes importants comme le mouillage, la science des fluides tourbillonnants, les milieux poreux, et les auteurs privilégient systématiquement l'aspect physique, les calculs ne venant qu'en suite.

Cependant, la lecture de cet ouvrage pourra paraître difficile au néophyte, quelques connaissances simples de mécanique des fluides étant souhaitables pour en profiter pleinement. Mais alors, quelles merveilleuses

richesses on découvrira, et des applications dans les domaines les plus divers, depuis les tourbillons dans l'hélium jusqu'à l'apparition des vagues dans les océans !

Jean-Claude Herpin

Chimie physique expérimentale

Bruno Fosset, Christine Lefrou, Arlette Masson et Christophe Mingotaud

409 pages, 24,39 €

Hermann, Éditeurs des Sciences et des Arts, 2000

Ce livre propose une approche réfléchie de la chimie physique expérimentale, à travers une large gamme d'exemples.

Un premier chapitre fournit les rappels méthodologiques nécessaires dans les différents domaines de la chimie physique. Pour l'électrochimie, on trouve les principales formules théoriques, ainsi que la nature et le fonctionnement des électrodes et des appareils de mesure. Dans la partie spectroscopie, les différents processus sont détaillés selon les gammes d'énergies mises en jeu, des transitions électroniques à la RMN. La troisième partie expose les formules théoriques concernant les propriétés magnétiques des substances chimiques.

Viennent ensuite une grande variété d'expériences sur les différentes réactions de la chimie physique qui sont regroupées par thèmes : acides-bases, solubilité, complexes, oxydoréduction, cinétique et organisation en phase condensée.

La présentation claire et pédagogique permet un repérage immédiat et aisé du thème recherché, ainsi que de la durée, difficulté et coût de l'expérience. Le lecteur bénéficie également d'une interprétation complète des résultats qui sont discutés relativement aux connaissances théoriques des étudiants concernés (1^{er} et 2^e cycles universitaires).

Ces atouts en font un ouvrage très utile à la fois pour les enseignants ou futurs enseignants, ainsi que pour toute recherche personnelle des étudiants.

Gilberte Chambaud

L'épreuve de travaux pratiques à l'oral des concours

Florence Daumarie, Richard-Emmanuel Eastes, Valérie Prévost et Thomas Zabulon

246 pages, 20 €

Éditions rue d'Ulm/Presses de l'École Normale Supérieure, 2002

Les auteurs, membres ou anciens examinateurs du jury, ont choisi 15 sujets qui ont fait l'objet de l'épreuve de TP (4 h) du concours d'entrée aux Écoles normales supérieures. Ils illustrent la diversité des domaines de la chimie enseignés dans les programmes du concours et des opérations. L'avant-propos de J.-N. Verpeaux et la préface de B. Bigot ne sont pas sans intérêt pour saisir les objectifs de l'épreuve au service du mouvement initié dans les formations, dans les années 80-90, en direction d'un apprentissage plus expérimental de la chimie. Pour chacun de ces sujets, les auteurs « proposent une correction assortie de commentaires », visant plus étroitement, notamment par des conseils rédactionnels, à préparer efficacement les candidats à cette épreuve du concours. En outre, les remarques du jury qui ponctuent les corrigés fourniront de précieux points de comparaison pour des enseignants qui s'interrogent sur les obstacles pédagogiques rencontrés par leurs élèves.



On notera la précision des protocoles opératoires, justifiée par le fait qu'ils s'adressent à de jeunes expérimentateurs pressés, et qu'ils sont destinés à un exercice de concours qu'il faut noter en vue d'un classement. Il s'agit de protocoles « clé en main », et certains regretteront cet encadrement rapproché qui laisse peu de place à l'imagination expérimentale. Les questions auxquelles ces sujets d'une épreuve pratique donnent lieu me semblent davantage destinées à contrôler des acquisitions théoriques qu'une réflexion personnelle des candidats sur les méthodes de la chimie. Cependant, telle quelle, la rédaction de ces TP, longuement discutée et expérimentée par les jurys, est très utile pour des préparateurs qui souhaiteront les utiliser dans d'autres situations d'enseignement. Rien n'interdit d'adapter cette rédaction si l'on souhaite laisser à des étudiants plus d'initiative au laboratoire. Le choix de questions posées aux

candidats présente l'intérêt d'établir un lien entre l'expérience et ce qu'on apprend en cours et travaux dirigés. Le choix des termes chimiques employés est dans l'ensemble rigoureux, bien que toujours perfectible. Les difficultés dont témoignent les réponses obtenues aux questions portant sur les formes mésomères de la mérocyanine (sujet 11) n'étonneront personne tant leur formulation est ambiguë. Nous avons noté la réalisation d'une réaction de Wittig, d'une réaction de dihydroxylation et d'une addition d'organocuprate sur cétone α,β -insaturée par des techniques de microchimie (sujets 13 à 15). Enfin, les tables de données spectroscopiques qui figurent en annexe, et les index par mots-clés et noms de produits sont des outils que les lecteurs et utilisateurs de cet ouvrage original apprécieront. Il est dommage que les auteurs de la plupart des quelques références bibliographiques heureusement retenues ne soient pas cités.

Josette Fournier

Médias

Reference Manager 10

Un logiciel de ISI Researchsoft¹ distribué par Integral Software², 2001

Dans le numéro d'avril 2002, j'avais présenté un autre logiciel de gestion de références bibliographiques (*Endnote 5*). J'avais alors rappelé le poids important de l'ISI - l'organisme qui édite le *Sciences Citation Index* - dans la vie académique planétaire. On constate ici que ce monopole l'a également conduit à acquérir au fil des ans pratiquement tous les principaux logiciels existants pour gérer par ordinateur les références bibliographiques, mais tout en continuant de les proposer à la vente sous leur appellation d'origine et de manière concurrentielle. Ainsi, *Reference Manager* se retrouve dans le même giron que *EndNote* et *ProCite*. Il est difficile de parler dans l'absolu de *Reference Manager 10* sans re-écrire à peu près le même texte que pour *EndNote 5*. Au fond, il n'y a pas 36 manières possibles de gérer ses listes de références bibliographiques, de les insérer plus ou moins automatiquement dans une publication en cours de préparation et composée au moyen d'un logiciel de traitement de texte, de constituer sa collection de références par des connections directes à des banques de données distantes au moyen du réseau Internet. *Reference Manager 10* fait tout ceci très bien,

mais force est de constater qu'après plusieurs années d'amélioration constante au travers des différentes versions successives, ces logiciels convergent vers les mêmes solutions technologiques. La similitude va même plus loin puisque *Reference Manager*, tout comme *EndNote 5*, installe automatiquement dans le logiciel de traitement de texte Microsoft Word des outils permettant l'insertion automatique dans un texte et les échanges de données avec le logiciel de gestion des références. Mais pour ces deux logiciels, ces outils sont rigoureusement les mêmes, tant l'aspect de la barre d'icônes que les fonctionnalités auxquelles elles donnent l'accès. De même, les bibliothèques que l'on aurait pu créer initialement à l'aide de *ProCite* ou *EndNote* sont lues et converties aisément si l'on souhaite plus tard utiliser *Reference Manager*.

Reference Manager 10 est facile à installer et à utiliser, bien documenté, par un ouvrage de 414 p., la documentation en ligne sur l'ordinateur ou le site web www.refman.com. Il est, bien sûr, compatible avec tous les systèmes d'exploitation actuellement en vogue pour gérer un PC et s'intègre dans tous les logiciels de traitement de texte majeurs. Il utilise le protocole d'échange de données bibliographiques Z39.50, et plusieurs banques de données accessibles gratuitement par Internet, dont Medline, permettent de sauvegarder les résultats d'une recherche bibliographique directement dans une base de référence préalablement créée sur son ordinateur.

Alors, tous identiques ? Faut-il en élire un au hasard ? Négocier pour obtenir le plus économique, par exemple lors d'un usage collectif en réseau ? Tout n'est certainement pas si simple, mais il est clair qu'un utilisateur doit faire une sélection.

Majeures ou mineures, des différences existent néanmoins et peuvent guider vers un choix possible. Il y a celles que l'on peut constater rapidement. Par exemple, l'aspect à l'écran d'une base de références sous *Reference Manager 10*, assez agréable d'aspect, lui est propre, de même que la saisie et les corrections au clavier des différents items : nom, prénom, titre de la publication, etc. Il est possible d'ouvrir simultanément plusieurs fichiers de références et de passer de l'un à l'autre. On trouve également un correcteur orthographique utile pour corriger les résumés des articles référencés. Tous ces aspects relèvent souvent de préférences personnelles ou d'habi-

tudes acquises avec des versions précédentes.

Il y a les différences cachées, celles qui ne se constatent qu'après un usage intensif du logiciel, ce qui n'est pas le cas dans l'analyse présentée ici, et qui peuvent occasionner un blocage ou des limites d'emploi. Chaque logiciel de gestion de références a fixé au départ des formats prédéfinis, par exemple pour limiter le nombre de caractères, utiliser ou non des options de présentations, etc. Ce n'est qu'à l'usage que l'on peut juger si ces limites sont confortables ou au contraire rapidement atteintes. On lira à ce sujet la page sur Internet, écrite par Maggie Shapland à l'Université de Bristol³. Elle y dresse un comparatif de ces différents logiciels, dont on constate le grand nombre, et où les différences subtiles et cachées sont mises en évidence. La comparaison date un peu, juillet 1999, mais quelques paragraphes ont été mis à jour en 2001. Il n'en reste pas moins que *Reference Manager 10* est un logiciel utile qui répond bien à ce que l'on espère de ce type d'outil. C'est une aide efficace pour rédiger ses résultats de recherche, et on peut en recommander l'usage.

Patrick Arpino

¹ www.refman.com

² <http://www.intesoft.com>

³ Evaluation of reference management software on NT. www.cse.bris.ac.uk/~ccmjs/rmeval99.htm

A signaler

- **Handbook of solvents**
George Wypych
1 650 p., 295 \$ (livre), 295 \$ (CD-Rom)
William Andrew Publishing, 2001
Cet ouvrage répertorie les classes de solvants, leurs propriétés et les meilleures formulations, et traite de la sécurité de leur utilisation en identifiant les risques. Il est complété par le CD-Rom *Solvents database*.
- **Order and disorder in soft matter physics**
M. Kleman, O.D. Lavrentovich
605 p., 79,95 €
Springer, 2002
- **Traitement des métaux**
545 € + abonnement 12 mois 130 €
Techniques de l'Ingénieur, 2002
www.techniques-ingenieur.fr
- **Polymer analysis**
B. Stuart
189 p., 119 €
Wiley, 2002

Produits renouvelables, vers un nouvel âge d'or du végétal ?

Compte rendu du colloque de l'Ademe, Paris, 15 janvier 2002

Ce compte rendu représente les opinions dominantes qui ont été émises par les intervenants (voir p. 43).

Si l'ère industrielle a environ 250 ans, notre société, qui connaît depuis 50 ans une véritable révolution (transports, communications, etc.), est passée à une société de consommation qui a tendance à se mondialiser. Or, cette société de consommation dépend en grande partie des ressources fossiles, non renouvelables (pétrole, gaz). Au rythme de production actuel, nous sommes dans une perspective d'épuisement des ressources pétrolières. Il y a donc un vrai défi à relever, défi économique, mais aussi défi écologique car le gaz carbonique qui résulte de l'utilisation des ressources fossiles est la principale cause de l'augmentation de l'effet de serre et donc du réchauffement climatique.

Après la période du « tout jetable », du « tout recyclable », nous entrons maintenant dans « l'ère du renouvelable ». Dans les années 90, on assiste à une prise de conscience et à une concentration des moyens et des partenariats tournés vers une recherche visant une « alternative végétale ». En effet, si les deux-tiers de la population mondiale dépendent toujours de la biomasse pour vivre, et que les industries du bois, du papier et du textile font massivement appel à ces ressources, le végétal a une nouvelle carrière qui s'ouvre devant lui, car il permet d'obtenir des produits de structures complexes et variées. Atouts majeurs : il est renouvelable, et les produits « verts » qui en sont issus sont à court terme biodégradables.

Mais si les structures des végétaux sont bien connues des chimistes, leur développement industriel est une autre affaire, et de nombreuses recherches ainsi qu'une véritable volonté économique et politique sont nécessaires. C'est le sens de la démarche de l'Ademe (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) qui a organisé ce colloque, des pouvoirs publics et de leurs partenaires comme Agrice (AGRICulture pour la Chimie et



Fleurs de colza et de tournesol
© Ademe.

l'Énergie), favorables au développement d'une culture multifonctionnelle, pour aller vers une société de développement durable où l'Homme et l'environnement vivraient en totale harmonie.

L'état des lieux et les enjeux stratégiques

Si le bois est depuis bien longtemps un fournisseur d'énergie et le végétal celui de matières premières utilisées en chimie et en pharmacologie, quel sera vraiment leur nouveau rôle dans l'avenir ? Les recherches actuelles soulèvent deux types de problèmes majeurs : technologiques et économiques. En ce qui concerne la technologie, des solutions ont été trouvées, d'autres sont toujours à l'étude, mais la question essentielle reste l'étude des prix de revient. Car l'enjeu est de faire aussi bien, mais moins cher que les produits actuels avec un coût industriel tenant compte des coûts induits (production, extraction, purification, environnement, pollution, santé, social...). Le « renouvelable » par le végétal doit sortir de sa « confidentialité » actuelle et s'ouvrir sur une approche quantitative par l'intermédiaire des biotechnologies. Si la filière bois-papier-textile est très active, la recherche pour les autres applications industrielles du végétal reste encore une recherche d'alternative qui n'a obtenu des succès que dans des domaines de niches (1 % actuellement).

L'enjeu est pourtant de taille. Notre consommation d'énergie a été multipliée par 15 en un siècle. 1900 était encore l'année du charbon de bois,

puis sont arrivés le pétrole, le gaz, l'énergie hydro et le nucléaire. Le pétrole représente 35 % de l'énergie utilisée dont la moitié pour les transports. Quatre milliards de tonnes de pétrole ont été consommés à ce jour dans le monde, et vers 2020, le pétrole seul ne pourra pas accompagner la croissance économique, car il faut envisager en plus la croissance de pays comme l'Inde et la Chine pour les transports. La biomasse représente 7 à 10 % de l'industrie primaire. L'année 2050 sera une année déterminante pour le devenir du végétal. L'agriculture devra à la fois servir les besoins alimentaires et non alimentaires. Quelle sera l'évolution des rations alimentaires (en Asie par ex.), l'organisation mondiale des marchés, la disponibilité des

Encadré 1 - Bitume et tournesol

Les fluxants traditionnels (issus du pétrole ou du charbon), nécessaires pour fluidifier le bitume, entraînent une nocivité pour l'environnement, la formation d'un épais brouillard et ont un « point éclair » de seulement 110 °C, donc un risque d'explosion qui contraint à des précautions sur le chantier. Le mono-ester tiré du tournesol, facile à produire, s'utilise exactement comme les produits traditionnels. Son point éclair est de 180 °C, température jamais atteinte sur un chantier, d'où une meilleure sécurité. Quant au brouillard, il disparaît... Pour arriver à ce résultat, il a fallu cependant opérer une sélection sur les plants de tournesol pour parvenir à faire fabriquer par la plante une molécule un peu mieux adaptée.

Quelle est l'équation simple pour se souvenir de la quantité de fluidifiant végétal à ajouter au bitume ? : un hectare de tournesol pour un hectare de route. Pour une route à deux voies d'environ 5 m de large, un hectare de tournesol permet de réaliser 2 km de bande bitumée. Légèrement plus cher qu'un liant d'origine pétrolière, ce fluxant commence cependant à trouver des marchés là où l'aspect environnement est suffisamment pris en compte.

ressources (surfaces, nature des sols, eaux) ? Le renouvelable impose de lourdes conditions à travers des critères économiques et environnementaux dont il faut tenir compte. Si la contribution aux ressources énergétiques est un des éléments positifs pour son devenir, il reste néanmoins des éléments négatifs comme la pollution de l'air et des sols dans un environnement local. D'autre part, si les rendements agricoles ont évolué de façon remarquable, il n'en sera pas de même pour la photosynthèse qui ne pourra jamais être augmentée... La transition pour passer de l'agriculture d'aujourd'hui à celle de demain demande de fortes réflexions, réflexions où il faudra également tenir compte du génie génétique qui sera un élément déterminant pour le non alimentaire.

Quant à nos hommes politiques, quel regard portent-ils sur cette évolution ? Abordé il y a 15-20 ans, le sujet n'a pas eu au départ une réponse très favorable de la part de la politique agricole commune. Mais les choses ont changé avec une vraie prise de conscience des problèmes actuels et futurs. On

**Encadré 3 -
Colza, tournesol et diester**

En 1892, Rudolf Diesel faisait tourner ses moteurs à l'huile d'arachide. Mais la suite a démontré que le gazole donnait de bien meilleurs résultats. Près d'un siècle plus tard, la solution a été trouvée pour réintroduire de l'huile végétale : il faut la traiter à l'alcool pour en retirer le glycérol. Le procédé industriel utilise du méthanol, d'où le nom d'ester méthylique d'huile végétale ou EMHV.

En France, plusieurs produits sont fabriqués sous diverses appellations commerciales dont le solvester, un biolubrifiant, et le « diester », contraction de diesel et ester. La plupart des sites de production utilisent du colza, mais le « diester » est également fabriqué avec du tournesol.

Sur le plan environnemental, après 10 ans d'utilisation et 200 millions de kilomètres parcourus par 4 000 véhicules, l'écobilan est largement favorable : réduction des émissions atmosphériques (fumées, particules, CO, composés aromatiques, hydrocarbures imbrûlés, etc.), absence de soufre, biodégradabilité quasi complète, réduction de la contribution à l'effet de serre. L'utilisation d'une tonne de « diester » réduit de 2,2 t l'émission de CO₂.

Encadré 2 - Les plastiques biodégradables

Produire des plastiques à base de matière première renouvelable n'est pas une mince affaire. Plusieurs procédés ont été étudiés aux États-Unis, au Japon et en Europe. Certains consistent à faire fermenter de la matière végétale par des micro-organismes qui produisent des matières plastiques. D'autres les font fabriquer à partir du maïs. Mais ces procédés sont coûteux et gourmands en énergie. Dans le second cas, il faut faire appel à des céréales sélectionnées. Toutes ces méthodes ont un inconvénient : un prix de revient plus élevé que celui des plastiques tirés du pétrole. La

biodégradabilité en fait de bons candidats pour les sacs poubelles par exemple quand contenant et contenu se comportent de la même manière. Des débouchés importants existent aussi en agriculture, grosse consommatrice de plastique. En France, entre 80 000 et 100 000 tonnes de polyéthylène sont utilisées chaque année pour différents usages : paillage de cultures, clips plastiques pour fixer des plantations à leurs tuteurs, etc. Le marché du plastique biodégradable représente aujourd'hui 30 000 t/an dans le monde, les 3/4 étant des produits dérivés de l'amidon.

voit apparaître maintenant une percée fulgurante du concept de développement durable car l'inquiétude pour l'environnement va en grandissant (effet de serre, accord de Kyoto). Le prix aléatoire des produits fossiles, la baisse de prix des produits agricoles, le doublement des surfaces cultivables, rendent la recherche de débouchés plus pressante. A l'avenir, la compétitivité du végétal ira en s'améliorant. Il reste cependant le problème de l'acceptation des OGM qui font encore hurler. Nos hommes politiques sont confrontés à ce type de problèmes, confrontés à la crainte et à l'ignorance (crise de la dioxine, problème de la vache folle). Y a-t-il disproportion entre le risque et les dommages ? Quel est le rôle de l'éducation ? Aujourd'hui, les politiques doivent recevoir une information rigoureuse et objective.

Et les consommateurs, qui se préoccupent aujourd'hui de plus en plus du prix de l'énergie et de l'environnement, sont-ils prêts à accepter des solutions alternatives ? Et surtout à quels coûts ? Cette recherche alternative et incontournable doit éviter les excès d'hier. Si l'on parle d'agriculture de masse aujourd'hui, il doit s'agir d'une agriculture de masse destinée à l'énergie et à l'industrie en général. Donc, il faut trouver une autre forme d'agriculture, sans pollution des sols et de l'eau, d'où le terme d'agriculture raisonnée. Le consommateur, en jouant le jeu pour le recyclable, devient ainsi un véritable partenaire économique. Par contre, il a tendance à refuser les OGM. Or, c'est aussi le rôle des pouvoirs politiques et de leurs partenaires d'éduquer les consommateurs pour l'adoption d'une conduite future. Il faudra trouver un juste équilibre, avoir une logique de

production avec une approche extrêmement raisonnée, car les biotechnologies ne résoudront probablement pas tout. Les jeunes ont déjà une attirance « très verte » et sont extrêmement sensibilisés à ces problèmes. On voit maintenant dans les écoles d'ingénieurs où la formation était autrefois plus portée vers la maîtrise des produits et des techniques, se mettre en place au niveau de l'enseignement la maîtrise des systèmes humains et de l'environnement.

Les réalités du renouvelable végétal aujourd'hui : marchés, produits, consommation

Une chimie verte, c'est-à-dire une chimie sans pétrole qui utilise des matières premières végétales renouvelables, se met en place. Colza, ricin, tournesol, maïs, betterave, blé, pomme de terre sont maintenant détournés de leur premier rôle de plantes fourragères et alimentaires. Tensio-actifs destinés aux cosmétiques et aux détergents, glycérol, « diester », sont fabriqués par exemple à partir du colza ou du tournesol. Le « diester », qui est en fait l'ester de méthyle des acides gras de l'huile, est employé comme substitut partiel du gazole et peut être utilisé comme fluxant dans le bitume (*encadré 1*). L'éthanol, utilisé pour les biocarburants, provient de la betterave ou du blé. L'amidon, extrait du maïs, sert à la fabrication de papier, mais aussi à celle de plastiques biodégradables (*encadré 2*).

L'industrie cosmétique s'intéresse aujourd'hui de près aux produits d'origine végétale car on y trouve une infinité de molécules aux propriétés extrêmement variées, comme par

exemple d'excellents tensio-actifs (utilisés pour solidifier des crèmes grasses comportant des produits actifs solubles dans l'eau).

La société Cognis, spécialisée en lipochimie (cosmétiques, tensio-actifs...) consomme 400 000 t/an d'huile et de graisse. Son objectif : se servir de la nature en valorisant l'utilisation de la totalité d'un produit végétal. Le colza en est une bonne illustration : protéines, huile, composants mineurs (vitamines...).

La société italienne Novamont s'est spécialisée dans la production de plastiques biodégradables à base d'amidon de maïs, vendus sous la marque Mater-Bi (www.materbi.com). La société en écoule 10 000 t/an en Europe et aux États-Unis et 10 000 tonnes sont vendues chaque année sous licence. Films biodégradables, mousse pour emballage industriel, sacs poubelle, emballage alimentaire sous forme de filets (figure 1), sacs et barquettes, accessoires pour fast-food, articles d'hygiène (couches culottes), produits pour l'agriculture (paillage Mater-Agro) sont bien une réalité industrielle. Par l'introduction de matériau à base d'amidon, Novamont a développé en collaboration avec Goodyear, des pneus aux performances de frottement améliorées (pneu Biotred GT3).

DuPont a développé de son côté de

nouveaux polymères dont un des composants est à base de glucose. L'enjeu est en fait d'avoir un produit capable de concurrencer les produits existants avec la même exigence de qualité et un coût acceptable.

Mais si les applications sont connues, il faut être également certain de la rentabilité du marché. L'IFP travaille actuellement sur l'évaluation de nouveaux carburants. L'utilisation de l'éthanol diminuerait effectivement la pollution de 40 %. Le « diester », qui sert comme additif dans le gazole, est reconnu pour avoir un excellent pouvoir de lubrification (en remplaçant le soufre) (encadré 3). Malgré son coût de production qui est actuellement un handicap, un gros effort de R & D est fait dans ce sens.

En région Picardie, grande région céréalière où le blé est un véritable atout (stockage possible toute l'année, prix du blé réduit avec la Politique Agricole Commune), la production d'éthanol issu d'une filière mixte betterave-blé avec une dominante blé est devenue une réalité. Dès 1993, la société Bio-Éthanol Nord-Picardie a créé une unité pilote à partir du blé pour les besoins de Elf. Après une fermentation originale avec une réduction de l'énergie nécessaire de 20 %, les résidus de blé sont destinés à l'alimentation animale.



Figure 1.

Une meilleure réglementation des directives européennes et de la politique française et la possibilité d'une incorporation directe du produit dans l'essence seraient des atouts majeurs qui permettraient à l'éthanol de devenir un véritable produit d'avenir (sous réserve d'éventuelles contre-indications en ce qui concerne le fonctionnement du moteur). Actuellement utilisé comme additif à raison d'environ 1 % dans les essences, les motoristes européens préconisent son incorporation à 5 %. Les partisans de l'utilisation de biocarburants considèrent qu'employés à plus grande échelle, ceux-ci pourraient contribuer de façon significative à tenir les engagements de Kyoto.

Si on prend l'exemple de la biomasse ligno-cellulosique, deux voies lui sont ouvertes : la production d'éthanol (études déjà effectuées par le CEA, l'INRA et l'Institut Pasteur) et le gaz de synthèse, car il est possible de faire de l'hydrogène à partir de la biomasse.

L'utilisation du bois dans l'industrie nécessite de valoriser le potentiel des ressources avec beaucoup de précautions et d'avoir bien en vue le prix mondial et la réalité locale car il y a un véritable problème de compétitivité. Chez Copacel, fabricant de pâte à papier à partir du bois, la recherche est plutôt menée pour améliorer la qualité de la fibre destinée à différents usages, avec une réflexion effectuée en amont pour tenir compte de la problématique du facteur temps (renouvellement de la forêt).

Prospective et impacts : environnement, économie et société

La notion d'environnement n'est pas la même pour tous, et certains pays en voie de développement y sont moins sensibilisés. La dépollution coûtant très cher, il vaut mieux favoriser la prévention en prenant en compte tous les maillons de la chaîne de production

| | |
|-------------------------------|--|
| Ont participé à ce colloque : | |
| G. Alard | directeur général de Bio-Éthanol Nord-Picardie |
| F. Balkau | Production and Consumption Unit Division Director, UNEP |
| C. Bastioli | directeur général de Novamont |
| X. Beulin | président de la Fédération Française des Producteurs d'Oléagineux et Protéagineux (FOP) |
| M. Catinat, | chef d'Unité Politique entreprises et environnement, DG Entreprises-Commission Européenne |
| Y. Demarne | président du Conseil scientifique d'Agrice, directeur général de l'ENSIAA |
| P. Desmarescaux | président de Biovision |
| G. Dupont-Roc | directeur de la Mission Développement durable TotalFinaElf |
| G. Gosse | directeur de recherche à l'INRA |
| J. Grassin | vice-président de Copacel |
| F. Herman | ancien ministre, ancien député, député du Parlement Européen |
| I. Hudson | Global Business Director Bio-Based Materials |
| C. Mandil | président de l'Institut Français du Pétrole |
| M.-L. Moinet | journaliste « Science et Vie » |
| P. Renaud | président du Directoire de Cognis France |
| C. Roy | directeur de l'agriculture et des bioénergies de l'Ademe |
| B. Schockaert | président de la Commission Environnement « UFC Que choisir ? » |
| J. Siret | président d'Agrice |

Encadré 4 - A propos des huiles végétales

En tant que biocarburants, les huiles végétales à base de colza ou de tournesol ont déjà trouvé un large débouché : entre les flottes captives urbaines (transports publics, véhicules municipaux) et la complémentation du gazole aux pompes, 300 000 t d'esters sont produites et consommées chaque année en France. La réduction de la fiscalité a largement contribué à ce succès et plusieurs autres pays européens augmentent eux aussi leur production de biocarburant. Les huiles végétales sont également utilisées pour deux autres familles d'applications : biolubrifiants et bases pour l'industrie chimique

(solvants, détergents, plastifiants, etc.). Au total, un tiers de la production française de colza est destiné à des usages non alimentaires.

Sur le plan écologique, les biolubrifiants présentent des atouts majeurs. Le premier est leur toxicité quasi nulle, à comparer aux effets nocifs des produits pétroliers. Le second est la biodégradabilité. Les huiles végétales, plus sensibles à l'oxydation et à l'hydrolyse commencent à se dégrader seules et les micro-organismes font le reste. Elles finissent par être transformées en CO₂ et H₂O. Une huile végétale est détruite à 95 % en 21 jours

contre 50 % pour une huile minérale.

Sur le plan des performances, les huiles fabriquées à partir d'esters d'acides gras montrent même des résultats supérieurs aux huiles minérales sur deux points fondamentaux : meilleure stabilité de la viscosité quand la température augmente et plus grande réduction des frottements grâce aux caractéristiques des molécules végétales.

De nombreux végétaux ont été testés pour parvenir à des biolubrifiants performants. Deux variétés de colza et deux de tournesol ont été analysées par les chercheurs, ainsi que le

crambe (chou marin), la cameline, la noisette et l'olive. C'est finalement le tournesol oléique (une variété à forte teneur en acide oléique) qui s'est révélé le plus intéressant.

Principaux marchés : huiles pour moteurs deux-temps (bateaux et cyclomoteurs), fluides hydrauliques, lubrifiants pour l'industrie agroalimentaire, huiles pour chaîne de tronçonneuses (10 millions de L/an en France dans l'exploitation forestière), huiles de décoffrage pour la construction, huiles pour engrenages etc.

(voir aussi *L'Act. Chim.*, déc. 2000, p. 3).

jusqu'à la consommation et faire ce que l'on appelle un **écobilan** en comparant les deux chaînes : soit avec les végétaux, soit sans. Pour cela, il faut également tenir compte de l'optimisation du produit à travers ses sous-produits (ex. de la canne à sucre d'où sortiront sucre, alcool, pulpe pour papier...). Tous les impacts de l'écobilan doivent être étudiés avec minutie pour favoriser tout le système plus que le produit lui-même, en sachant que l'utilisation des végétaux à divers niveaux est forcément génératrice d'emplois. Ainsi, le « diester », complément des produits fossiles, ne rompt pas les liens avec les industries pétrolières. Autre exemple, celui de l'huile végétale qui préserve l'environnement (fluide hydraulique et lubrification des chaînes de tronçonneuses par ex., voir *encadré 4*).

Mais est-on favorable à reconnaître la nécessité d'utiliser les surfaces agricoles à des fins industrielles pour préserver l'environnement ? Il est nécessaire de combiner les critères économiques en diversifiant les sols et les cultures, avec une interaction entre la recherche et la valorisation industrielle de la production agricole. Cela nous ramène par exemple au problème des OGM qui nécessitent une accélération de la recherche fondamentale et appliquée pour la sélection des semences, avec une recherche d'espèces destinées à un marché spécifique (acide oléique par ex.), dans une vision systémique raisonnée et durable.

La Communauté Européenne, sensibilisée au problème du changement climatique, a pris conscience de la

nécessité des filières renouvelables dans le domaine de l'énergie avec des directives sur l'électricité et sur les biocarburants (*Livre Blanc*). Les industries renouvelables sont un véritable domaine prometteur (huiles, tensio-actifs, solvants), avec des perspectives de croissance en hausse (solvants : 30 à 40 %, tensio-actifs : 50 à 60 % de la production attendue dans le futur). Il y a là semble-t-il des intérêts pour l'industrie et la Commission est prête à appuyer cette potentialité future.

Comment notre société et les consommateurs réagissent-ils face à tout cela ? En règle générale, il y a une réelle demande d'information et d'explications suivies de questions : oui pour une action en faveur de l'utilisation des végétaux, oui pour une action sur l'environnement, mais avec vigilance en ce qui concerne les problèmes de pollution (augmentation des engrais, des pesticides...). Si l'on parle de culture raisonnée, cela sous-entend-il que celle-ci ne l'était pas auparavant ? Si l'aide publique est nécessaire, cela sous-entend-il que cette industrie n'est pas rentable ? N'y a-t-il aucun risque à croiser des espèces et à cultiver ces espèces modifiées destinées à l'énergie près de celles destinées à l'alimentation ? Aujourd'hui, toutes ces questions n'ont pas encore de réponses, et il est bien certain que d'énormes principes de précaution seront à appliquer.

Conclusion

Le développement d'une agriculture non vivrière est l'un des enjeux du XXI^e

siècle et il est nécessaire de préparer au plus tôt les alternatives et les acteurs pour faire face à ce défi industriel et agricole, mais également économique et social.

Même s'il faut avoir présent à l'esprit que d'autres solutions industrielles sur la base d'une énergie à bas prix sont envisageables (chaîne de l'hydrogène), les végétaux sont un atout fantastique, et une réflexion commune sur les applications à long terme de l'utilisation de ceux-ci devra être menée avec les divers partenaires (industriels, agriculteurs, politiques) en tenant compte de l'aspect social et éthique d'un tel changement.

Alors, demain sera-t-il l'âge d'or du végétal ?

Roselyne Messal

Les encadrés sont extraits de l'ouvrage Les mystères de l'or vert, ©Agrice/Ademe, sept. 2001.

Le saviez-vous ?

En mars 2000, le naufrage de l'Erika sur les côtes du Morbihan a fortuitement ouvert une nouvelle application aux EMHV (esters méthyliques d'huile végétale). Grâce à son pouvoir solvant, ce produit a d'abord été utilisé pour nettoyer les plages, puis pour fluidifier le pétrole prisonnier de l'épave avant son pompage. Les tests menés auparavant avaient démontré son efficacité et son innocuité pour l'environnement. S'il avait fallu nettoyer à l'aide de solvants habituels d'origine pétrolière, cela n'aurait fait qu'amplifier la pollution...

29 juillet-3 août 2002

8^e Journées annuelles de la Soachim*(Société Ouest-Africaine de Chimie)*

Ouagadougou (Burkina Faso)

Thème général : chimie, science des structures et des matériaux au service d'un développement durable.

- Soachim. Tél. : +226 30 39 67. Fax : +226 30 39 67. soachim.sp@fasonet.bf

4-7 août 2002

Royal Society of Chemistry annual conference 2002

Glasgow (Royaume-Uni)

- <http://www.rsc.org/conferences>

31 août-4 septembre 2002

8^e FECS Conference on chemistry and the environment

Athènes (Grèce)

- siskos@chem.uoa.gr
<http://www.scientificjournals.com/espr/fecs/8thConf.2002>

1-6 septembre 2002

EUCMOS 2002**26^e European congress on molecular spectroscopy**

Villeneuve d'Ascq

- sylvia.turrell@univ-lille1.fr
<http://www.eucmos2002.fr.st>

sfc

1-6 septembre 2002

GECO 43*Groupe d'études de chimie organique*

Sevrier-Lac d'Annecy

- geco43@univ-lyon1.fr
<http://sercof.univ-lyon1.fr/geco43/>

sfc

2-6 septembre 2002

École thématique du CNRS Chimie combinatoire et expérimentation à haut débit

Rennes

(L'Act. Chim., avril 2002, p. 57)

- lavastre@univ-rennes1.fr
<http://www.CITRennes.univ-rennes1.fr/EcoleThematique.html>

sfc

4-6 septembre 2002

6^e International conference on applications of magnetic resonance in food science

Paris

- c2s@club-internet.fr
<http://www.congressscientifiques.com/MRFOOD/>

sfc

8-13 septembre 2002

Galerie 2002*Matériaux nanostructurés*

Chambon sur Lac

- Galeme2002@univ-bpclermont.fr
<http://www.univ-bpclermont.fr/galeme>

sfc

22-24 octobre 2002

Mesurexpo Exposition de physique 2002

Paris

Ce salon organisé en partenariat avec la Société Française de Physique intégrera cette année le salon Capteurs et présentera toutes les solutions de mesure et d'instrumentation pour la recherche et les applications industrielles. Il se tiendra en concomitance avec le salon OPTO (solutions optiques pour l'industrie, les réseaux et les télécommunications) et la Semaine de l'Électronique.

Le salon présentera une offre exhaustive en mesure et instrumentation dans les domaines suivants : propriétés de la matière, électronique, rayonnements nucléaires et corpusculaires, acoustique, optique et optronique, supraconductivité, magnétisme, techniques du vide et de l'ultravide, mécanique, capteurs, automatisations et régulation, vide industriel, techniques de contrôle non destructif (CND). L'informatique scientifique, l'équipement des laboratoires et les publications scientifiques seront également représentés.

Le 22 octobre 2002, Mesurexpo accueillera les 6^e Entretiens physique-industrie organisés par la SFP en partenariat avec la SFC et le CNISF, autour du thème « physique et chimie du recyclage ».

- Martine Renoult. Tél. : 01 49 68 51 89. Fax : 01 49 68 54 66.
mrenoult@exposium.fr www.mesurexpo.com, www.expophysique.com

30 septembre-2 octobre 2002

2002 Younger European chemists' conference*Award of the 2002 Europa Medal and Prize for Europe's top younger chemist*

Heidelberg (Allemagne)

- info@heidelberg-2002.de
<http://www.heidelberg-2002.de>

30 septembre-2 octobre 2002

16^e French-Japanese symposium on medicinal and fine chemistry

Nîmes

- royer@pharmacie.univ-paris5.fr
<http://www.fjs-symposium.com>

5-6 novembre 2002

Comment maîtriser la coulabilité de vos poudres ?

Paris

Quels paramètres intrinsèques et conditions extérieures faut-il maîtriser ? Comment mesurer précisément la coulabilité d'une poudre ? Est-il possible de prévoir la coulabilité d'un mélange ? Comment éviter les états de non fonctionnement ? Quels sont les enseignements à tirer des retours d'expérience des autres industries ?

- Audrey Miaux. Tél. : 01 44 88 14 98.
Fax : 01 44 88 16 75. ami@euroforum.fr
<http://www.euroforum.fr>

21-22 novembre 2002

8^e Salon national des ingénieurs

Paris la Défense

- CNISF. Tél. : 01 44 13 66 88. Fax : 01 42 89 82 50.
<http://www.cnisf.org>

26-29 novembre 2002

Pollutec 2002**18^e Salon international des équipements, des technologies et des services de l'environnement**

Lyon

- info@imfdus.de <http://www.pollutec.com>

4-5 décembre 2002

Chimiométrie 2002

Paris

Groupe Français de Chimiométrie

(L'Act. Chim., avril 2002, p. 61)

- jgrolere@wanadoo.fr
<http://www.chimiometrie.org>

sfc

Sections

Aquitaine/Languedoc-Roussillon/Midi-Pyrénées

22 novembre 2002

12^e Journée Chimie Grand Sud-Ouest

Montpellier

Les jeunes chercheurs des universités de Bordeaux, Montpellier, Pau, Perpignan, Toulouse et du nord de l'Espagne entendront lors de cette journée Jean-Marie Lehn dans une conférence plénière.

Le programme et la date limite d'envoi des résumés des communications seront précisés ultérieurement.

- J.-L. Olivé, ENSM, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.
Tél. : 04 67 14 72 48. Fax : 04 67 14 43 53.
olive@cit.enscm.fr

PACA

Nouveau bureau

Président : Pierre Brun
Vice-présidente : Élisabeth Dunach
Secrétaire : Ange Polidori
Trésorier : Michel Julliard
Coordinatrice Club jeunes : Isabelle Couturier
Délégués à l'emploi : Jean-Christophe Valmalette
Charles Jenny
Coordinateur conférences : Jean-Marc Pons

- Pierre Brun, Faculté de Luminy, Laboratoire Synthèse organique sélective, 163 avenue de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9.
Tél. : 04 91 82 92 70. Fax : 04 91 26 93 04.
brun@chimlum.univ-mrs.fr

Rhône-Alpes

12 septembre 2002

Journée d'automne

Villeurbanne

Au programme : 3 conférences données par Bernard Meunier (Laboratoire de chimie de coordination du CNRS, Toulouse), Véronique Guerchais (UMR Organométalliques et catalyse, Rennes I) et Olivier Riant (Université Catholique de Louvain, Belgique), 10 communications orales et une séance de posters.

- Denis Sinou, ESCPE Lyon, Université Claude Bernard Lyon I, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04 72 44 81 83. Fax : 04 72 89 89 14.
sinou@univ-lyon1.fr

Groupe Environnement et Groupe Electrochimie

14-15 novembre 2002

SFC Environnement 2002 Aspects analytiques et électrochimiques

Paris (CNAM)

Ce colloque permettra de faire un bilan sur l'avancement des recherches, des procédés mis en œuvre et des traitements pour l'amélioration de l'environnement.

Pour enrichir le colloque, le comité d'organisation lance un appel à communications par affiches sur les thèmes suivants :

- Environnement : analyses et spéciation des contaminants chimiques ; migration, réactivité et impact des contaminants chimiques ; gestion des déchets nucléaires ; contaminants : réponses biologiques et écotoxiques.
- Electrochimie : électrochimie analytique appliquée aux problèmes environnementaux, capteurs électrochimiques ; traitement des effluents par procédés électrochimiques ; stockage des énergies renouvelables.

Date limite d'envoi des résumés : 31 juillet 2002.

- Jean-François Fauvarque.
Tél. : 01 40 27 24 20. Fax : 01 40 27 40 74.
fauvarqu@cnam.fr

Club de jeunes Alsace

21-23 octobre 2002

SAJEC 2002

3^e Symposium Sigma-Aldrich des jeunes chimistes

Obernai

Le SAJEC est un symposium annuel organisé pour et par des jeunes chercheurs (doctorants...) qui propose des conférences plénières, des communications orales et des présentations de posters.

- Jérôme Pansanel. Tél. : 03 88 41 62 32.
Fax : 03 88 41 62 66. pansanel@chimie.u-strasbg.fr
<http://www-chimie.u-strasbg.fr/~sajec2002/>

Louis Roger (1900-2002) : un chimiste centenaire

Louis Roger nous a quittés dans sa 102^e année. Né au Creusot en 1900, il a vécu à Paris pour y faire ses études et sa carrière consacrées à la chimie, et particulièrement à l'analyse chimique. Attiré dès son jeune âge par la chimie, mais contrarié par les circonstances et la guerre, son courage pour suivre des études, alors qu'il était obligé de travailler, prouve à quel point il persévéra dans la carrière qu'il voulait exercer. Entré à la Compagnie des Chemins de Fer de l'Est, il étudia le soir et le dimanche pour recevoir en 1944 le titre de docteur-ingénieur. Il utilisera ses compétences techniques tout au long de sa carrière à la SNCF et aussi lors de Commissions d'analyse (AFNOR, ISO...). En 1948, il est

inscrit sur la liste des experts-chimistes judiciaires de la Cour d'Appel de Paris puis agréé par la Cour de Cassation en 1959 et élu président de la Compagnie nationale des experts-chimistes judiciaires en 1969. Louis Roger s'est aussi consacré dès 1958 à la rédaction de la revue *Chimie analytique* pour laquelle il a rédigé avec objectivité et sens des réalités de l'avenir des techniques de chimie analytique 186 éditoriaux, puis à la revue *Analisis* où il exerça également ses talents de rédacteur.

Président du Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle en 1954, directeur scientifique en 1964 du Groupement pour l'étude et l'analyse des méthodes

spectrographiques et physiques (GAMS), Louis Roger a reçu de nombreuses médailles en récompense des services rendus.

Mais c'est surtout la présence de ses collègues et amis qui avait sa préférence. A l'écoute des autres et des nouveautés techniques en chimie analytique, il exprimait très courtoisement son avis, participait aux réunions, écrivait, racontait malgré son grand âge. Sa délicate amabilité et ses précieux conseils vont nous manquer, mais sa mémoire d'une remarquable richesse demeurera pour tous ceux qui l'ont connu, écouté et accompagné durant tant d'années.

F. Depledé

La SFC dans la cour des grands ?

L'éditorial de B. Sillion et le message du Secrétaire Général de la SFC, J.-C. Brunie, parus en avril 2002, nous ont valu plusieurs réactions, dont les deux suivantes.

Nous en espérons d'autres... !

Il y a en effet urgence !

Dans *L'Actualité Chimique* d'avril 2002, deux articles sur un même sujet : l'éditorial de Bernard Sillion, le rédacteur en chef, « La SFC peut-elle jouer dans la cour des grands ? » et « L'adresse aux chimistes » du Secrétaire Général de la SFC, Jean-Claude Brunie. Est-ce trop quand il y a urgence à réfléchir, d'abord, à agir, ensuite, si on ne veut que la SFC s'étiole doucement ?

4 500 adhérents dans un pays comme le nôtre avec, en chimie, une recherche et un enseignement académiques puissants, une recherche industrielle peut-être trop faible mais non négligeable, une industrie deuxième en Europe, ne permettent pas en effet à la SFC de s'affirmer représentative de la communauté chimique au sens large, ni même de sa frange la plus dynamique quand des directeurs de laboratoire de chimie ou des membres du Comité National du CNRS, plus nombreux encore des responsables industriels, ne jugent pas utile d'adhérer. Bien sûr, si cette situation est jugée préjudiciable à l'intérêt de la communauté chimique, il faut faire appel à son esprit de responsabilité et à sa mobilisation. Mais ne faudrait-il pas commencer par balayer devant notre porte ?

Il est vrai que la SFC peut afficher des résultats notables : *L'Actualité Chimique* a fait des progrès non seulement dans sa présentation mais aussi dans son contenu, certains articles ont même une indépendance de ton, voire une impertinence, de bon aloi ; un site web et un bulletin en ligne apportent sans grands délais une riche documentation et des services réels ; un dispositif de publications primaires a été mis en place en collaboration avec des partenaires européens ; les congrès et les réunions scientifiques sont de bonne tenue ; et les cotisations ne sont certes pas décourageantes. On notera bien sûr, en contrepoint, que *L'Actualité Chimique* ne tient pas encore toutes les

promesses de son titre, on remarquera que nos réunions sont concurrencées par de multiples manifestations disciplinaires dans un moment où la science a plus tendance à creuser des sillons que de labourer des champs, on pourra objecter que l'europeanisation des journaux ne rapproche pas forcément de la SFC ; mais de tels défauts, si s'en sont, n'épargnent certainement pas nos sociétés-soeurs qui réussissent pourtant manifestement mieux.

Alors, faut-il chercher quelques causes extrinsèques ? On va invoquer le mal français, un individualisme forcené. Cependant, la France n'est-elle pas le pays des associations (ne dit-on pas, un peu moqueur, que 50 % des Français sont ou seront présidents de première, deuxième ou troisième classe) ? N'est-ce pas un espoir de la démocratie à la française ? Mais la contraction n'est peut-être qu'apparente : trop d'associations peut tuer l'association et chacun peut très bien satisfaire son individualisme dans le cercle étroit de ses affinités comme ces notables anglais dans leur club. Toujours est-il que la division de la chimie française en plusieurs sociétés savantes, thématiques ou sectorielles, semble indiquer au chimiste de base qu'aucune d'elles n'a la possibilité (la légitimité ?) de prendre en charge les problèmes généraux. Bien entendu, elles peuvent se retrouver sur des initiatives d'importance comme la préparation en cours d'un colloque sur la maîtrise du risque industriel en chimie, mais ces salutaires rassemblements au coup par coup n'impliquent pas la concertation permanente sur l'état de la chimie. En témoigne un exemple de ce que nous n'avons pas fait : l'industrie chimique ou pharmaceutique française a connu naguère des restructurations d'envergure, nous aurions pu avoir davantage à en dire dans la mesure où les répercussions étaient évidentes sur les productions, la recherche industrielle et universitaire, sur l'emploi d'aujourd'hui et de demain. Il ne s'agissait pas de produire une position de société savante sur les restructurations, ce n'était certainement pas notre rôle, nous n'en aurions pas connu tous les paramètres et nous aurions bien eu du mal à dégager un point de vue commun ; il s'agissait plutôt de donner des éléments pour que nos adhérents et ceux qui pourraient

l'être construisent leur propre avis sur des faits qui marquent leur vie professionnelle et l'avenir de la chimie en France.

On dira qu'il y a quelque vanité à vouloir traiter des faits de société au moment où la société semble sourde aux avis des sociétés savantes. Même l'Académie des sciences, institution officielle s'il en est, semble prêcher dans le désert. Son remarquable rapport sur la science et la technologie dont nous avons rendu compte pour ce qui concerne la chimie, riche d'analyses et surtout de propositions, élaboré à la demande des autorités gouvernementales, ne semble pas avoir été pris en compte. Mais faut-il se résigner à l'échec ou faire en sorte que le débat s'élargisse à tous les intéressés ? On sera peut-être mieux entendu quand tous les acteurs du processus de production scientifique, et pas seulement ceux réputés les mieux avertis, trouveront le moyen de s'exprimer.

Pour n'en pas rester aux principes, une proposition concrète. Dans les 5 à 10 ans à venir, plus de la moitié des scientifiques en poste dans les universités et les centres de recherche, comme probablement dans l'industrie, vont partir en retraite. Il apparaît dès maintenant que dans de nombreuses disciplines, et particulièrement en chimie, la relève sera difficile, peut-être même impossible. Et c'est moins un problème de postes à créer qu'un problème de postes à pourvoir devant la pénurie probable en jeunes diplômés. Voilà un sujet d'étude pour une société savante comme la nôtre. Il y a du travail pour nos divisions et nos sections régionales : université par université, centre de recherche par centre de recherche, faisons le point de l'étalement des départs dans le temps, sous-discipline par sous-discipline, évaluons les besoins de recrutements, recensons les jeunes en formation, faisons des propositions pour aller vers une meilleure adéquation entre les besoins et les performances du système éducatif et pour rendre plus attractives les carrières scientifiques. Nous pourrions organiser de très utiles colloques régionaux et en tirer un bilan national sous forme de congrès. Et cela, personne actuellement n'est mieux armé pour le faire que la SFC.

Pierre Vermeulin

La SFC est-elle utile ?

Je viens réagir au sujet des deux articles parus dans *L'Actualité Chimique* du mois d'avril et qui se résument à la question : « La SFC est-elle utile ? ».

Oui elle est utile, il lui manque peut-être un peu d'attention de la part de ses correspondants potentiels. Je suis d'abord impressionné par l'effort que fait la SFC dans le domaine de la publication en quantité et en qualité, tant en France qu'en Europe afin de nous faire connaître et, malgré cela, il semblerait qu'il subsiste un doute sur notre crédibilité.

Mon passé de chimiste d'industrie allié à une récente formation en philosophie m'a donné l'occasion de m'intéresser à ce problème brûlant d'actualité et mon analyse m'a conduit à ces deux points qui me paraissent essentiels :

- Trop d'information tue l'information ! : il faut la rendre plus réactive.

- Ne faut-il pas élargir notre intérêt vers des milieux qui attendent des services relevant de notre compétence ?

Concernant le premier point, et par expérience, j'ai pu constater que la lecture des différents articles publiés périodiquement intéressent plus ou moins le lecteur qui se trouve plongé dans un problème particulier sans lien avec la question qui est traitée : la revue est classée !... et fait tout juste mémoire... A mon avis, « l'aller vers » de la publication doit être compensé par un « retour vers » la SFC lorsque la préoccupation d'un chimiste devient formalisable et précise. La question simple et préalable pourrait être : « Je fais tel travail, connaissez-vous quelqu'un qui, en France ou en Europe, s'est intéressé à ce problème ? » Il me paraît important, pour qu'une association vive, qu'il y ait ce dialogue véritable entre celui qui possède l'information et celui qui a besoin d'informations particulières, sur le terrain, dans l'exercice de sa profession. Une recherche bibliographique c'est bien et elle est recommandable, mais commençons par faire vivre notre association scientifique avant de se lancer à l'aventure !...

Le deuxième point me paraît essentiel : la compétence de notre association est éminemment scientifique avec la publication d'articles souvent d'un très haut niveau exploitables seulement par

des gens spécialisés. Dans un premier temps, il me paraît adéquat de faire apparaître clairement dans chaque publication :

- le pourquoi de la recherche,
- les diverses perspectives envisagées et envisageables.

Concernant ce dernier point, cela pourrait intéresser d'autres membres de la Société qui n'avaient pas pensé à ces perspectives.

Dans un deuxième temps, il m'apparaît important d'être suffisamment clair et compréhensible pour que tout le monde scientifique soit au courant de la nouveauté. Je n'oserais peut-être pas dire vulgarisons !... mais essayons de nous mettre à la portée de l'industriel de la chimie. Homme de laboratoire, j'ai souvent entendu, dans l'industrie, qu'il y a d'un côté les « savants » et, de l'autre, les « fabricants ». Ces derniers attendent des recettes toutes prêtes et souvent se félicitent d'être des hommes de terrain... « pas trop chimistes » ! On a inventé « La main à la pâte » pour l'enseignement, n'y aurait-il pas la possibilité de trouver une certaine « main à la pâte » pour ces industriels de la chimie ?

Le troisième point, abordé dans l'éditorial de Bernard Sillion, concerne tout ce qui gravite autour de la chimie et qui a besoin de la chimie pour subsister et se développer. Ici, on a à faire soit à des sociétés scientifiques dont les préoccupations sont différentes des nôtres, soit à une multitude de petites sociétés qui cherchent « l'oiseau rare » pour améliorer ou créer telle ou telle application. Sans trop entrer dans des détails d'ordre chimique, ce qui intéresse ces interlocuteurs potentiels, ce sont les possibilités offertes par un produit ou un procédé innovant. La participation de la SFC à des articles bien ciblés dans des revues spécialisées serait souhaitable avec un jeu « d'aller et retour » et ce, d'autant plus que de nombreux chimistes travaillent, soit dans ces métiers, soit dans des PME, et sont aptes à établir des liens avec la SFC.

J'ai lu avec intérêt *L'Actualité Chimique* de mars 2002 sur les matériaux plastiques et composites : quel trésor !... qui mériterait une diffusion plus large dans des milieux industriels à la recherche de nouveautés... A ce sujet, je serai à même de retenir la

réflexion de Gilbert Schorsch : « *Un produit obtenu par une nouvelle technologie grâce à de nouveaux produits : c'est ce lien permanent entre le produit et sa technologie de production et d'application qui sera à la base des produits de demain !* » (avril 2002, p. 22). Seulement, cette nouveauté n'est pas à garder pour nous, la chimie ne doit pas être coupée des partenaires qui la font vivre ; pour cela, il faut être à l'écoute et au service des autres métiers. La SFC peut-elle s'engager sur cette voie ?

Guy Ferréol

A propos de l'article sur l'électrolyse de l'eau

Comme l'ont certainement noté de nombreux collègues, l'article sur l'électrolyse de l'eau (janvier 2002, p. 3) contient au moins deux grosses erreurs, qui nécessitent une rectification : ce n'est pas parce que les électrolyseurs ne sont plus pour les industriels français que des boîtes noires achetées à l'étranger, qu'il faut laisser traîner de telles erreurs dans le seul périodique de chimie français.

La tension théorique de décomposition de l'eau n'est pas liée à la variation d'enthalpie H, mais à celle d'enthalpie libre G. Comme le laisse prévoir l'augmentation du nombre de molécules gazeuses dans cette réaction, l'entropie S augmente (en fonctionnement réversible, le système recevrait de la chaleur de l'extérieur ; en fonctionnement réel, il en fournit du fait des irréversibilités) et la variation de G est donc inférieure à celle de H : la tension théorique (ou thermodynamique) de décomposition, obtenue en divisant cette variation de G par 2F, a la valeur bien connue 1,23 V, inférieure à la valeur de 1,48 V calculée à partir de la variation de H et appelée tension thermoneutre.

Les membranes polymères utilisées en électrolyse de l'eau (ou dans les piles à combustible) n'ont pas une épaisseur de 3-30 mm, mais de 100-200 mm : le principal intérêt de ces membranes est précisément de permettre de diminuer la distance entre les électrodes, donc la chute ohmique qui, après la surtension de dégagement d'oxygène, est une importante cause d'irréversibilité, donc de perte d'énergie, en électrolyse de l'eau.

Robert Durand



L'Union des Physiciens,

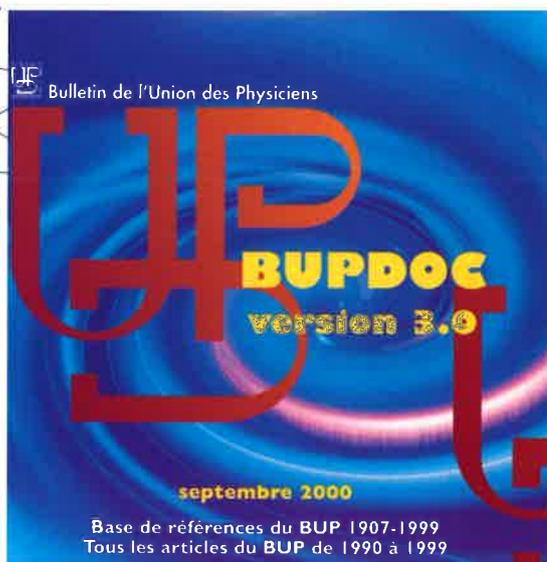
Association des professeurs de physique et de chimie

vous propose
le **CD BUPDOC3***

base de références et de textes
du **B**ulletin de l'**U**nion des **P**hysiciens... et des **C**himistes

* La bibliographie « Électrochimie » présentée aux 19^{es} JIREC (Aix 2002) a été faite avec BUPDOC3.

Commandez BUPDOC3
à titre **individuel**,
et vous recevrez BUPDOC4
gratuitement
dès sa parution



Commandez BUPDOC3
pour une **collectivité**
et vous bénéficierez de
50 % de réduction sur BUPDOC4
dès sa parution

En préparation
BUPDOC4 - 20 ans d'articles plein texte

(ou photocopiez)

COMMANDE **INDIVIDUELLE** **COLLECTIVITÉ** **DE BUPDOC3** (si vous n'utilisez pas ce bon de commande, rappelez la référence UDP-AC 001)

UdP - AC 001

NOM : _____ Prénom : _____

Établissement : _____

Adresse : _____

Code postal : _____ Ville : _____ Pays : _____

Les commandes (37 € port compris) doivent être adressées à :

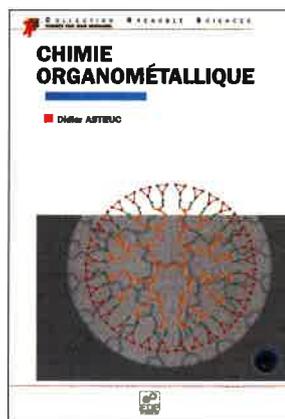
UNION DES PHYSICIENS
44, boulevard Saint-Michel - 75270 PARIS CEDEX 06

Chimie organométallique

Didier Astruc

Cet ouvrage est le résultat d'enseignements dispensés en 2^e et 3^e cycles des universités et auprès des industriels.

- ISBN : 2-86883-493-0
- 552 pages
- 44,20 €



Méthodes et techniques de la chimie organique

Collectif sous la direction de Didier Astruc

Cet ouvrage est le résultat d'intenses collaborations entre universitaires, chercheurs, ingénieurs et industriels et intéressera un large public de niveau 2^e cycle.

- ISBN : 2-86883-462-0
- 392 pages
- 35,05 €



Electrochimie des solides

Cet ouvrage très complet n'a pas d'équivalent, même en anglais, et s'adresse au public de 2^e cycle et aux ingénieurs en matériaux.

- ISBN : 2-86883-447-7
- 440 pages
- 24,39 €

Chimie, le minimum vital à savoir Autoformation

Jacques Le Coarer

Adapté au bachelier qui entre à l'université ou à toute personne désirant acquérir des compétences de base.

- ISBN : 2-86883-446-9
- 152 pages
- 14,93 €

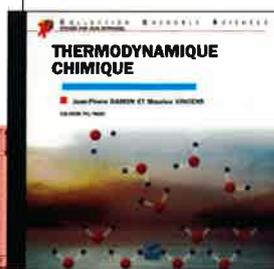
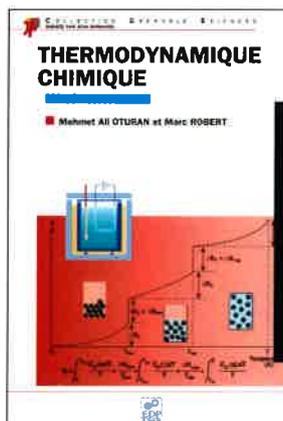


Thermodynamique chimique

Mehmet Ali Oturan, Marc Robert

1^{er} et 2^e cycles scientifiques et médicaux.

- ISBN : 2-86883-458-2
- 256 pages
- 25,91 €



Jean-Pierre Damon, Maurice Vincens

A partir du 2^e cycle.

CD ROM + livret 8 pages

- ISBN : 2-86883-520-1
- 28 €