

l'actualité chimique



Une Carte à jouer !!



POTASSE ET PRODUITS CHIMIQUES

GRUPE RHÔNE-POULENC

éditée par
la Société Française de Chimie et la Société de Chimie Industrielle

ANALUSIS

**Vous êtes chimiste,
vous êtes analyste :
une revue vous est destinée,
il s'agit d'ANALUSIS**

Chaque année, vous pourrez y consulter quelque 800 pages de mémoires scientifiques répartis en 10 numéros. C'est, pour vous, la documentation sélectionnée indispensable à votre vie professionnelle.

Parmi les dossiers parus en 1989, nous pouvons relever :

- n° 6 : Automatisation et robotique de laboratoire
- n° 7 : Caractérisation des surfaces
- n° 8 : L'électrophorèse aujourd'hui
- n° 9 : Les lasers en analyse

et ceux de 1990 :

- n° 2 (mars) : Les capteurs électrochimiques
- n° 3 (avril) : Les salles blanches
- n° 5 (juin) : De la chromatographie couche mince
à la chromatographie planaire

ainsi que les comptes rendus de manifestations :

- Salon de l'Analyse industrielle (n° 3, avril)
- Pittsburgh Conference (n° 4, mai)
- Analytica 90 (n° 6, juillet/août)

Les adhérents de la Société de Chimie Industrielle, de la Société Française de Chimie et du GAMS peuvent bénéficier de conditions particulières pour s'abonner à ce périodique.

Tous renseignements

SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE
28, rue Saint-Dominique - 75007 PARIS
Tél. : (1) 45.55.69.46

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE
250, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : (1) 43.25.20.78

Le Congrès Orgabrom 89

- **Présentation** **197**
J.R. Desmurs et B. Gérard

Thème « Synthèse des organobromés »

- **Synthesis of alkyl bromides via halogen exchange processes** **200**
Y. Sasson
- **The electrophilic bromination of olefins with amine-bromine complexes and quaternary ammonium tribromides** **202**
G. Bellucci
- **Asymmetric synthesis of enantiomerically pure drugs involving organobrominated intermediates** **203**
C. Giordano
- **Free radical bromination internal and external return** **204**
D.D. Tanner, C.P. Meintzer, N. Dionarian, H. Singh, E.C. Tasai, Oumar-Mahamat
- **Controlled bromination with the help of microporous solids** **205**
K. Smith
- **The bromination of phenols is simple – or is it ?** **206**
O.S. Tee

Thème « Fonctionnalisation des organobromés »

- **Halogens as leaving groups in radical nucleophilic substitution reactions ($S_{RN}1$)** **208**
R. Beugelmans
- **Organic bromo derivatives in organometallic reactions** **209**
J.F. Normant

DIRECTEUR DE LA PUBLICATION
Jean-Baptiste Donnet

RÉDACTEUR, CHEF DES INFORMATIONS
Thérèse Chaudron

**RELATIONS EXTÉRIEURES, PROMOTION
ET PUBLICITÉ**
Gérard Perreau

FABRICATION
Jacqueline Zundel

MEMBRES DU COMITÉ DE RÉDACTION

Jean-Baptiste Donnet
président de la SFC

Claude Jeanmart
secrétaire général de la SFC
Rhône-Poulenc

Gérard Perreau
secrétaire exécutif de la SFC

Jean-Claude Depezay
Paris V
(enseignement)

André Picot
ICSN (Gif-sur-Yvette)
(sécurité)

**Publication analysée par
Chemical Abstracts Service**

ABONNEMENTS 1991 (6 numéros)

Membres de la SFC et de la SCI
Les membres des deux sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 420 F (TTC) à cette revue.

Non-membres

France 850 F (TTC)
Europe et autres pays 1 000 F
(envoi par avion + 280 F)

**Chèques au nom de la SFC, CCP 7078-60 U
Paris**

En vente uniquement au siège de la SFC

L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : (1) 43.25.20.78.

Télécopie : (1) 43.25.87.63.



- Reactivity of the carbon-bromine bond in perhalofluoromethyl and perhalofluoroethyl bromides 209
B. Langlois

Thème « Utilisation des organobromés »

- Organobrominated compounds in the organic synthesis : preparations, economical aspects 210
P. Allemand
- Bromine in organic flame-retardants. Synthesis, uses, economical importance, and new developments 210
T.P. Fidelle, Jr
- Bromine in the world 211
M. Englert

Orgabrom 93 213

*
**

- Faut-il recycler les plastiques ? 217
M. Bohy

Enseignement

- Olympiades et études scientifiques – une curiosité instructive 223
A. Pascault
- Évaluation et travaux pratiques en chimie 230
B. Montfort

Informations et documents didactiques pour les enseignements de chimie 238

Informations 247

Livres 252

Petites annonces 254

Table des annonceurs 254

Fiches catalyse

- N° 25 : La désactivation par cokage des catalyseurs métalliques 255
- N° 26 : La désactivation par cokage des catalyseurs zéolithiques 257

J.R. Desmurs *
B. Gérard **

Le congrès Orgabrom 89

Du 3 au 6 octobre 1989 s'est déroulé à Thann, Haut-Rhin, un symposium international traitant de la chimie organique du brome sous tous ses aspects, à savoir : synthèse, réactivité et utilisations, mais aussi aspects économiques et industriels.

Ce symposium, organisé par la section mulhousienne de la SFC, en collaboration étroite avec Rhône-Poulenc Recherches et la société Potasse et Produits Chimiques (filiale du groupe Rhône-Poulenc), a connu un réel succès. En effet, plus de 250 congressistes du monde entier avaient fait le déplacement. Leur profil : des universitaires, mais aussi des industriels en provenance de 20 pays différents, œuvrant principalement dans le domaine de la recherche organique pure ou de la synthèse pharmaceutique et agrochimique.

Le programme scientifique se composait de 12 conférences plénières, 24 communications orales et de 2 séances de communications par affiches. Parallèlement, dans les locaux du congrès, s'est tenue une exposition permanente consacrée aux matériels et matériaux destinés aux équipements industriels utilisés pour la synthèse et la transformation des dérivés organobromés.

Pourquoi un congrès sur les organobromés ?

L'article de *L'Actualité Chimique* (juillet-août 1989, p. 121-125) intitulé "Les caractéristiques spécifiques de la réactivité du brome", montrait très clairement combien l'organobromé est un outil de choix pour le chimiste organicien. On peut, rapidement, résumer les avantages du brome par les mots "réactivité" et "sélectivité".

En effet, on constate vis-à-vis du chlore :

1) *Une réactivité plus faible* qui conduit souvent à une sélectivité beaucoup plus grande. Ce point est parfaitement illustré par la bromation et la chloration radicalaire des alcanes (*figure 1*).

Un très grand nombre d'agents bromants, qui ont pour caractéristiques de moduler la réactivité du brome, permettent encore d'améliorer la sélectivité de la réaction de bromation.

2) *Une liaison carbone-brome d'énergie plus faible* conduit à des organobromés plus réactifs que les chlorés vis-à-vis des nucléofuges. Cette différence de réactivité est, d'ailleurs, à la base de la synthèse des phénothiazines.



Vue d'ensemble de la salle de conférence.

* Rhône-Poulenc Recherches. Centre de recherches des Carrières, 85, avenue des Frères Perret, 69192 Saint-Fons Cedex.

** Potasse et Produits Chimiques, 95, rue du Général-de-Gaulle, 68800 Thann.

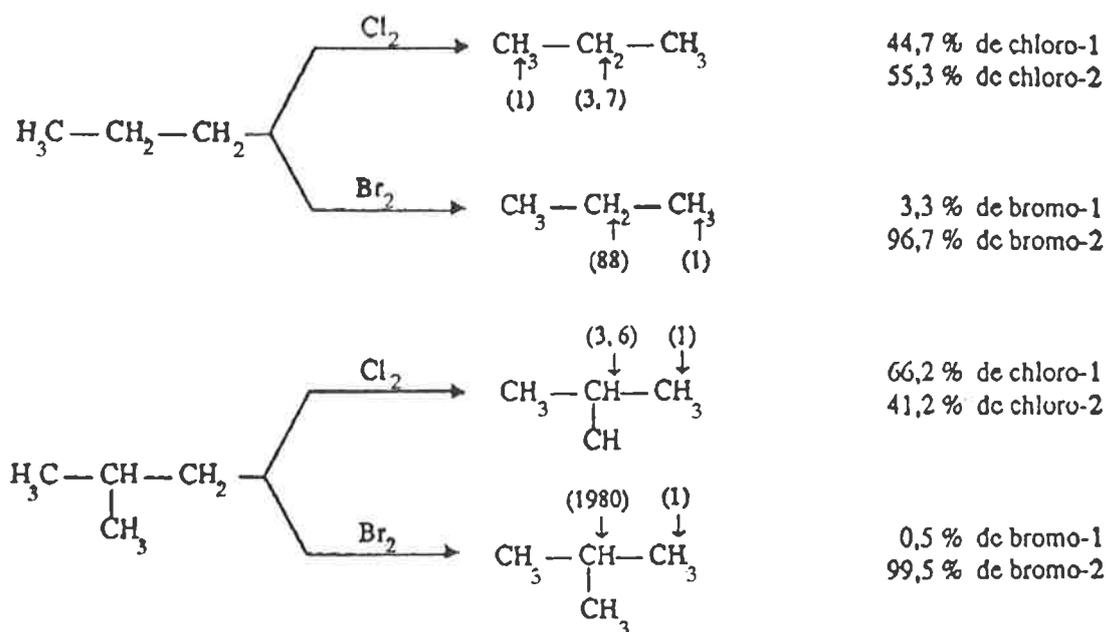
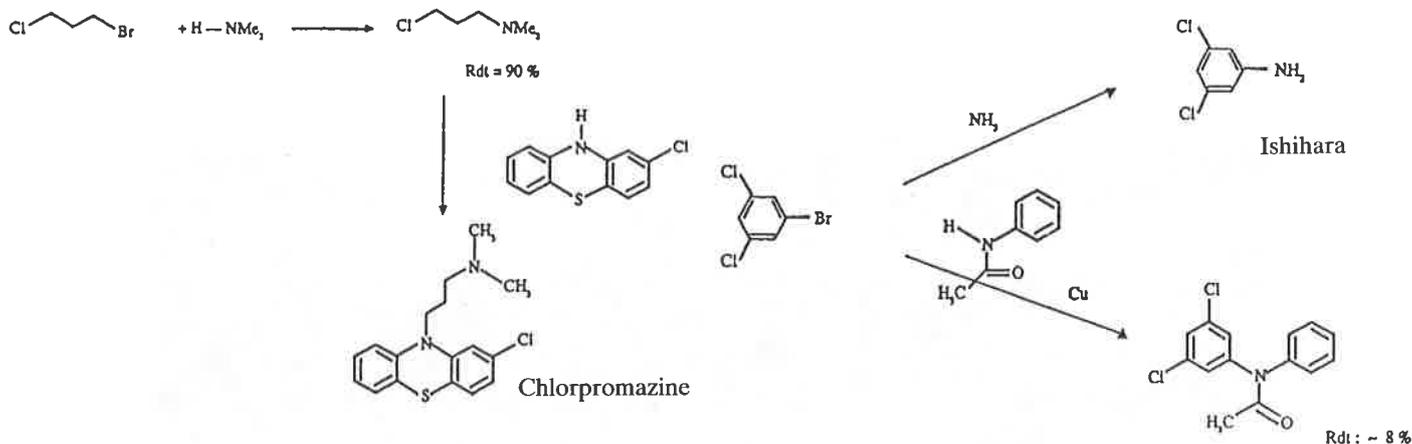


FIGURE 1. - Comparaison des sélectivités de la bromation et de la chloration d'alcane (C.A. Russel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80, 4987 ; C.C. Fettis et coll., *J. Chem. Soc.*, 1959, 918 ; C.A. Russel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 77, 4025.



(J. Hébray et coll., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1959, 24, 3988)

La réactivité supérieure de la liaison C-Br est largement mise à profit pour la fonctionnalisation des dérivés aromatiques.

Comme nous l'avons dit précédemment l'organobromé est un outil de choix pour le chimiste organicien ! Cela peut paraître surprenant, mais cet outil est encore mal connu et, de ce fait, certainement sous-estimé dans les possibilités qu'il peut offrir en synthèse organique fine. Il est certain que le brome n'a pas fait l'objet d'études spécifiques aussi approfondies que le chlore.

Orgabrom 89, voulu comme un rassemblement de chercheurs et d'industriels, était donc l'occasion de faire le point sur la chimie

organique du brome et de susciter un effort accru de recherches.

Les conférences plénières présentées lors de ce congrès ont abordé, sur le fond, des thèmes portant essentiellement sur la synthèse des organobromés, leur fonctionnalisation ou leurs utilisations.

On trouvera ci-après un résumé de chacune des conférences présentées. Elles seront regroupées et publiées intégralement dans un ouvrage édité par la société Elsevier.



Vue sur une salle de posters.



Un stand d'exposition.

Thème "Synthèse des organobromés"

Synthesis of alkyl bromides via halogen exchange processes

Yoel Sasson



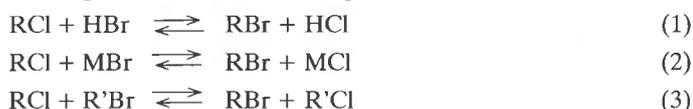
Pr Yoel SASSON - Casali Institut of Applied Chemistry - Jerusalem (Israël).

Conférencier ("Synthesis of alkylbromides via halogen exchange processes").

Président de séance avec le Prof. Gilbert BALAVOINE - Université Paris-Sud Orsay (France).

Introduction

Alkyl and benzyl chlorides are usually more readily available than the corresponding bromides and since the latter are more reactive, e.g. in organometallic reactions, it is highly desirable, under certain circumstances, to convert alkyl or aralkyl chlorides to their bromide counterparts. To this end three types of halogen exchange reactions were developed :



Where R, R' is a linear or branched alkyl or arylalkyl group and M is an alkali or earth alkali metal as well as boron, aluminium, or phosphor. The author is unaware of exchange reactions where R ou R' is an aryl group. Excluded from this presentation are processes where the brominating agent is elementary bromine.

All the three reactions are reversible in nature and certain conditions should be applied in order to shift the equilibrium composition to the desired direction. Using large excess of a brominating agent is an obvious solution. An alternative is an instant removal of a product as it is formed, for instance by distillation. Another technique takes advantage of solubility differences of halide salts in an aqueous phase.

Activation energies for reactions (1), (3) are high and the presence of a catalyst is essential for practical reaction rates. Typical catalysts are Lewis acids or nucleophilic catalysts like quaternary onium salts or crown ethers which function also, mainly in reaction (2), as phase transfer catalysts.

Halogen exchange reactions are chemoselective and no side products are usually obtained. In numerous synthetic examples the utilization of an exchange process is favoured over direct bromination of the parent hydrocarbon, due to higher specificity.

While the main application of these three reactions is the preparation of alkyl bromides they can also be employed for the synthesis of hydrobromic acid and metal bromide salts by reversing reactions (1) and (2) respectively. Reactions (1) and (2) can, in principle, be used also as separation method e.g. for the isolation of HBr from a mixture of acids or, applying process (2) as a bromide "pump" to separate bromide anion from a mixture of salts. Considering a combined two-stage process one can think of "pumping" bromide from a brine at a first stage and converting it to a desired metal bromide salt at a second stage (both using reaction (2)).

Exchange reactions with hydrogen bromide

This is the procedure for the transformation of branched alkyl chlorides to the corresponding bromides [1]. The recommended catalyst is ferric bromide. In the presence of 7 : 1 molar excess of gaseous hydrogen bromide substrates like cyclohexyl chloride or tertbutyl chloride are quantitatively converted to bromides

within 10-20 minutes at room temperature. The method is also suitable for the substitution of vicinal dichlorides which are substituted with stereochemical retention. Thus d,1,2,3-dichlorobutane afforded the d,1,2,3-dibromobutane and the meso-dichloride gave the meso-3,4-dibromobutane. n-Alkyl chlorides react very slowly under these conditions.

This catalytic system is very sensitive to the presence of moisture and it also suffers from side reactions namely skeletal rearrangements and disproportionations.

Quaternary ammonium salts, on the other hand, are water resistant catalysts which are also active in reaction (1) though in higher temperatures [2]. This allows the utilization of aqueous hydrobromic acid as the brominating agent. We were able to prepare benzyl bromide by reacting 35-65 % aqueous HBr with benzyl chloride in presence of tetra-n-hexylammonium bromide at 80 °C. The equilibrium conversion obtained was found to depend on the concentration of the aqueous HBr.

Exchange with metal bromide salts

These reactions are heterogeneous in nature and are practiced in liquid-liquid or solid-liquid systems. Phase transfer catalysts like lipophilic onium salts or crown ethers are required in these processes. Almost complete conversion of e.g. n-octyl chloride to bromide is observed when it is reacted with lithium or calcium bromide containing traces of water in the presence of a lipophilic onium catalyst [3]. Dilution of these salts with water or applying other bromides reduced the conversion. The yield is particularly low with potassium or sodium bromide in aqueous solutions and with these salts the reverse action is dominant. This method is suitable only for the synthesis of normal alkyl bromide. Secondary and tertiary alkyl chlorides did not react. Vicinal dichlorides like 1,2-dichloroethane, 1,3-dichloropropane and 1,4-dichlorobutane were easily transformed to the dibromides. 1,2-dichloro-

propane, on the other hand, did not react at all. Dichloromethane yielded both dibromomethane and bromochloromethane. Detailed kinetic and mechanistic study of this reaction has been published [4].

Exchange between alkyl halides

Reactions of type (3) are catalyzed by bromide or chloride anion. If sodium bromide is the catalyst then a highly polar solvent is required. N-methyl-2-pyrrolidinone combined with large excess of ethyl bromide was applied for the transformation of many alkyl chlorides to bromides under mild conditions [5].

Simpler catalytic system is obtained when the halide anion is introduced as a lipophilic ion pair. No solvent is necessary for this catalyst which can also be prepared in situ [6]. When volatile alkyl bromides are applied as the brominating agents the system can be driven to the desired direction simply by distilling out the resulting alkyl chloride. This concept was found to be useful in the synthesis of alkyl heterodihalides e.g. bromochlorides [7]. Secondary and tertiary halides did not react, however, under these conditions.

A process for the synthesis of benzyl bromide via reaction of ethylene dibromide with benzyl chloride have been presented in the lecture.

Reactions of type 3 are feasible also in the gas phase. The catalysts of choice are phosphonium salts supported on silica, alumina or glass beads which can be utilized in a continuous plug-flow reactor [8]. At temperature of 140 °C residence time of a few seconds is sufficient for n-butyl bromide and n-propyl chloride to equilibrate. The reaction was found to obey a reversible second order rate equation. Gas-liquid diffusion affected the rate particularly when high catalyst/support ratios were used. Catalytic systems of this type did not lose activity even after several weeks of continuous operation [9].

References

- [1] K.B. Yoon, J.K. Kochi, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 3028.
- [2] Y. Sasson, M. Weiss, Unpublished results.
- [3] Y. Sasson, M. Weiss, A. Loupy, G. Bram, C. Pardo, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1986**, 1250.
- [4] Y. Sasson, M. Weiss, G. Barak in *Bromine Compounds, Chemistry and Applications* (D. Price, B. Iddon, B.J. Wakefield Eds.) Elsevier, Amsterdam, **1988**, 252.
- [5] W.E. Willy, D.R. McKean, B.A. Garcia, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, *49*, 1989.
- [6] R.C. Hahn, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 1331.
- [7] Y. Sasson, M. Weiss, *J. Mol. Catal.*, **1981**, *10*, 357.
- [8] P. Tundo, F. Trotta, G. Moraglio, *J.C.S. Perkin Trans. II*, **1988**, 1709.
- [9] L. Mendelovici, Y. Sasson, Unpublished results.

The electrophilic bromination of olefins with amine-bromine complexes and quaternary ammonium tribromides

Giuseppe Bellucci

The bromination of olefins with molecular Br_2 has been the object of very extensive investigation. Bromination with Br_2 complexes, like the 1 : 1 pyridine- Br_2 complex (PyBr_2) and quaternary ammonium tribromides, has received much less attention, in spite of the advantage of using these stable and easily handled solids in place of the free halogen.

An attractive feature of these brominating reagents is their ability to give stereoselective and, by using appropriate chiral organic moieties, enantioselective additions to alkenes. Bromination of alkenes in the presence of Chinchona alkaloids produces optically active dibromides of low optical purity, probably through the reaction of a chiral alkaloid- Br_2 complex formed *in situ*. The use of PyBr_2 in place of free Br_2 increases the diaxial to diequatorial dibromide ratio obtained from cyclohexene derivatives and favours anti addition against syn addition and proton loss from intermediate bromocarbenium ions in the bromination of aryl substituted olefins. PyBr_2 and tribromide salts react with conjugated dienes to give much higher ratios of 1,2 to 1,4 and of anti to syn dibromo adducts than free Br_2 .

Detailed information on the mechanism of olefin bromination in the presence of pyridine has been obtained by kinetic and product studies in chlorinated hydrocarbon solvents. These studies have revealed a complex reaction sequence, leading to dibromo adducts and to pyridine incorporation in N-(2-bromoalkyl) pyridinium bromides which capture Br_2 to give the corresponding tribromides. The bromination is thus carried out by the competition of three distinct electrophiles in equilibrium, Br_2 , PyBr_2 and Br_3^- , and the latter two species are responsible for the changes in products with respect to the reactions of molecular Br_2 .

Aliphatic amines are not suitable for use in bromination since their complexes with Br_2 , even when endowed with a very high formation constant as in the case of $\text{Et}_3\text{N}-\text{Br}_2$ ($K_f > 10^7 \text{ M}^{-1}$ in 1,2-dichloroethane), undergo a fast intramolecular oxidation-

reduction consuming the halogen.

Mechanistic information concerning the reactions of molecular bromine and of tribromide ion has been achieved by a comparative kinetic and product investigation of the bromination of cyclohexene derivatives with the free halogen and with tetrabutylammonium tribromide in chlorinated hydrocarbon solvents. The two reactions exhibit different kinetic orders (second-order in Br_2 , first-order in Br_3^-), with rates showing opposite temperature coefficients (negative for Br_2 , positive for Br_3^-). The rate constant is substantially determined by the solvent polarity, with a linear dependence of $\ln k$ against the Kirkwood function of the dielectric constant, for the Br_2 but not for the Br_3^- reactions. The Br_3^- reaction, but not the Br_2 addition, is subjected to a kinetic solvent isotope effect in $\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$. Steric factors exert larger retarding effects on the Br_3^- than on the Br_2 additions, while inductive effects of electronwithdrawing substituents retard the Br_2 much more than the Br_3^- reactions. The products of the addition of molecular Br_2 to cyclohexene derivatives consist of mixtures of diaxial and diequatorial dibromo adducts in ratios depending on the substituents. 3-Benzoyloxy-substituted cyclohexenes give also cis-1,2- and cis-1,3-dibromides, formed by collapse of 2-phenyl-1,3-dioxolan-2-ylum tribromide salts arising from the first formed bromonium-tribromide ion pair intermediates. Only diaxial and diequatorial 1,2-dibromo adducts, with a large prevalence of the former, are instead always obtained in the Br_3^- reactions. The kinetic and product results indicate for these Br_3^- reactions a rate- and product-determining nucleophilic attack by Br on olefin- Br_2 charge transfer complexes in equilibrium with the olefin and Br_3^- .

Asymmetric induction higher than that achieved in bromination with Chinchona alkaloids has been obtained in the bromination of cyclohexene using tribromide salts of optically active quaternary ammonium ions in apolar solvents.

Asymmetric synthesis of enantiomerically pure drugs involving organobrominated intermediates

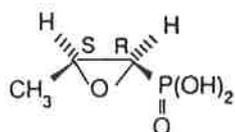
Claudio Giordano

The neglect of stereochemistry in the development and application of drugs in general leads to serious misconceptions and is a source of problems in pharmacokinetics [1].

Chirality is not a requirement for bioactivity, but in those cases, and there are many, in which a chiral center is present in the bioactive molecule, usually great differences are found for the activities of the enantiomers [2].

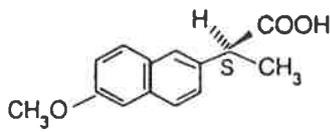
For the above reasons the asymmetric synthesis of enantiomerically pure drugs is a target of synthetic methodology [3].

Recently, practical asymmetric syntheses, involving key organobrominated intermediates, of enantiomerically pure drugs have been described. It is the case of the synthesis of enantiomerically pure (1R, 2S)-(-)-(1,2-epoxypropyl)-phosphonic acid **1**, the antibiotic Fosfomycin [4-5], of (S)-(+)-2-(6-methoxy-2-naphthyl)propanoic acid **2**, the antiinflammatory Naproxen [6-7] and of Anthracyclines **3** (R = H, X = OCH₃; R = OH, X = OCH₃; R = H, X = H; R = OH, X = H) [8-9], the Aglycones of anti-neoplastic Anthracyclines.



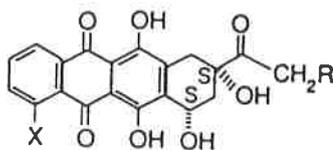
1

Fosfomycin



2

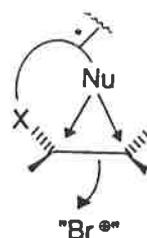
Naproxen



3

Anthracyclines

The use of tartaric acid as chiral auxiliary in directing an appropriate highly diastereoselective bromination of prochiral olefins is the common strategy for the asymmetric synthesis of **1**, **2** and **3**.



X = O, P, C

The anchimeric assistance of a nucleophilic site, in the auxiliary, to the positive charge developed in the transition state can be accounted for the diastereofacial selection, in the kinetically controlled attack of electrophilic bromine on the double bond. The basic knowledge drawn from the present study has been very useful for the scaling up of an entirely new enantioselective process for the industrial production [10] of Naproxen.

References

- [1] E.J. Ariens, *Medicinal Research Reviews*, **1986**, 451.
- [2] Kirk - Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., vol. 17 "Pharmaceuticals, Optically Active", John Wiley & Sons, **1982**.
- [3] J.D. Morrison (Ed.), *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, Orlando, vol. 1-5, **1983-1985**.
- [4] S. Inouye, T. Niizat, I. Komiya, Y. Yuda, Y. Yamada, *J. Pharm. Dyn.*, **1982**, 5, 941 ; N.J. Rahway, *The Merck Index*, 10th Ed., Merck & Co. Inc., **1983**, 607 ; *Scrip World Pharm. News*, **1986**, 23, 1110 ; D. Chiarino, D. Della Bella, V. Ferrari, *Eur. Pat. Appl. EP 27597*, **1982**.
- [5] C. Giordano, G. Castaldi, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 1470.
- [6] N.J. Rahway, *The Merck Index*, 10th Ed., Merck & Co. Inc., **1983**, 920. *Scrip World Pharm. News*, **1986**, 26, 12.
- [7] G. Castaldi, S. Cavicchioli, C. Giordano, F. Uggeri, *Angew. Chem.*, **1986**, 98, 273 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 259. G. Castaldi, S. Cavicchioli, C. Giordano, F. Uggeri, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3018 ; *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 5642.
- [8] C. Giordano, G. Castaldi, S. Cavicchioli, M. Villa, *Tetrahedron*, **1989**, in press.

For a review see : C. Giordano, G. Castaldi, F. Uggeri, *Angew. Chem.*, **1984**, *46*, 413 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 413.

[8] For a review see : K. Krohn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 790.

[9] M. Suzuki, Y. Kimura, S. Terashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, *59*, 3559.

[10] C. Giordano, G. Castaldi, F. Uggeri, S. Cavicchioli, *USP* 4,697,036, **1987** ;

C. Giordano, G. Castaldi, F. Uggeri, S. Cavicchioli, *USP* 4,734,507, **1988** ;

C. Giordano, G. Castaldi, F. Uggeri, S. Cavicchioli, *USP* 4,810,819, **1989** ;

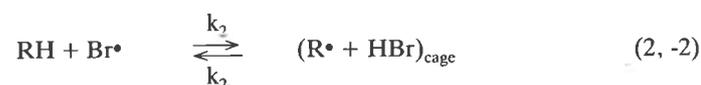
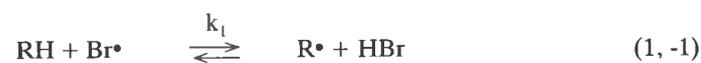
C. Giordano, G. Castaldi, F. Uggeri, S. Cavicchioli, *EP* 158,255, **1985** ;

C. Giordano, G. Castaldi, F. Uggeri, S. Cavicchioli, *EP Appl.* 158,913, **1985**.

Dennis D. Tanner
Christian P. Meintzer ¹
Natasha Dionarian ²
Harri Singh ³
Eve C. Tasai ⁴
Oumar - Mahamat ⁵

Free radical bromination internal and external return

The importance of reversible hydrogen atom transfer (external return), (-1), has been established as a kinetically significant process since the early studies of the mechanism of free radical bromination [1]. Only recently [2-4], however, has the reversible reaction been recognized as a significant cage process, (2), which takes place during solution phase brominations. It has been shown that the rate of internal return (-1) is competitive with diffusion (3) and that this competition is viscosity dependent [5].



The viscosity dependence of the kinetic deuterium isotope effect for benzylic bromination at a constant temperature has been determined. As the relative viscosity decreases the deuterium isotope effect increases. Since the viscosity decreases as the temperature increases the magnitude of the TDKIE was determined at constant viscosity. The mechanistic interpretation of the TDKIE for these brominations is therefore subject to modification.

It has been reported that the temperature dependence of the Hammett linear free energy relationship obtained from the com-

petitive bromination of a series of substituted toluenes increases in magnitude as the temperature increases [6]. This observation has been rationalized as being due to entropic control of the free energy of activation. This conclusion was arrived at, however, without considering viscosity dependent internal cage return. When the temperature is held constant and the viscosity is changed, the Hammett ρ value does increase in magnitude (i.e., becomes more negative). However, when a plot of ρ vs. temperature is constructed from values of ρ determined in solvents, which at those temperatures had constant viscosities, the slope of the plot describes normal enthalpy control ; i.e., as the magnitude of ρ became smaller.

The effect of internal and external return on the interpretation of the results of kinetic studies of reversible homolytic reactions will be discussed.

References

- [1] W.A. Thaler, *Methods in Free-Radical Chemistry*, Vol. 2 (E.S. Hyser, Ed.) Marcel Dekker, New York, **1969**.
- [2] D.D. Tanner, T. Pace, T. Ochiai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 4303.
- [3] D.D. Tanner, T. Ochiai, T. Pace, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 6162.
- [4] D.D. Tanner, T.C.S. Ruo, H. Takaguchi, A. Guillaume, *Can J. Chem.*, **1981**, *59*, 1368.
- [5] D.D. Tanner, N.H. Nam, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 4696.
- [6] S.S. Kim, S.Y. Choi, C.H. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 4234.

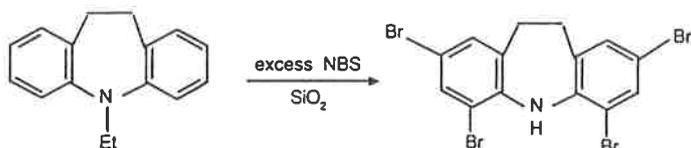
Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton, T6G 2G2 Alberta, Canada.

1. Summer visiting scientist, Northern Alberta Institute of Technology. 2. NSERC Summer Undergraduate Research Fellowship (1987). 3. Postdoctoral Fellow University of Alberta (1987). 4. WISEST Summer Research Fellowship (1988). 5. Postdoctoral Fellow University of Alberta (1988).

Keith Smith

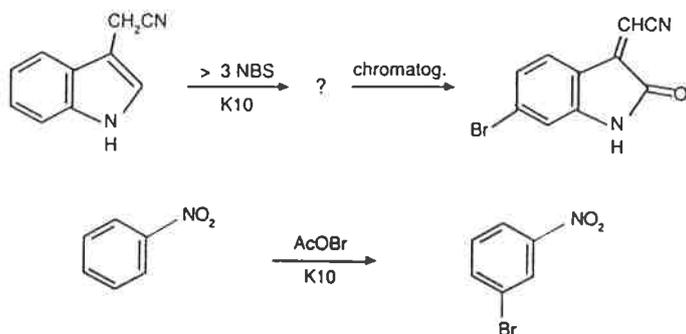
Controlled bromination with the help of microporous solids

At a previous conference on the chemistry of bromine compounds, we reported the development of a new reagent system comprising N-bromosuccinimide and silica. This reagent system was shown to be capable of reacting with electron-rich heterocyclic compounds such as indoles and carbazole. We have investigated the scope of this reagent system further and have noted its limitations. We have also noted an interesting dealkylation reaction on attempted polybromination of N-ethyliminodibenzyl :

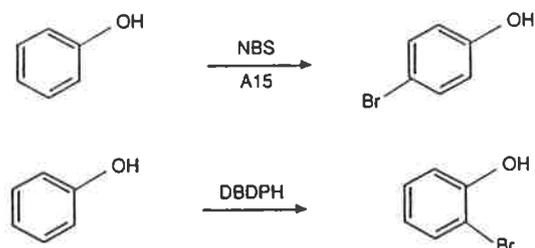


Although this reagent system reacts well with heterocycles of the types described above, it is not sufficiently reactive to provide convenient procedures for bromination of less reactive substrates. Even toluene reacts only slowly with the system, while nitrobenzene remains totally unaffected by it. Thus, we have investigated a range of different acidic solid catalysts and a range of different bromine-containing reagents in an attempt to reagent systems with properties appropriate to particular substrates.

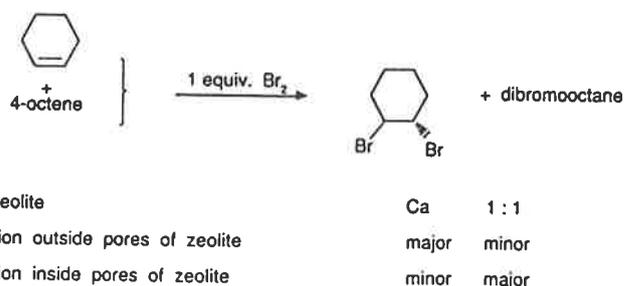
Montmorillonite K10 clay is much more acidic than silica and consequently catalyses reactions more readily. Thus, reactions which do not occur in the presence of silica may occur in the presence of K10 :



Reactive substrates such as phenols react with many of the brominating agents even in the absence of a solid catalyst. Thus, it is difficult for the solid to influence the reaction at all. However, by use of very unreactive brominating agents the solid can begin to influence the reaction. Ion exchange resins have been found to be particularly appropriate catalysts for some reactions while different selectivity may be achieved in the absence of a solid :

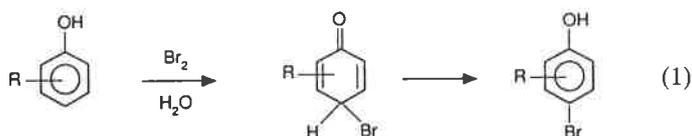


We have also investigated the addition of bromine to carbon-carbon double bonds in the presence of zeolite microporous solids. The zeolite pore structure can be utilized to gain selectivity over the reactions which take place :



These reactions will also be discussed.

Phenols react readily with bromine to undergo electrophilic substitution at ortho and para positions. In broad outline, the reaction involves bromine attack, resulting in the formation of a bromocyclohexadienone, followed by enolization of the intermediate to the bromophenol product :

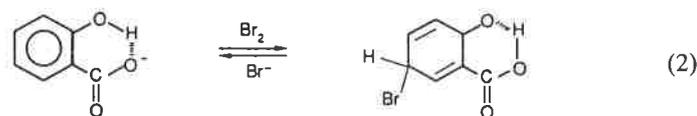


During the last few years we have studied both steps of this bromination, in aqueous solution. What appears to be a simple, classic example of aromatic electrophilic substitution is not so simple, and not so classical.

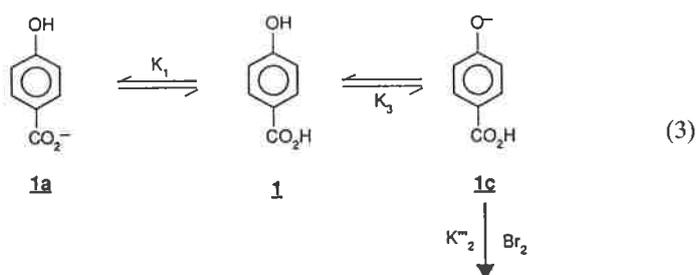
Simple phenols react with molecular bromine via the phenol at low pH and the phenoxide ion at higher pH [1]. The changeover between these two modes of reaction depends on the reactivity of the phenol and its pK_a , such that less reactive phenols (eg. nitrophenols) react as their anions even at pHs close to zero. The attack of bromine on simple phenoxide ions is essentially diffusion controlled [1-3] and so the reactivity of phenols reacting as their anions is determined primarily by their acidity [1].

The well-known, facile tribromination of phenol arises because mono- and dibromophenols, reacting via their anions, are effectively more reactive than phenol at intermediate pHs. However, if the pH is kept near zero, where phenol is more reactive, predominant monobromination (82 % para) occurs [1].

As expected for a relatively weak electrophile, bromine attack on simple phenols is quite sensitive to the substituent, with a Hammett $\rho^+ = -5.2$ [1-2]. However, salicylate anions (2-hydroxybenzoate ions) seem anomalous ; they show enhanced reactivity and much lower selectivity : $\rho^+ = -2.7$ [3]. This behaviour we have ascribed to intramolecular proton transfer assisting bromine attack :



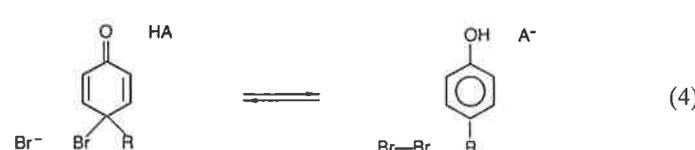
The rates of brominations of 4-hydroxybenzoate ions (initially envisaged as "controls" for the salicylate study) were also found to be anomalous : the 3-bromo-4-hydroxybenzoate ion appears to be more reactive than the 4-hydroxybenzoate ion and 5200 times more reactive than expected. Thus, the reaction has an apparent ρ^+ which is positive ! This anomaly is removed, however, if the 4-hydroxybenzoate ions react as their 4-carboxyphenoxide tautomers [2] :



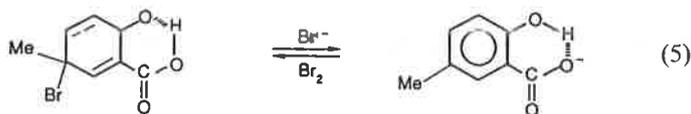
During routine kinetic measurements of the rate of phenol bromination we noted a slight drift in the UV absorbance traces. This led us to discover the transient 4-bromo-2,5-cyclohexadienone [4], which is the key intermediate in the dominant, para bromination of phenol. Other transient dienones, derived from alkylphenols and naphthols, were subsequently observed and studied [4-8].

Enolization of these dienones is catalyzed by general acids and general bases, and it exhibits significant isotope effects [4-6]. Deprotonation by general bases leads simply to the anion of the bromoproduct, but the general acid catalysis is unusual ; it appears to have a small, negative Bronsted α which was tentatively attributed to a termolecular mechanism [5-6].

In the case of p-alkylphenols about 10 % of the bromine attack occurs ipso to the alkyl group, leading to the formation of "ipso-dienones" [4-7]. These labile species decompose by debromination, which is bromide ion induced and general acid-catalyzed [7]. This result implies that the microscopic reverse reaction, bromine attack on the parent phenol, takes place with general base catalysis (4) [7]. Such behaviour was observed in separate experiments for phenol, 4-methylphenol, and 4-bromophenol, where the reaction of these substrates with bromine was found to be catalyzed by buffer bases [9].



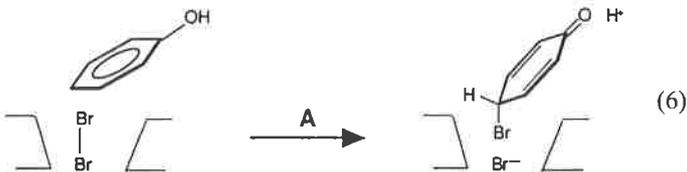
In support of the foregoing, debromination of the ipso-dienone derived from 5-methylsalicylic acid is catalyzed by its carboxyl group (5), but not by external acids [3-7]. Also, as outlined above, bromine attack on salicylate ions is believed to be assisted by intramolecular proton transfer (2).



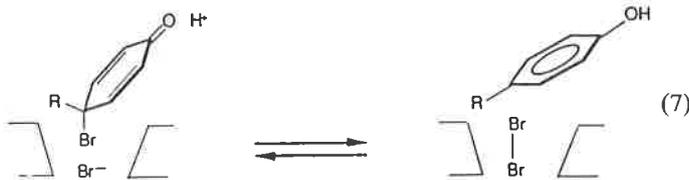
The mechanism shown in (5) can also operate with a metal ion (eg. Cu^{2+} , Fe^{3+}) in place of the carboxyl proton, since salicylate dianions forms strong complexes with such ions. Metal ion catalysis was also found for a related dienone enolization [8].

Cyclodextrins (CDs) are "bucket-shaped" cyclic oligomers of glucose which form host-guest complexes in aqueous solution with many inorganic and organic species [10], including molecular bromine and phenols. Hence, we hoped that these "promiscuous" molecular hosts [11] would induce novel "supramolecular" effects [12] on the aqueous bromination of phenols. We were not disappointed.

Initial experiments with α -cyclodextrin (α -CD) [10] showed complex kinetic behaviour, which was due expected equilibria, and to an additional equilibrium involving the complexation of tribromide ion [13]. We then showed that the reaction of bromine with phenols and phenoxide anions is modestly catalyzed by α -CD [14]. The effects of substituents differ little from those in the normal reaction in aqueous solution and so the CD catalyzed process was interpreted in terms of reaction between the free phenol and the CD. Br_2 "supermolecule", rather than the alternative of free Br_2 reacting with the CD. phenol inclusion complex [14-15] (6).



The effects of α -CD on the enolization of transient cyclohexadienones were found to be small, complex and not easily analyzed. In contrast, the debromination of ipso-dienones exhibited substantial (tractable) catalysis for several p-alkyl groups. Substituent effects are minimal, and consistent with reaction between the ipso-dienone and the weak CD. Br^- complex [15-16] :



Thus, two distinct studies [14-16] led us the same description of the common transition state for bromination and debromination : the bromine atoms are more or less inside the CD cavity, the organic moiety outside [14-16].

We also examined the debromination of the ipso-dienone in (5) in the presence of α -CD. This system was studied to see how two very different types of catalysis interact : constructively, passively, or destructively. We found that the reaction is strongly catalyzed by α -CD, and to the same extent as other ipso-dienones [16]. The combination of intramolecular general acid catalysis by the 2-carboxyl group and catalysis by α -CD leads to an overall rate enhancement of 12 000 000 !

Acknowledgements : It is a pleasure to publicly thank an excellent group of diligent coworkers : Dr. Martino Paventi, Dr. Rani Iyengar, Ms. Janice Bennett, Ms. Brigitte Kraus, and Mr. Bryan Takasaki ("The A-Team"). Their patience with an irascible supervisor was truly remarkable. Grants and studentships were provided by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

References

- [1] O.S. Tee, M. Paventi, J.M. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2233.
- [2] O.S. Tee, N.R. Iyengar, B. Kraus, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 973.
- [3] O.S. Tee, N.R. Iyengar, *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 4468.
- [4] O.S. Tee, N.R. Iyengar, M. Paventi, *J. Org. Chem.*, **1983**, *48*, 759.
- [5] O.S. Tee, N.R. Iyengar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 455.
- [6] O.S. Tee, N.R. Iyengar, *Can. J. Chem.*, **1987**, *65*, 1714.
- [7] O.S. Tee, N.R. Iyengar, J.M. Bennett, *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 2585.
- [8] O.S. Tee, N.R. Iyengar, *Can. J. Chem.*, **1988**, *66*, 1194.
- [9] N.R. Iyengar, Ph. D. thesis, Concordia University, **1985**.
- [10] O.S. Tee, N.R. Iyengar, 7th IUPAC Conf. on Phys. Org. Chem., Auckland, **1984**. Ms. in prepn.
- [11] W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, *19*, 344.
- [12] J.F. Stoddart, R. Zarzycki, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1988**, *107*, 515.
- [13] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 89.
- [14] O.S. Tee, J.M. Bennett, *Can. J. Chem.*, **1984**, *62*, 1585.
- [15] O.S. Tee, J.M. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 269.
- [16] O.S. Tee, Manuscript submitted to *Carbohydrate. Research*.
- [17] O.S. Tee, J.M. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3226.
- [18] B.K. Takasaki, O.S. Tee, *Can. J. Chem.*, **1989**, *67*, 193.

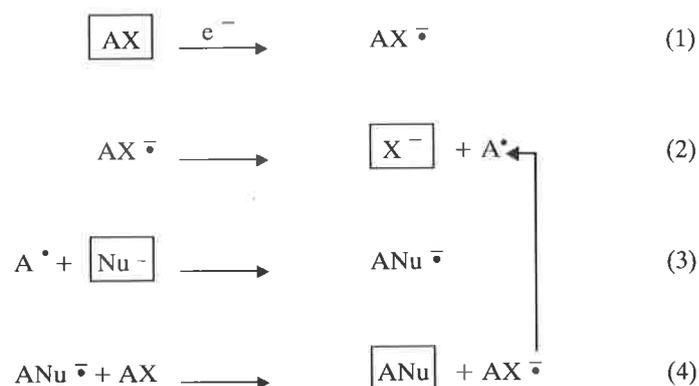
Thème “Fonctionnalisation des organobromés”

Halogens as leaving groups in radical nucleophilic substitution reactions (S_{RN}1)

René Beugelmans



The S_{RN}1 mechanism for aliphatic or aromatic substitution on a substrate AX is initiated by monoelectronic transfer leading to the radical anion AX^{•-} (1). This unstable odd electron species extrudes X⁻ to give the radical A[•] (2). This latter electrophilic intermediate, attacked by the nucleophile gives a radical anion ANu^{•-}, (3), precursor of the final product. In the last step (4), ANu^{•-} is oxidised by AX to give the substitution product ANu and AX^{•-}, the formation of which sustains the chain process.



Pr René BEUGELMANS - Institut de Chimie des Substances Naturelles - Gif-sur-Yvette (France).

Dans sa conférence sur “Halogens as leaving groups in radical nucleophilic substitution reactions”.

The role of the halides as leaving groups for S_{RN}1 chemistry - with emphasis on Br⁻ - will be illustrated by selected examples of aliphatic and aromatic reactions.

Organic bromo derivatives in organometallic reactions

Jean-François Normant

Midway from the less reactive chloro compounds and the more expensive iodo compounds, organic bromo derivatives have been extensively used in organometallic chemistry, so that this talk will not be a comprehensive survey but will focus on some particular points.

- From carbon-bromine to carbon-metal bond
 - via an M^0 metal (Li, Mg, Cu, Zn, Cd) : improvements,
 - via an M^0 metal under "Sayzev" (or "Barbier") conditions.
- R-Br compounds as electrophilic reagents towards organometallics influence of Ni^0 , and Pd^0/Ln catalysis in the reaction of various bromo compounds with selected organometallics. Use of copper reagents in the coupling of $RM + R' Br \rightarrow RR'$.
- Metal/bromine exchange with organolithium compounds - stereoselectivity - chiral reagents - lithio carbenoids. Gem dibromo derivatives as olefination reagents of carbonyl (carboxyl) compounds.
- Some examples on the influence of metallic bromides on the course of organometallic reactions will be discussed.



Pr Jean-François NORMANT - Université Pierre et Marie Curie - Paris (France).

Dans sa conférence sur : "Organic bromo derivatives in organometallic reactions".

Laboratoire de chimie des organoéléments, URA - DO 856, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Reactivity of the carbon - bromine bond in perhalofluoromethyl and perhalofluoroethyl bromides

Bernard Langlois *

Bromine attached to a carbon atom bearing at least two fluorine substituents is not displaced by nucleophiles through a SN_2 mechanism. Thus, perhalogenofluoroalkyl bromides can react with nucleophiles only through halophilic or monoelectronic reductive processes.

CF_2Br_2 and $BrCF_2CF_2Br$ are transformed essentially under halophilic conditions and lead, in a first step, to difluorocarbene and tetrafluoroethylene, respectively. Though few halophilic attacks

are known upon CF_3Br , this compound is rather functionalised under monoelectronic reductive conditions and lead primarily to the trifluoromethyl radical. Both types of reaction are observed with CF_2BrCl .

The substitution of bromine in CF_2Br_2 , CF_2BrCl , CF_3Br and $BrCF_2Br$ will be illustrated by examples of synthetic and industrial interest.

Rhône-Poulenc Recherches, Centre de recherches des Carrières, 85 avenue des Frères Perret, 69192 Saint-Fons.

* Present address : Université Claude Bernard - Lyon I, Laboratoire de chimie organique III, 43, bd du 11-Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex.

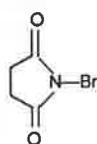
Thème "Utilisation des organobromés"

Organobrominated compounds in the organic synthesis : preparations, economical aspects

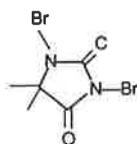
Pierre Allemand

Brominated compounds in the organic synthesis are :

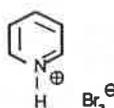
- brominating reagents as



N-Bromosuccinimide



1,3-Dibromo 5,5-dimethylhydantoin



Pyridinium tribromide

- and brominated intermediates.

Brominated intermediates are liquid and solid organic chemical products designed to react with other chemicals in order to obtain a more complex molecule.

Preparations of brominated compounds are examined with bromine or hydrobromic acid as brominating reagents.

The importance of market of organic compounds and the cost of these compounds, the problems of health, safety and environment will be discussed.

Some examples of synthesis using organobrominated compounds will be presented. We will discuss the advantages of organobrominated compounds in comparison of organochlorinated compounds.

Potasse et Produits Chimiques, 18, avenue d'Alsace, 92400 Courbevoie, Paris La Défense.

Bromine in organic flame retardants. Synthesis, uses, economical importance, and new developments

Thomas P. Fidelle, Jr

Brominated organic flame retardants have occupied a major position in the worldwide plastics industry for the past three decades. Virtually every plastic material requiring flame retardance contains a brominated organic compound to meet requirements, which are : efficiency, low cost, and good combinations of physical properties of the finished goods. In many cases, brominated organic flame retardants were developed to replace inferior and/or more costly flame retardant additives. World wide consumption of these materials in 1988 will be approximately 100,000 metric tons valued at \$ 300 million US.

The mechanisms by which brominated flame retardants inhibit burning are known only in an approximate way, and it is not the purpose of this paper to deeply explore the chemistry of combustion. Suffice it to say that brominated flame retardants work in the gas phase by liberating free radicals which "trap" high energy H[•] and [•]OH radicals, thereby impeding the chain reactions that contribute to rapid decomposition and sustained combustion. The finished document will focus on many of these postulated mechanisms.

Great Lakes Chemical Corporation, PO Box 2200, West Lafayette, Indiana, Etats-Unis.

Almost all brominated organic flame retardants are used in combination with antimony trioxide as a true synergist. In combination with antimony trioxide, antimony halides are released in a step-wise manner, and these break down to form hydrogen halides which inhibit H^* and *OH radicals as previously explained.

The processes for manufacturing brominated organic flame retardants vary from producer to producer. Many of these processes are known in the open literature through publications and patents. Brominations are carried out in a variety of organic solvents, and in some processes bromine itself is the solvent.

Great Lakes Chemical Corporation pioneered this unique process technology, which - as one would expect - is very cost effective. Most of the brominated organic flame retardants are high melting solids ground to fine particle size and very pure. There are some liquids, too, with a range of viscosities, boiling points and thermal stabilities.

There are many criteria considered in the selection of the best brominated organic flame retardant for a particular polymer system. The flame retardant may be simply an additive or a reactive component depending upon whether or not it becomes an integral part of the polymer system by chemical reaction. Key criteria considered in the selection process are : thermal stability, compatibility in the host polymer, dispersability, melting point, color, rheological properties, and light stability.

Brominated organic flame retardants are used in the complete range of plastic materials. Levels used vary from system to system. As little as 1 % by weight may be effective, but typically the level of flame retardant required to pass regulations ranges between 10 % and 25 % of the total finished compound by weight. When antimony trioxide is used as a synergist it is usually added at 25 % to 50 % of the weight of the bromine compound. Some particularly flammable compounds may require as much as 50 % by weight of flame retardants to be effective. Generally, the effectiveness of a brominated flame retardant is proportional to the percent bromine in the molecule.



Pr Thomas FIDELLE - Great Lakes Chem. Corp. - West Lafayette (USA).

Dans sa conférence sur : "Bromine in organic flame-retardants : Synthesis, uses, economical importance and new developments".

Most brominated organic flame retardants are aromatic in character ; however, there are a few aliphatic species - especially cycloaliphatic. The principal classes of brominated organic flame retardants are the brominated bisphenol-A's, the brominated diphenyl ethers and the brominated phthalic anhydrides. These compounds will be covered in detail in the final document. More will be said of specific applications plus trends and predictions for new products and regulatory activities.

Meir Englert

Bromine in the world

Bromine production worldwide has not increased substantially during the past fifteen years. Despite this, the number of bromine-based products has grown ten-fold during this period. The bromine industry is closely related to many facets of the chemical industry.

What trends will the bromine industry take in the near future ? This paper will try to outline some of the possible directions in response to this important question. Some of the characteristics of the world bromine market today are summarised.

In conclusion, the two dominant forces which will determine the future of the bromine industry are the growing reliance of the chemical industry upon specialities and society's increasing concern for environmental protection. For the industry to remain prosperous, these forces must cooperate for expansion. New uses for bromine compounds must be found - uses which will solve ecological problems rather than create them.



Dr Meir ENGLERT - Dead Sea Bromine - Beer Sheva (Israël).

Dans sa conférence sur : "Bromine in the world".



▲
*Messieurs Jean-Baptiste Donnet, président,
et Pierre Fillet, vice-président,
de la Société Française de Chimie,
dans leur allocution de clôture.* ►



L'ensemble des participants.

Orgabrom 93

Orgabrom 89 c'est maintenant du passé. Les congrès Orgabrom n'en sont pas terminés pour autant. Pourquoi ne pas faire tous les 3 à 4 ans un bilan qui rassemblerait, en un même lieu, spécialistes universitaires et industriels de cette chimie ?

C'était l'esprit d'Orgabrom 89 et le succès de l'entreprise appelle des lendemains.

Pour le prochain congrès, c'est chose faite, le Comité scientifique international d'Orgabrom 93 est désigné. La présidence en a été confiée à Y. Sasson de l'université hébraïque de Jérusalem.

Liste des membres du Comité scientifique international d'Orgabrom 93.

Président

Yoël Sasson (Univers. de Jérusalem, Israël)

Membres

Brian Adger	(Great Lakes, UK)
Jean-Roger Desmurs	(Rhône-Poulenc, France)
Bernard Gérard	(Potasse et Produits Chimiques, France)
Claudio Giordano	(Zambon Group, Italie)
M. Goldstein	(Bromine Compounds Ltd, Israël)
Georges Haas	(Ciba-Geigy, Suisse)
Victor Heasley	(Univers. de San Diego, USA)
Claude Jeanmart	(Société Française de Chimie, France)
Dan Meyerstein	(Israeli Chemical Society, Israël)
Marie-Françoise Ruasse	(Univers. Paris VII, France)
Keith Smith	(Univers. de Swansea, UK)
Oswald Tee	(Concordia University, Canada)
Hans Viehe	(Univers. de Louvain, Belgique)
Guenter Wilke	(Max-Planck Institute, RFA)

C'est M. Englert, responsable de recherche et de développement à la société "Dead Sea Bromine", qui aura pour tâche de désigner et d'animer le comité d'organisation.

Orgabrom 93 se tiendra donc en Israël - premier producteur mondial de brome - vers mars-avril 1993 sur un site proche de la mer Morte.

En attendant ce prochain rendez-vous, nous avons pensé qu'il était bon de porter à la connaissance du plus grand nombre les travaux présentés lors de ce congrès. Nous ne donnons en effet ici qu'un court résumé des conférences plénières. Dans ce but, un ouvrage est en cours d'édition. Il sera commercialisé au cours du 2^e semestre 1990 par la société Elsevier. Il regroupera non seulement *in extenso* le contenu des 12 conférences plénières, mais également l'intégralité des 24 communications orales.

Il est souhaitable que, à l'issue de chaque congrès Orgabrom, il en soit fait de même. Cet ouvrage pourrait donc être le premier tome d'une collection intitulée "Advances in organobrominated Chemistry".

Parallèlement, et pour inciter les chercheurs à faire de nouvelles découvertes dans le domaine du brome en synthèse organique, la section mulhousienne de la Société Française de Chimie a décidé de créer le prix "Orgabrom". Ce prix décernable chaque année, sera un prix qui récompensera les meilleurs travaux en la matière.

Saluons au passage le dynamisme et l'esprit volontariste de l'équipe dirigeante de la section mulhousienne qui n'a pas hésité à se lancer dans un projet ambitieux. Le résultat l'a récompensé de ses efforts.

THIOCHIMIE



**Certains
médicaments
se sentent
beaucoup mieux
avec un peu
de Thiouchimie.**

Si la mise au point de vos nouveaux produits ou l'évolution d'applications déjà existantes vous posent des problèmes, la chimie du soufre d'ATOCHEM peut vous aider à retrouver le sourire.

Parce qu'à l'image de ce médicament heureux, de grands groupes internationaux sont déjà très satisfaits du savoir-faire des thiochimistes d'ATOCHEM. Ceux-ci participent activement à l'élaboration de produits aussi variés que les antibactériens, les antifongiques, les antidépresseurs, les antihypertenseurs, les antibiotiques ou les neuroleptiques.

Spécialiste mondial de la Thiouchimie, ATOCHEM dispose de 8 sites industriels et de 3 installations pilotes, spécialisés dans la chimie organique du soufre.

ATOCHEM peut produire dans la quantité souhaitée des molécules performantes, de qualité constante et propose une gamme étendue de mercaptans (RSH), de sulfures, disulfures et polysulfures (RSXR), de sulfoxydes (CH₃SOCH₃), de thioacides et de spécialités (Acide Méthane Sulfonique, Chlorure de Méthane Sulfonyle).

Véritable partenaire de vos travaux, les thiochimistes d'ATOCHEM sont toujours disponibles pour vous conseiller et répondre à vos attentes. Car leur réussite, c'est d'abord la vôtre. Alors si un problème vous fait perdre votre bonne humeur, la meilleure formule est de contacter Pascale GOUJON

Tél. : (1) 49 00 75 32

Téléfax : (1) 49 00 84 27.

Elle vous montrera qu'avec un peu de Thiouchimie, vos produits se sentiront beaucoup mieux.

ATO
ATOCHEM

etf aquitaine

LA CHIMIE DES GRANDS DÉFIS

Seventh European Symposium on Organic Chemistry

Namur, Belgium
July 15-19, 1991

E S O C 7

Topics:

Synthetic Organic Chemistry
Physical and Bio-Organic Chemistry

Lectures will be presented by prominent chemists from all over Europe.

L.P. Ahlberg (Göteborg, Denmark)

J. Baldwin (Oxford, U.K.)

J. Barluenga (Oviedo, Spain)

Y. Belokon (Moscow, U.S.S.R.)

M. Benezra (Strasbourg, France)

S.A. Benner (Zürich, Switzerland)

H. Bock (Frankfurt, F.R.G.)

M. Chmielewski (Warsowa, Poland)

J. Cossy (Paris, France)

P. De Clercq (Gent, Belgium)

F. De Schryver (Leuven, Belgium)

K.H. Dötz (Marburg, F.R.G.)

A. Fersht (Cambridge, U.K.)

C. Fuganti (Milano, Italy)

C. Gennari (Milano, Italy)

H.P. Husson (Gif sur Yvette, France)

P. Kocienski (Southampton, U.K.)

R.J. Kostyanovskü (Moscou, USSR)

D. Mansuy (Paris, France)

C. Mioskowski (Strasbourg, France)

J. Nasielski (Bruxelles, Belgium)

U.K. Pandit (Amsterdam, The Netherlands)

G. Pattenden (Nottingham, U.K.)

A. Pross (Beer Sheva, Israel)

Z. Rappoport (Jeruzalem, Israel)

M.T. Reetz (Marburg, F.R.G.)

H. Ringsdorf (Mainz, F.R.G.)

A.I. Scott (Texas, U.S.A.)

D. Seebach (Zürich, Switzerland)

A. Vassella (Zürich, Switzerland)

B. Zwanenburg (Nijmegen, The Netherlands)

and Special Lecturer: **P. Janssen** (Beerse, Belgium)

Posters are invited to submission. Financial support such as sponsorship, publicity in the programme or participation in the exhibition is gratefully welcomed.

For further details please contact:

Prof. A. Krief (President)

Department of Organic Chemistry

Facultés Universitaires Notre Dame de la Paix

61, rue de Bruxelles - B-5000 Namur (Belgium)

Tel.: 32(0)81-72.45.39, Telex: 59222 facnam,

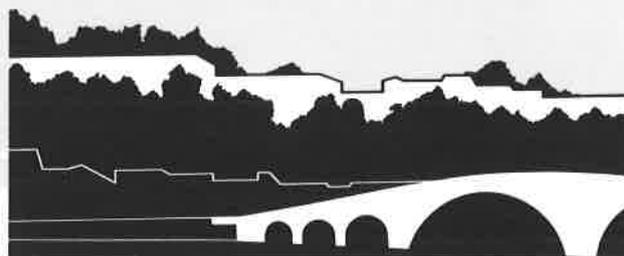
Fax: 32(0)81-72.45.36

INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMITTEE: Profs.:

- Y. Apeloig (Haifa) Israel, • J. Font (Barcelona) Spain,
- A. Krief (Namur) Belgium, • M. Mikolajczyk (Lodz) Poland,
- J. Metzger (Marseille) France, • G. Modena (Padova) Italia,
- O. Nefedov (Moscow) U.S.S.R., • D. Ollis (Sheffield) U.K.,
- H. Paulsen (Hamburg) F.R.G., • P. Sinay (Paris) France,
- L. Sunko (Zagreb) Yugoslavia, • C. Tamm (Basel) Switzerland

INTERNATIONAL ORGANIZING COMMITTEE: Profs.:

- L. Chosez (Louvain-la-Neuve) Belgium, • L. Hevesi (Namur) Belgium,
- R. Kellogg (Groningen) The Netherlands, • G. L'abbé (Leuven) Belgium,
- D. Reinhout (Twente) The Netherlands, • J. Reisse (Bruxelles) Belgium,
- N. Speckamp (Amsterdam) The Netherlands, • M. Vandewalle (Gent) Belgium,
- H.G. Viehe (Louvain-la-Neuve) Belgium



La position du problème

La question ne se posait pas il y a 40 ans, alors qu'à cette époque il était naturel de recycler ferrailles et vieux papiers.

Aujourd'hui, rappelons d'abord les grands «acteurs», si l'on peut dire, en présence dans notre pays.

Voici les ordres de grandeur du marché intérieur français pour quelques matériaux importants :

Ciment	23 Mt
Acier brut (dont 20 % d'acier « électrique » à partir de ferrailles)	17 Mt
Papier-carton moitié papiers, moitié cartons	7 Mt
Verre dont 3,3 de verre « creux »	4 Mt
Polymères dont 3,5 de thermoplastiques, 0,5 d'élastomères et pas mal de fibres synthétiques, mais bien difficiles à évaluer	5 Mt
Aluminium	800 000 t
Cuivre	400 000 t

Qu'en est-il de ces grandes catégories ?

Notons d'abord, pour ne plus y revenir, que le ciment conduit au béton qui ne se recycle pas, non plus qu'aucun autre matériau de construction, sauf les poutrelles métalliques. Les démolitions et autres déblais du BGC (bâtiment et génie civil) excèdent de loin les 100 Mt annuelles ; ces résidus posent, pour le moins, un problème de place.

Les métaux se recyclent bien ; c'est que la fusion arrange bien des choses par simple pyrolyse, que le fer à béton est un grand marché et que le four électrique est un merveilleux transformateur de ferrailles. Les prix au kg de l'aluminium et surtout du cuivre sont suffisamment élevés pour justifier une collecte soignée des déchets de décolletage ou des pièces usagées.

Pour le papier, ce n'est que l'existence de l'énorme débouché du carton ondulé et surtout compact qui explique des taux de recyclage de l'ordre de 20 à 50 % suivant les pays ; l'organisation de la presse facilite la collecte massive des invendus et les déchets de façonnage sont également faciles à concentrer. Le recyclage dans les qualités impression-écriture est, quoi qu'on en dise, un leurre ; le désencrage est hors de prix, sauf évidemment si la mode vient au papier gris moucheté...

Pour le verre, la situation est déjà moins confortable, bien que la bouteille de verre « vert » soit un débouché tout trouvé. Il ne semble pas que la collecte du verre soit une opération très rentable, sauf pour la recherche sur le cancer qui en tire quelques subsides, mais pas pour les collectivités locales qui financent le ramassage et l'acheminement.

Les caractères spécifiques des polymères

Le problème du recyclage des matières plastiques se pose, en général, en termes complètement différents de ceux des autres grands matériaux dont nous venons de parler :

- Les « plastiques » se subdivisent en de nombreuses classes différentes aux caractéristiques souvent incompatibles :

- le PVC est délicat à recycler, bon marché, brûle en donnant HCl, mais il a, au moins en France, une application homogène où il est peu pollué : la bouteille d'eau (150 000 t/an) ;

- le polyéthylène (PE) se recycle bien, est assez bon marché, brûle facilement, mais il est très dilué et souillé dans ses emplois ; il en est à peu près de même pour le polystyrène (PS) ;

- les thermodurcissables et les élastomères vulcanisés ne sont guère recyclables - tout au plus peut-on les brûler.

- Les souillures par les contenus, les étiquettes, les bouchons, les charges, les inserts, etc. sont, on va le voir, des obstacles sérieux au recyclage parce que difficiles et coûteux à éliminer.

- Il n'existe pas de débouché « de masse », homogène, déjà établi et sûr techniquement pour des produits recyclés.

- Les plastiques transformés se trouvent sous forme de pièces massives, mais aussi, pour une part considérable, sous forme de films minces, de mousses et de corps creux. La très faible densité apparente de ces derniers en rend la collecte malaisée et coûteuse.

Des solutions particulières

Compte tenu de ce qui vient d'être dit, il est clair qu'une importante filière de recyclage de ces produits ne pouvait s'établir spontanément comme c'est le cas pour les métaux ou les vieux papiers.

Nous laisserons de côté, ici, la question du recyclage des déchets de fabrication ou, plus exactement, des chutes de façonnage. Il est parfois présenté, abusivement, comme un « effort » ou une marque de bonne volonté de l'industrie pour contribuer à la solution du

problème des déchets ; il ne s'agit, bien évidemment, que de l'application d'une règle de saine gestion économique d'un produit qui n'a pratiquement pas subi de pollution.

Nous n'examinerons donc ici que les tentatives concernant des objets ayant « déjà servi ».

Un très grand nombre d'opérations ont été lancées dans ce domaine, ces dernières années, dans de nombreux pays. On ne saurait les examiner toutes, d'autant que, pour la plupart d'entre elles, les chiffres manquent cruellement pour faire une estimation raisonnable de la validité économique.

PEhd et PET aux USA

Deux produits alimentaires offrent, là-bas des conditions particulièrement favorables à une opération de recyclage. Il s'agit du lait et des boissons gazeuses non alcoolisées :

- le lait est vendu en bouteilles de PE haute densité,
- le Coca Cola et les autres sont en bouteilles de téréphtalate de polyéthylène glycol (PET).

Ces deux polymères ont en commun d'être d'un prix assez élevé et de subir, sans gros problèmes, une remise en œuvre. La pollution est faible et, en tout cas, de nature connue. Autre point à souligner : ces bouteilles sont d'une contenance unitaire élevée, de 1 à 4 l, essentiellement de deux litres.

Hors boissons gazeuses, l'emballage des produits ménagers, alimentaires ou non, consomme aux USA environ 1 Mt/an de PEhd ; la part la plus importante est celle du lait : près de 400 000 t, viennent ensuite les jus de fruits, les huiles, les eaux plates, etc.

Sur ce million de tonnes de PEhd, on en recyclait environ 25 000 t en 1987, 33 000 t en 88. Les objectifs de 250 000 t en 92 et 300 000 t en 95 paraissent peut-être optimistes - il n'en demeure pas moins qu'une habitude est prise par les consommateurs, non seulement pour le lait mais également, on va le voir, pour les boissons gazeuses.

Introduit à la fin des années 1970, le polytéréphtalate d'éthylène glycol (PET) en bref le « polyester » (sous-entendu thermoplastique) a conquis rapidement le vaste marché américain des boissons gazeuses puisque le tonnage de PET, pour cette application, atteignait 400 000 t en 88. Le recyclage, nul en 1980, atteignait 70 000 t en 1988 et on espère que le taux de récupération continuera à croître pour se situer à 50 % au milieu des années 90.

Que fait-on de ces produits recyclés ?

- Avec le polyéthylène :
 - des bidons pour 40 %,
 - des tuyaux pour 50 %.
- Avec le PET :
 - des bidons également (fig. 1), et, surtout, des fibres pour emplois divers : non tissés, rembourrages.

Les prévisions optimistes en matière de recyclage des plastiques aux USA doivent beaucoup au succès de l'aluminium dans ce domaine. Le taux de recyclage obtenu pour les boîtes se situe entre 50 et 60 %, mais il faut savoir qu'elles sont reprises par l'industrie à plus de 7 F/kg.

- Le verre, qui ne vaut qu'entre 100 et 300 F/tonne, est recyclé à moins de 10 %. Quant aux boîtes en fer blanc payées 50 F/t, on

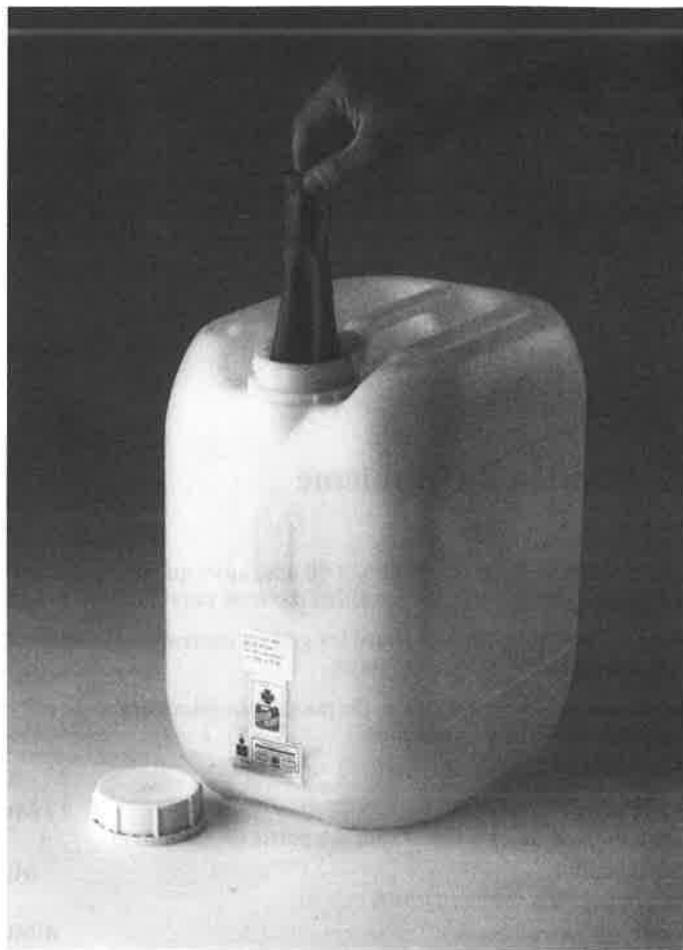


FIGURE 1. - 9 millions d'emballages industriels en plastique (de 5 à 1000 l, essentiellement PE) sont produits chaque année en RFA. Comme cela existe déjà pour les fûts métalliques classiques de 200 l, une industrie de reconditionnement de ces emballages en PE, en vue de leur réemploi, est en train de se mettre en place. La solution de la poche intérieure en latex, illustrée pour un bidon de 30 l, permet de résoudre efficacement le problème des emballages de taille moyenne.

n'en récupère que 5 % selon le consultant Charles H. Kline.

En fait, suivant le Center for Plastics Recycling Research, la manière la plus réaliste de récupérer efficacement les plastiques consiste à les trier des ordures ménagères. La consigne n'en fait revenir que 15 à 20 % et les centres de collecte volontaire 10 %.

Dix états américains seulement ont imposé l'emballage consigné, en général à 25 centimes, ce qui n'est après tout qu'une incitation très modérée.

L'opération Pélican en France

Mise en route il y a deux ans, conçue et organisée conjointement par le GECOM (Groupe d'Etude pour le Conditionnement Moderne) et la FFSPN (France Nature Environnement), l'opération Pélican vise à promouvoir la collecte sélective des bouteilles de PVC. Ces dernières représentent en France un gisement de 160 000 tonnes par an environ, soit 1 % des déchets ménagers. Il s'agit là d'une situation unique en Europe, qui rappelle, par la taille et les caractéristiques techniques, la question des bouteilles en PEhd ou PET aux USA, que nous venons d'évoquer. Il y a cependant plusieurs différences importantes :

- les bouteilles sont plus petites (mais ce n'est pas déterminant),
- elles sont propres (aux sels minéraux de l'eau près),
- elles sont munies d'étiquettes papier et de capsules en PEbd ou aluminium,
- le PVC, bon marché, est délicat à recycler,
- surtout, peut-être, il n'y a pas d'obligation légale en France pour une consignation incitative au retour de ce genre d'emballage (Pélican est fondée sur le seul volontariat).

Opération pilote, l'opération Pélican est menée en collaboration avec une douzaine d'agglomérations (soit une soixantaine de villes) du bassin rhodanien ; l'objectif est d'atteindre la récupération de 50 millions de bouteilles, soit un poids total de 2 500 tonnes.

Les renseignements que l'on peut avoir, quant à l'état d'avancement de cette expérience, semblent montrer qu'on est encore loin de cet objectif.

L'industrie automobile

Par sa consommation de matières plastiques, le secteur des transports n'occupe qu'une place modeste (8 %), loin derrière l'emballage (31 %) ou le bâtiment (15 %). Cependant, les fibres textiles, les peintures et mastics et surtout, évidemment, les élastomères font de l'automobile une branche d'application fort importante pour la chimie des polymères. Un véhicule neuf représente plus de 10 à 20 kg de peintures et mastics de protection et d'étanchéité et plus de 50 kg de pneumatiques, joints et pièces diverses en « caoutchouc ». Si l'on ajoute à cela les pare-chocs, feux de signalisation, les mousses de rembourrage et surtout les tissus et moquettes, l'ensemble « pèse » entre 15 et 20 % d'une automobile particulière. Au cours de son existence, on change à plusieurs reprises les pneus et les batteries d'une voiture. On peut donc estimer au quart de son poids initial la quantité de polymères réellement « consommés » par une voiture particulière.

Deux millions de véhicules divers vont « à la casse ». Chaque année, il y a donc là, en ordre de grandeur, un « gisement » de l'ordre du demi-million de tonnes de polymères, candidats éventuels au recyclage.

Peintures et textiles sont, à l'évidence, inutilisables. Le broyage des pneumatiques en « poudrette » n'a connu qu'un développement très limité. En revanche, dans certains pays, les cimentiers utilisent couramment des pneumatiques pour leur contenu calorifique. Le ciment demande à peu près 1 000 th à la tonne pour son élaboration ; il a besoin de calories bon marché, même si elles sont « sales » (le ciment est un bon piège à soufre). La consommation de cette industrie (environ 2 Mt tep) devrait offrir là un potentiel intéressant.

La récupération automobile est cependant une profession suffisamment bien organisée pour que l'on puisse songer à en obtenir, en quantités suffisantes, des lots d'objets en plastique aux caractéristiques assez précises pour qu'un recyclage puisse être étudié. Nous examinons ici deux tentatives faites en ce sens en Grande-Bretagne et en RFA.

Les cas des batteries d'accumulateurs

Un accumulateur comprend du plomb (métal et oxyde), de l'acide sulfurique, des séparateurs (en papier bakérisé), des connexions métalliques et une carcasse. Ces dernières, réalisées autrefois en

divers matériaux anti-acides bon marché, sont toutes aujourd'hui en polypropylène.

Un article récent (Recovering PP from Waste Batteries, *Chemistry and Industry*, 7 août 1989), relate en détail l'étude faite en Grande-Bretagne par Cookson Plastics pour le recyclage de ce polymère, l'objectif étant de produire des granulés aptes à l'injection. Le traitement des carcasses est le suivant : après broyage, le PP est séparé de ses divers contaminants : plomb, acide, métaux, PVC, cellulose, etc. par deux stades successifs de traitement humide avec et sans flottation.

Après un séchage soigné, le PP brut reçoit divers additifs :

- 10 % d'un copolymère éthylène-propylène pour remonter la résistance au choc Izod,
- 0,3 à 0,5 % de divers antioxydants (phénoliques, sulfurés), et, éventuellement des anti-acides, des colorants, etc.

Le mélange est ensuite passé en boudineuse où une dernière filtration soignée (tamis 110 mesh) est effectuée, suivie de la granulation.

Le polymère obtenu (en général coloré en noir) peut être réutilisé pour le moulage par injection..., par exemple pour les batteries d'accumulateurs.

Il est dommage que cette intéressante étude n'ait pas été accompagnée d'une brève analyse économique permettant d'estimer l'ordre de grandeur du coût de ce procédé. On se trouve pourtant ici dans un cas relativement favorable, le plomb payant déjà l'opération de tri. Les carcasses peuvent sans doute être acquises au seul prix, ou presque, de leur transport. Inversement, le gisement, s'il est « pur », est de bien faible taille : mille ou deux mille tonnes/an.

Il semble difficile que l'on puisse amortir et faire fonctionner une telle installation pour un chiffre d'affaires qui n'atteindra pas les 5 MF/an.

Le cas des réservoirs de carburants automobiles

Les réservoirs des automobiles sont un autre exemple intéressant des difficultés d'une opération qui pourrait cependant, à première vue, se présenter avec des caractéristiques très favorables ; en effet :

- les réservoirs sont tous faits à partir de PEhd,
- 60 % de la production européenne de voitures sont déjà équipés de réservoirs en plastique,
- ce sont des articles de poids unitaire élevé,
- la récupération automobile est une activité bien structurée.

Comme beaucoup d'autres grands chimistes, la BASF a entrepris de piloter un certain nombre d'expériences de recyclage, portant naturellement sur des objets obtenus à partir des polymères qu'elle fabrique.

La BASF a donc collecté une centaine de réservoirs de VW Passat, vieux de 16 ans, et les a soumis aux traitements suivants :

- élimination des parties qui ne sont pas en PE,
- nettoyage de salissures externes au jet de vapeur ou par grenailage (fig. 2),
- découpage en deux parties pour aération,
- broyage et séchage des déchets 5 jours à 100 °C pour faire passer la teneur en hydrocarbures absorbés de 3,2 % à moins de 0,5 %, teneur limite pour éviter le bullage à l'extrusion,



FIGURE 2. - Réservoirs d'automobile en PEHd, nettoyés au jet de vapeur (à gauche), au jet de sable (au centre), non traités (à droite).

- réintroduction d'une stabilisation convenable, celle d'origine ayant été extraite par le carburant.

Le dégazage à la boudineuse, imaginable, n'a pu être réalisé de manière satisfaisante. La BASF poursuit néanmoins l'étude du problème...

Ici encore, malheureusement, le grand chimiste allemand s'est refusé à donner un chiffrage, même estimé, de l'économie d'une telle opération.

Les mousses de polystyrène

Avec les sacs cabas en PE, les emballages en mousse de PS sont sans doute à la source d'une des atteintes les plus voyantes et les plus désagréables (mais pas des plus dangereuses) à notre environnement.

Depuis longtemps, on a proposé, en RFA, de produire des bétons allégés (fig. 3) par adjonction de billes de PS expansé. La BASF a montré que le broyage de déchets de PS expansé peut satisfaire cette application. Il est certain qu'ici une vaisselle jetable (gobelets en particulier) quelque peu polluée devrait être un bon candidat dans la mesure où un simple broyage est une opération peu onéreuse.

L'emballage d'objets volumineux : gros électroménager, matériel Hi-Fi, matériel de bureau, fait appel aussi à des pièces moulées en mousse de PS de taille importante et qui, de surcroît, restent parfaitement propres après utilisation.

Le vrai problème qui se pose ici, hélas, est la difficulté, probablement insurmontable, de la mise au point d'une collecte qui soit à la fois efficace et bon marché.

Le recyclage « chimique » est-il possible ?

Une dépolymérisation est imaginable, et possible :

- par hydrolyse pour les polyesters,
- par pyrolyse pour les polyadditions.

Eastman Kodak traite ses chutes de film (qui sont en polyester, PET) par méthanolyse, sous pression, à chaud et en présence d'un

catayseur convenable. DMT et éthylène glycol sont séparés et purifiés. Disposant de chutes de films propres en quantités considérables (plus de 10 000 t/an), Eastman Chemicals peut justifier l'intérêt de cette opération, mais il est clair qu'il s'agit là de déchets de fabrication et d'une «boucle» courte bien contrôlée.

Freeman Chemical, de son côté, traite une dizaine de milliers de tonnes/an de bouteilles PET par une technique un peu différente : en chauffant un mélange de PET et de diéthylène glycol en présence d'un catalyseur au manganèse, on dépolymérise le PET avec production d'un mélange de polyols de bas poids moléculaires. Ceux-ci peuvent être utilisés dans la formulation de mousses polyuréthane rigides pour l'isolation dans le bâtiment.

Par ailleurs, mais il s'agit ici encore d'un recyclage «court», il est possible de traiter par simple pyrolyse au bain de plomb fondu les déchets de découpage des plaques de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Le monomère, qui est ici de valeur élevée, justifie ce recyclage à partir d'un homopolymère parfaitement propre.

La meilleure solution

Les quelques tentatives qui viennent d'être décrites mettent bien en lumière le fait que, tant par leur diversité et leur fragilité moléculaire, que par leur faible coût, leur état de dispersion enfin, les polymères sont de piètres candidats à un recyclage, sous-entendu dans les mêmes emplois ou, au moins, pour des applications similaires.

En revanche, les chimistes le disent avec prudence, parce qu'il ne



FIGURE 3. - Eléments de mur en béton-PS expansé. Leur découpe sur chantier est aisée. Les vides sont ferrailés et remplis de béton pour assurer la solidité des éléments porteurs.

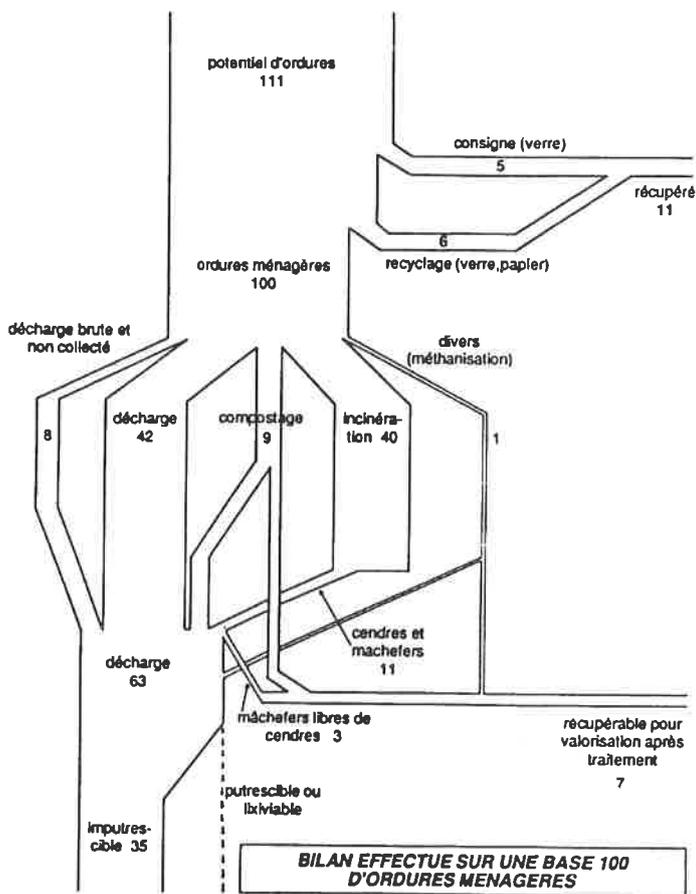


FIGURE 4. - Equilibre actuel, en France, des divers modes de traitement des ordures ménagères.

faut pas heurter les écologistes, mais le pensent fermement : c'est l'incinération qui est de loin, et à tous points de vue, la meilleure des solutions ; ou tout au moins la moins mauvaise, puisqu'il n'y a pas de panacée en ce domaine.

Le bilan de la figure 4, établi par la direction de la Prévention des pollutions du secrétariat à l'Environnement montre que la France, et elle s'en porte bien, incinère 40 % de ses ordures ménagères, soit environ 7 Mt/an, dans 300 installations.

Comme ce sont surtout les résidus urbains qui sont traités de cette façon, on est à peu près certain que d'ores et déjà 50 % au moins de nos emballages plastiques sont utilisés comme combustibles. Si on ajoute à cela pointes Bic, jouets et objets divers qui finissent toujours à la poubelle, on atteint vraisemblablement 20 à 25 % de notre consommation de plastiques traités de cette façon.

Que signifie la présence de polymères dans les ordures ménagères du point de vue de leur incinération ?

On dit que ceux-ci sont favorables de par leur pouvoir calorifique élevé. Il vaut la peine de regarder quantitativement la valeur de cet argument.

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) des ordures ménagères augmente constamment ; ceci est la résultante de deux tendances inverses : augmentation de leurs teneurs en polymères divers (papiers, textiles, plastiques) d'une part, diminution des déchets végétaux d'autre part ; aujourd'hui, ce PCI se situe dans la fourchette 1800-2000 th/t (à peu près le 1/5 de celui du fuel). Pour obtenir une combustion complète, on exige pour les gaz de combustion un temps de résidence de 2 secondes à une température supérieure à 850 °C au-dessus de la grille, en présence d'un large excès d'oxygène. Il est nécessaire, pour obtenir ces condi-

tions sans faire appel à un « soutien fuel », de disposer d'ordures dont le PCI se situe dans la fourchette 1 400-1 500 th/t.

Si maintenant on fait l'hypothèse (à peu près réalisée en région parisienne) d'une teneur de 9 % de plastiques composés pour 2/3 de PE et PS à 10 000 th/t et de 1/3 de PVC à 5000 th/t, un calcul élémentaire montre que de telles ordures, débarassées de leurs plastiques, auraient précisément un PCI de l'ordre de 1 400 th/t.

Il est donc parfaitement licite d'affirmer que, en un sens, ce n'est que grâce à la présence des plastiques que les grandes usines d'incinération parisiennes (Issy-les-Moulineaux, Vitry, Saint-Ouen) peuvent être productrices nettes d'énergie.

Le cas du PVC, souvent objecté, demande que l'on s'y arrête un instant. Sa combustion, c'est clair, génère HCl. Une partie, mais une partie seulement de celui-ci (peut-être la moitié) est piégée sous forme de chlorures dans les mâchefers et les poussières. Le reste était jusqu'ici rejeté à l'atmosphère. En ordre de grandeur, cela représente 10 000 t/an pour la région parisienne. La législation européenne exigera qu'en 1996 ces émissions soient pratiquement supprimées.

Cela est tout à fait possible, un lavage des fumées après le dépeussierage électrostatique captant 99 % du HCl présent (l'efficacité vis-à-vis de SO₂ est beaucoup moins bonne : 40 %). Seule, actuellement, l'usine récente de Saint-Ouen (fig. 5) effectue ce lavage. Des dispositifs analogues sont en cours d'installation à Issy et à Vitry.

La situation est moins favorable pour les installations d'incinération de petite taille en milieu rural. Le lavage humide n'est pas réaliste mais la neutralisation par pulvérisation de carbonate de soude proposée par Solvay, d'efficacité suffisante, devra être envisagée - heureusement, au moins de ce point de vue, 80 % des déchets ménagers sont aujourd'hui « urbains » !

Naturellement, les ordures « ménagères » ne collectent pas tout. Nous avons vu que la casse automobile est un autre vaste gisement de plastiques, et qu'il est en croissance. Les emballages industriels, le gros électroménager, d'une manière générale les « objets encombrants » dont on entend parler de plus en plus souvent et dont la collecte s'organise en milieu urbain posent autant de problèmes pour lesquels, jusqu'ici, il n'est guère d'autre solution que la mise en décharge convenablement contrôlée.

Si l'on veut bien considérer que le ramassage des ordures ménagères est convenablement assuré aujourd'hui jusque dans nos plus petites communes et ce proprement grâce, précisément, aux sacs en PE ; que le tri manuel nous ramènerait au temps des chiffonniers ; que nous avons vu les difficultés techniques nombreuses du reconditionnement des déchets plastiques, les avantages évidents



FIGURE 5. - La nouvelle usine de Saint-Ouen incinère 1,6 Mt/an d'ordures ménagères.

de l'incinération doivent être clairement compris et doivent permettre d'éviter de se lancer dans des entreprises hasardeuses de collecte et de recyclage qui ne feront en définitive que faire perdre du temps et de l'argent sans bénéfice réel ni pour notre santé ni pour notre environnement.

Jusqu'ici, notre administration s'est abstenue de prendre des décisions aberrantes du style du moratoire suédois sur la construction d'usines d'incinération (rapporté maintenant). La gestion

convenable des déchets industriels et ménagers, encombrants ou dangereux, est un problème important et complexe auquel le service des Technologies propres et des Déchets du secrétariat à l'Environnement apporte une attention qui apparaît jusqu'ici tout à fait éclairée et raisonnable. L'examen de ses préoccupations montre bien que les polymères, en dépit de leur masse et de leur omniprésence, ne sont pas notre souci majeur. Quoiqu'en pensent certains, ce n'est pas là un des moindres avantages que nous tirons tous les jours des progrès de cette chimie.



SCHWEIZERISCHE
CHEMISCHE GESELLSCHAFT
Verlag Helvetica Chimica Acta
Postfach, CH-4002 Basel

HELVETICA CHIMICA ACTA

Subscription

Vol. 74, 1991

sFr. 515.- + postage

32.- Europe

sFr. 515.- + postage

50.- Oversea

Still available

Reprinted editions

Vols 1-27 (1918-1944)

Vol. 28 Out of print

Original editions

Vols 29-73 (1946-1990)

Please request our
price list

Olympiades et études scientifiques : une curiosité instructive

A. Pacault *

De la mémoire des acquisitions scolaires et de l'importance des langages scientifiques

"Quand nous sortons des écoles, nous avons à oublier beaucoup de choses frivoles qu'on nous a apprises, à apprendre des choses utiles, qu'on croit nous avoir enseignées, et à étudier les plus nécessaires sur lesquelles on n'a pas songé à nous donner des leçons".

Condillac (1715-1780), Cours d'études écrit pour le prince de Parme.

Au début du mois de décembre 1988, j'ai demandé aux 45 étudiants de la première année de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, par conséquent sélectionnés par concours, de répondre aux questions des Olympiades nationales de la chimie 1988 dont on sait qu'elles sont choisies dans les programmes du baccalauréat (annexe I).

A la lecture des copies, je peux exclure l'éventualité d'un refus de répondre qui aurait mené à des copies blanches. Ces étudiants sont en effet coopératifs et je leur ai expliqué que, ce faisant, ils m'aidaient dans mes réflexions didactiques sans se pénaliser, puisque cet exercice n'intervenait pas dans leurs notes. On peut donc exclure une quelconque mauvaise volonté de participation.

Les résultats sont les suivants :

Les notes sur 100 s'échelonnent régulièrement de 15 à 65 sans pics significatifs (1). Résultat étrange qui échappe à mon interprétation.

29 % des copies ont la moyenne, la plus forte note étant 65 (13/20).

49 % des copies ont une note comprise entre 6/20 et 10/20.

22 % des copies ont une note inférieure à 6/20.

Ces mauvais résultats font apparaître les généralités suivantes :

1) Lecture inattentive des questions dont beaucoup contenaient les réponses.

2) Ignorance du langage chimique, en particulier de la valence d'éléments souvent rencontrés et de l'écriture convenable d'une équation chimique.

3) Méconnaissance des substances les plus courantes : calcaire, chaux... H_2S .

4) Inattention aux ordres de grandeur.

5) Absence de connaissances d'histoire des sciences : seul Kekulé est cité à propos du benzène.

Par ailleurs, il est impossible de corrélérer des connaissances élémentaires de chimie (olympiades) aux résultats d'un concours d'entrée, et encore moins aux connaissances acquises en 1^{re} année qui conditionnent le classement de fin d'année (annexe II).

Ces constatations n'étonneront pas un enseignant et, bien qu'unique, cette expérience ne fait que corroborer ce que révèle l'observation pédagogique. On peut évidemment faire remarquer que les candidats aux olympiades sont motivés par la chimie et suivent une préparation adaptée à l'épreuve, alors que les reçus aux ENSC ne sont pas nécessairement prédisposés à la chimie. Il n'en demeure pas moins que les étudiants en cause sont sélectionnés (annexe II), donc considérés parmi les meilleurs après deux ans d'études, au moins, après le baccalauréat, et que

(1) On peut, naturellement, faire apparaître un léger moutonnement de l'histogramme si les abscisses sont prises de 0 à 20 et non plus de 0 à 100, mais le résultat signalé subsiste.

* Centre de Recherches Paul Pascal, CNRS, avenue A. Schweitzer, 33600 Pessac.

les questions posées relèvent plus d'une culture scientifique générale que d'une connaissance spécialisée.

Les résultats de cette expérience me semblent donc davantage imputables à l'enseignement qu'aux enseignants.

Les sciences de l'éducation, la didactique ont largement débattu de cette relation enseignant-enseigné qui remonte à la nuit des temps (1).

L'évidente constatation que la somme des connaissances est désormais très au-delà de la capacité d'absorption de l'homme devrait conduire à une rupture des méthodes d'enseignement traditionnelles. Or, on assiste au contraire, depuis des années, à une augmentation du nombre d'heures de cours et de présence devant un récitant, aux dépens du temps consacré à la réflexion personnelle de l'étudiant.

Le développement des sciences conduit à un savoir parcellisé, vite absorbé et aussitôt oublié, parce que non structuré. Cette remarque ne semble pas propre aux sciences (2).

La première révision de notre enseignement devrait porter sur l'apprentissage *des langages des sciences dans lesquels l'histoire est présente, l'épistémologie sous-jacente*. Nanti de ce bagage, l'étudiant pourrait lire les ouvrages correspondant à la formation qu'il souhaite acquérir, ses maîtres intervenant de moins en moins au cours de sa progression. Ainsi le nombre d'heures de cours devrait diminuer régulièrement au cours de la scolarité pour s'annuler au DEA (3). Le travail personnel serait évalué par de petits mémoires et des exposés : de récitant, l'enseignant deviendrait conseil.

J'interromps ce propos qui n'a rien d'original puisque depuis longtemps d'autres l'ont dit, mais j'ai le sentiment que les responsables de programme et les enseignants ne les ont pas écoutés à moins qu'ils ne les connaissent pas.

Écoutons Lavoisier (4) :

"...J'ai mieux senti que je ne l'avais encore fait jusqu'alors, l'évidence des principes qui ont été posés par l'abbé de Condillac dans sa *logique* et dans quelques autres de ses ouvrages. Il y établit que *nous ne pensons qu'avec le secours des mots ; que les lan-*

(1) A. Giordan, G. de Vecchi, *Les origines du savoir*, Delachaux et Niestlé, 1987.

(2) Que dit Hubert Dalle, directeur de l'École Nationale de la Magistrale : "Pour résumer, je dirai que les futurs magistrats sont d'un niveau de connaissance supérieur à celui de leurs aînés mais que ces connaissances ne sont pas structurées. Il faut donc qu'ils puissent se constituer une culture qui leur permette de comprendre les grandes évolutions de la société, des entreprises, des familles" (Sud-Ouest, 6 juin 1990).

(3) Diplôme d'études approfondies.

(4) Lavoisier, *Introduction au traité élémentaire de chimie*, 1789.

gues sont de véritables méthodes analytiques ; que l'algèbre la plus simple, la plus exacte et la mieux adaptée à son objet de toutes les manières de s'énoncer, est à la fois une langue et une méthode analytique ; enfin, que l'art de raisonner se réduit à une langue bien faite. Et en effet, tandis que je croyais ne m'occuper que de nomenclature, tandis que je n'avais pour objet que de perfectionner le langage de la chimie, mon ouvrage s'est transformé insensiblement entre mes mains, sans qu'il m'ait été possible de m'en défendre, en un traité élémentaire de chimie".

La chimie avec son merveilleux langage (5), à la fois alphabétique et idéographique, a construit des millions de nouvelles molécules sans le secours des mathématiques, à l'exception de la géométrie et de l'arithmétique de la maternelle. La biologie moléculaire construit depuis un demi-siècle un langage qui lui a donné le succès que l'on connaît. Le lexicographe I. Benveniste (6) insiste :

"La constitution d'une terminologie propre marque dans toute science l'avènement ou le développement d'une conceptualisation nouvelle, et par là elle signale un moment décisif de son histoire. On pourrait même dire que l'histoire propre d'une science se résume en celle de ses termes propres. Une science ne commence d'exister ou ne peut s'imposer que dans la mesure où elle fait exister et où elle impose ses concepts dans leur dénomination. Elle n'a pas d'autre moyen d'établir sa légitimité que de spécifier, en le dénommant, son objet, celui-ci pouvant être un ordre de phénomènes, un domaine nouveau ou un mode nouveau de relation entre certaines données. L'outillage mental consiste d'abord en un inventaire de termes qui recensent, configurent ou analysent la réalité. Dénommer, c'est-à-dire créer un concept, est l'opération en même temps première et dernière d'une science. Nous tenons donc l'apparition ou la transformation des termes essentiels d'une science pour des événements majeurs de son évolution. Tous les trajets de la pensée sont jalonnés de ces termes qui retracent des progrès décisifs et qui, incorporés à la science, y suscitent à leur tour de nouveaux concepts. C'est que, étant par nature des inventions, ils stimulent l'inventivité".

On note bien que, contrairement à une idée souvent exprimée et en tout cas implicitement admise, le langage mathématique n'est pas l'unique langage des sciences. Cette croyance a engendré des programmes en grande partie responsables de l'échec scolaire.

Je souhaite que cet éclairage sur l'importance des langages scientifiques aide l'Université à ne pas rester une fabrique "d'instruits incultes".

(5) Malrieu, *L'Actualité Chimique*.

(6) Benveniste, *Age de la science*, janvier-mars 1969, p. 3.

ANNEXE I

Olympiades nationales de la chimie 1988
(Voir les réponses à la fin de l'annexe I)

Questions

Données numériques nécessaires

H = 1 g. mol ⁻¹	Cl = 35,5 g. mol ⁻¹
N = 14 g. mol ⁻¹	CaCO ₃ = 100 g. mol ⁻¹
O = 16 g. mol ⁻¹	μ (calcaire) = 2 g. cm ⁻³
C = 12 g. mol ⁻¹	

I - Demande chimique en oxygène (DCO) de l'eau

La demande chimique en oxygène d'une eau (DCO) est la masse de dioxygène exprimée en mg.l⁻¹ nécessaire à l'oxydation des réducteurs présents dans un litre de cette eau.

Une eau industrielle contient comme seul réducteur de l'acide oxalique H₂C₂O₄ à la concentration de 0,024 mol/l.

- Ecrire l'équation de l'oxydation de cet acide en dioxyde de carbone par le dioxygène (2 points).
- Calculer alors la DCO de cette eau industrielle (3 points).

II - Pot d'échappement catalytique

En 1970 une étude a montré que les véhicules américains rejetaient, par mile parcouru, environ 90 g de monoxyde de carbone, 9 g d'hydrocarbure C_xH_y imbrûlé et 4 g d'oxydes d'azote. L'utilisation de pots d'échappement catalytiques a permis de réduire ces chiffres à, respectivement, 3,4 g, 0,41 g et 1 g.

- Le pot d'échappement catalyse-t-il des réactions (1 point) :
 - d'oxydation ?
 - de réduction ?
 - acidobasiques ?
- Pourquoi les gaz d'échappement doivent-ils encore contenir du dioxygène avant la traversée du "pot catalytique" ? (1 point)
- Sous quelle forme l'élément plomb est-il présent dans "l'essence au plomb" ? (1 point)
- Quel est son rôle (1 point)
- Pour quelle raison l'utilisation d'essence au plomb est-elle incompatible avec celle d'un "pot catalytique" (1 point)

III - Pluies acides

Le gaz naturel contient du sulfure d'hydrogène qui, par combustion, donne du dioxyde de soufre. L'oxydation du dioxyde par le dioxygène de l'air en présence d'eau conduit à l'acide sulfurique. C'est là une des causes de l'acidité des pluies.

- Ecrire l'équation de passage du sulfure d'hydrogène au dioxyde de soufre (1 point).
- Ecrire l'équation de la réaction conduisant alors à l'acide sulfurique (1 point).

IV - Prix Nobel

Un chercheur français a reçu le prix Nobel de chimie en 1987.

- Quel est son nom ? (2 points)
- Quels travaux lui ont valu de mériter ce prix (1 point) :
 - reconnaissance moléculaire,
 - nouveaux matériaux supraconducteurs,
 - synthèse des enzymes.
- Alfred Nobel (1833-1896) était-il ? (1 point)
 - un homme de lettre,
 - un industriel,
 - un homme politique.Quels travaux l'ont rendu célèbre ? (1 point)

V - Explosifs et explosions

Une réaction chimique explosive est caractérisée par un dégagement important d'énergie dans un temps très court se traduisant dans la plupart des cas par un dégagement important de gaz à haute température.

La connaissance des réactions explosives présente un grand intérêt pour

l'industrie chimique :

– dans la plupart des cas, on cherche à éviter les explosions *accidentelles*, telles que celle qui détruisit une usine anglaise, il y a quelques années, après l'inflammation d'un nuage de cyclohexane dans l'air,

– dans certains cas, on vise au contraire à provoquer de telles réactions explosives au moment voulu, dans des conditions de sécurité maximale, par exemple :

- soit pour l'abattage de matériaux dans les mines et carrières, et l'on utilise ainsi chaque année en France plus de 40 000 tonnes d'*explosifs*,
- soit pour l'obtention de gerbes de colorations particulièrement vives dans les *feux d'artifice*, industrie très florissante en France comme en Chine.

Pour quelle raison les réactions explosives qui font intervenir des solides et des gaz sont-elles le plus souvent celles d'un oxydant (comburant) sur un réducteur (combustible) ? (1 point).

Les exemples suivants permettent d'illustrer cette question.

- Quels sont les produits de l'oxydation complète ou partielle du *méthane* par l'oxygène ?
 - complète (1 point),
 - partielle (1 point).

Ces réactions se produisent sous forme d'une combustion normale dans un réchaud alimenté au gaz naturel ; elles prennent parfois un caractère tragiquement explosif dans les mines de charbon :

Comment appelle-t-on alors cet accident ? (1 point).

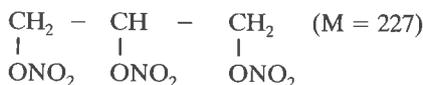
- Le nitrate d'ammonium* est utilisé par grands tonnages dans les engrais. Le fioul domestique, dont la formule générale est (-CH₂)_n, est utilisé dans l'alimentation des chaudières de chauffage.

Leur mélange intime est un explosif couramment employé dans les carrières (nitrate-fioul).

Equilibrer l'équation correspondante d'oxydo-réduction (en supposant que l'azote élémentaire produit n'est pas oxydé et qu'il se forme du CO₂) (1 point).

Quel est le pourcentage (en masse) de fioul dans le mélange stoechiométrique ? (0,5 point).

- La nitroglycérine* est une molécule par elle-même explosive, à la base des dynamites ; sa formule est la suivante :



En quoi l'examen de la formule de cette molécule permet-elle de prévoir qu'elle est explosive ? (1 point).

L'équation de la réaction de décomposition complète est :



L'énergie dégagée par l'explosion de 1 kg de nitroglycérine est de 7 315 kJ ; sachant que la durée de cette explosion est de l'ordre de 1 milliseconde, quelle est la puissance dégagée ? (1 point).

VI - Problèmes de jardinage

Le propriétaire d'une maison à la campagne (avec terrasse et pelouse) a été confronté à un certain nombre de problèmes d'entretien, indépendants les uns des autres, qui vous sont exposés ci-dessous, et que vous allez peut-être l'aider à résoudre :

Problème A :

La terrasse, d'une surface de 50 m², recouverte de dalles de calcaire (épaisseur 3 cm), s'est peu à peu encrassée.

Séduit par la publicité, le propriétaire a acheté un "nettoyeur sous pression", qui a nettement amélioré l'état des lieux, mais a laissé subsister des taches récalcitrantes, manifestement incrustées dans le revêtement.

- La première solution lui a alors semblé d'abandonner la mécanique et d'avoir recours à la chimie, en attaquant le calcaire par l'acide chlorhydrique : les impuretés, détachées, seront ensuite entraînées au jet d'eau en

même temps que les produits de la réaction.

Une question s'est alors posée : quelle sera l'usure de la terrasse à chaque nettoyage ?

A-I-1) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le calcaire (2 points).

A-I-2) L'acide, acheté dans le rayon "droguerie" d'une grande surface a une concentration $c = 10 \text{ mol.l}^{-1}$: si 1 litre de cette solution est introduit dans un seau contenant 9 litres d'eau, quel est le pH de la solution obtenue ? (1 point).

A-I-3) Dix seaux ayant été nécessaires, quelle est la quantité de carbonate de calcium détruite, en admettant que la réaction envisagée en A-I-1 soit la seule qui se produise ? (2 points).

A-I-4) En admettant que l'attaque a été uniformément répartie sur toute la surface de la terrasse, de combien son épaisseur a-t-elle diminué ? (3 points).

A-I-5) Les produits résultant de l'attaque du calcaire par l'acide sont-ils polluants ? (1 point).

A-I-6) Au lieu d'acide chlorhydrique, il aurait été possible d'utiliser un produit disponible au rayon "condiments" de la même grande surface.

A-I-6) a - Lequel ? (1 point)

A-I-6) b - Pourquoi cette solution n'a-t-elle pas été envisagée ? (1 point).

A-II- Le résultat n'étant pas encore parfaitement satisfaisant, l'hypothèse de la présence de matières organiques résistant à l'acide chlorhydrique a été envisagée : un essai a été réalisé avec de l'eau de Javel : la pierre a retrouvé son état initial... après utilisation de 10 litres (préparés à partir de "berlingots") d'une solution à 12° chlorométrique.

A-II-1) Par quel type de réaction l'eau de Javel est-elle susceptible de détruire les substances organiques ? (1 point)

A-II-2) Pour quelle raison le fabricant conseille-t-il d'utiliser la solution dans les 6 mois qui suivent sa fabrication ? (1 point)

A-II-3) Puisque les 2 solutions utilisées (acide chlorhydrique et eau de Javel), complémentaires, permettent d'obtenir un nettoyage parfait, expliquer pourquoi il est dangereux d'envisager, lors d'un prochain nettoyage, leur utilisation simultanée ? (2 points)

Problème B :

La terrasse ayant retrouvé l'éclat du neuf, il a fallu s'intéresser à la pelouse adjacente, envahie par les mousses... du sulfate de fer (II) - vendu sous le nom de sulfate de fer neige - a été répandu à la volée sur la pelouse, conformément aux instructions des manuels de jardinage.

B-1- Si le résultat sur la mousse a été satisfaisant, des taches brun-rouge sont hélas apparues sur la belle terrasse, manifestement là où quelques cristaux de sulfate de fer (II) y avaient atterri :
Que s'est-il passé ? (1 point)

B-2- Se souvenant que l'eau de Javel permettait de faire disparaître un certain nombre de taches colorées sur le linge, notre apprenti-jardinier a mis une nouvelle fois tous ses espoirs dans ce produit : qu'en pensez-vous ? (2 points)

Problème C :

Les mousses se développant sur les terres argileuses, les manuels de jardinage recommandent d'y incorporer de la chaux.

C-1- Le sac de chaux porte la mention "chaux vive broyée". Qu'appelle-t-on "chaux vive" ? (1 point)

C-2- Que se passe-t-il lorsqu'elle est mise au contact de l'eau ? (1 point)

C-3- Quel est l'intérêt de l'incorporer aux terres argileuses ? (1 point)

C-4-a- Le sac de chaux porte également la mention "fours à chaux de..." : à partir de quel produit naturel la chaux est-elle préparée ? (1 point)

C-4-b- Pourquoi dans un four ? (1 point)

C-4-c- Quelles réactions sont susceptibles de se produire si la chaux vive est abandonnée longtemps au contact de l'atmosphère ? (2 points)

VII - Atteinte à la couche d'ozone

Treize groupes industriels spécialisés dans la chimie sont parvenus le 4 janvier 1988 à se mettre d'accord pour mener en commun un programme d'étude sur les produits qui pourraient remplacer les CFC (chlorofluorocarbones) soupçonnés de détruire l'ozone stratosphérique.

1) La formule de l'ozone a été obtenue historiquement par Soret (de 1865 à 1870).

Traitant un volume v d'oxygène contenant un peu d'ozone par un excès d'essence de cannelle, Soret obtenait une diminution de volume v' (à la même pression et à la même température).

Le même volume v du gaz de départ, chauffé à 250 °C, puis ramené à ses conditions initiales de température et de pression, augmentait de $v'/2$.

Interpréter ces expériences et montrer qu'elles sont en accord avec la formule O_3 de l'ozone, si l'on admet la fixation totale et sélective de l'ozone par l'essence de cannelle (3 points).

2) Citer deux utilisations courantes des CFC aujourd'hui (2 points).

3) Sous l'action de la lumière les molécules de CFC libèrent les entités chimiques $Cl\cdot$ qui initient la destruction de l'ozone.

a) Comment appelle-t-on des entités chimiques telles que $Cl\cdot$, CH_3 , $ClO\cdot$? (1 point).

b) Comment appelle-t-on une réaction initiée par la lumière ? (1 point).

VIII - Environnement

1) Dans la nouvelle réglementation européenne, les étiquettes des produits chimiques portent des symboles de sécurité : textes et pictogrammes. Vous savez ce qu'est une substance combustible, mais savez-vous ce qu'est une substance comburante ? (2 points)

2) Le DDT est un insecticide désormais interdit pour des usages agricoles dans les pays de la Communauté Européenne. Il reste néanmoins préconisé par l'OMS (institution spécialisée de l'Organisation des Nations Unies) pour lutter contre les vecteurs de maladies parasitaires (3 points).

Que signifie l'abréviation OMS ?

Quelle maladie a été efficacement combattue par le DDT ?

A-t-on commencé à l'utiliser vers 1885, 1940 ou 1972 ?

3) "Derrière eux une odeur de pommes ! A Tours quatre bus marchent à l'alcool".

Dans un article de journal, on signale la mise en circulation d'autobus qui fonctionnent à l'éthanol. Le journaliste précise : "avec l'alcool, pas de rejets de plomb, ni de gaz carbonique. Pas de vapeurs d'alcool non plus. Juste un peu d'anhydride de carbone qui sent la pomme".

Relevez trois erreurs dans ce commentaire (3 points).

4) De nombreux plastiques sont employés pour la sécurité de l'homme et la protection des denrées et de l'environnement. Parmi ceux-ci on peut citer :

1 - Le polychlorure de vinyle (PVC)
Imperméable aux odeurs et aux saveurs (protection organoleptique), peu fragile, extrudable en grande longueur, de prix modéré.

2 - Le polyéthylène haute densité (PEHD),
Insensible à la corrosion, résistant bien à la flexion et aux chocs, extrudable en grande longueur, de prix modéré.

3 - La polytétrafluoréthylène (PTFE).
Insensible à la plupart des agressions chimiques.

- 4 - Le polycarbonate (PC).
Transparent, résistant aux chocs les plus violents.
- 5 - Les aramides.
Donnant des fibres textiles à très haute ténacité, supérieure à celle de l'acier.

Pour les applications suivantes retrouver le plastique le plus utilisé et reporter le nom ou le numéro de celui-ci en face de chaque cas (5 points).

- A) Vitres pare-balle
B) Installations d'épuration de gaz corrosifs
C) Tuyaux d'adduction d'eau
D) Gilets pare-balles
E) Tuyaux d'adduction de gaz de ville

IX - Un peu d'histoire de la chimie

1) Quelles associations vous paraissent-elles correctes entre les éléments de ces deux colonnes ? (5 points)

- | | |
|---------------------------|----------------|
| a - Lavoisier (1743-1794) | 1 - chlore |
| b - Scheele (1742-1786) | 2 - acétylène |
| c - Wöhler (1800-1882) | 3 - benzène |
| d - Berthelot (1827-1907) | 4 - colorants |
| e - Kékulé (1829-1896) | 5 - DDT |
| f - Muller (1899-1965) | 6 - oxygène |
| g - Perkin (1838-1907) | 7 - corps gras |
| h - Baekeland (1863-1944) | 8 - urée |
| i - Héroult (1863-1914) | 9 - polymères |
| j - Chevreul (1786-1889) | 10 - aluminium |

2) En 1987, un chercheur français figurait parmi les prix Nobel de chimie. Ce n'était plus arrivé depuis 1935.

Pour quels travaux, chacun des chimistes, Grignard et Sabatier, a-t-il partagé ce prix avec l'autre, en 1912 ? On écrira l'initiale du nom, G ou S, devant la ligne qui convient (2 points) :

- la structure d'une protéine qui prévient le diabète,
- la radioactivité artificielle,
- des intermédiaires de synthèse qui portent son nom,
- la séparation du fluor,
- la catalyse de réactions d'hydrogénation par des métaux finement divisés,
- la synthèse de l'ammoniac ?

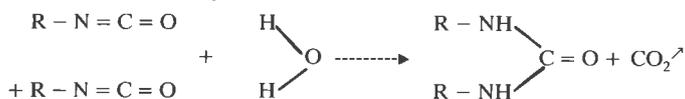
X - Les mousses de polyuréthanes

Les mousses de polyuréthanes constituent des coussinages, des isolants thermiques et acoustiques, des garnitures antichoc. Elles reposent sur la chimie complexe des isocyanates (fonction $-N = C = O$) dont les deux principales réactions sont :

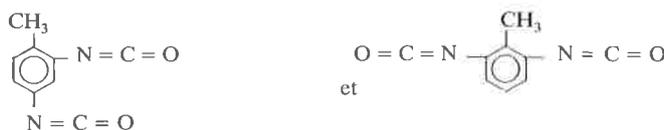
- avec les alcools : formation de liaisons uréthanes



- avec l'eau : réticulation accompagnée de dégagement de dioxyde de carbone servant à l'expansion



Un des isocyanates les plus utilisés est le TDI (toluène diisocyanate), mélange de 2 isomères de masse molaire 174 g/mol.



Une mousse souple à la formulation simplifiée suivante :

Composants	Masses
- Polyéthertriol (polymère à 3 fonctions alcool par macromolécule) de masse molaire 3 000 g. mol ⁻¹	800 g
- Polyétherdiol (polymère à 2 fonctions alcool. mol ⁻¹ par macromolécule) de masse molaire 2 000 g. mol ⁻¹	200 g
- Eau	36 g
- Adjuvants non réactifs divers	4 g
- TDI	<u>x</u>

Calculer :

- La quantité de matière (en moles) de groupements OH contenus dans 1 kg de polyéthertriol (2 points).
- La quantité de matière (en moles) de groupements OH contenus dans 1 kg de polyétherdiol (2 points).
- La masse de TDI réagissant avec 1 fonction alcool (2 points).
- La masse de TDI réagissant avec 18 g d'eau (2 points).
- La masse de TDI x de la formulation (2 points).
- Le volume de CO₂ dégagé (dans les conditions normales de température et de pression) (2 points).
- La masse volumique apparente de la mousse en négligeant le volume des constituants solides et les pertes de gaz (3 points).

XI - Pollution acide

En France, chaque année on fabrique environ 150 000 t de bouteilles à base de PVC, contenant environ 90 % de ce polymère.

- Donner le motif du PVC (1 point).
- Sachant que la masse molaire du chlorure de vinyle monomère est de 62,5 g. mol⁻¹, quelle masse de chlorure d'hydrogène libère la combustion du PVC contenu dans 1 kg de bouteilles ? (2 points).
- Quelle serait la masse totale de chlorure d'hydrogène libérée annuellement dans l'atmosphère si toutes les bouteilles à base de PVC fabriquées étaient incinérées, sachant que 50 % de HCl reste fixé dans les cendres (2 points).
- La pollution acide de l'atmosphère due à des activités humaines se répartit annuellement en (3 points) :

SO ₂	2 200 000 t
Oxydes d'azote	1 500 000 t
HCl	100 000 t

Sachant que le tiers des bouteilles à base de PVC sont incinérées quel est en % la contribution de ces bouteilles à la dite pollution atmosphérique acide ?

Remarque : les pollutions acides naturelles sont du même ordre de grandeur que celles dues à l'homme.

Réponses

- I. - a $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
 b 384 mg^l.
- II. - a oxydation.
 b pour permettre leur oxydation catalytique.
 c plomb tétraéthyl $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.
 d supprimer les cognements du moteur.
 e "l'essence au plomb" empoisonne le catalyseur.
- III. - a $\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$.
 b $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$.
 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4\text{H}_2$.
- IV. - a J.-M. Lehn.
 b reconnaissance moléculaire.
 c industriel.
 d invention de la dynamite.
- V. - parce que ce sont des réactions exothermiques.
 L'élévation de la température peut volatiliser le solide.
 1 a CO_2 , H_2O .
 b CO , H_2O .
 coup de grisou.
 2 $[-\text{CH}_2-]_n + 3n \text{NH}_4 \text{NO}_3 \rightarrow 3n \text{N}_2 + n \text{CO}_2 + 7n \text{H}_2\text{O}$.
 5,5 %.
 3 La puissance de groupes O-NO₂ au voisinage des CH₂. Cette molécule ressemble d'ailleurs au mélange précédent 7,315.10³ kW kg⁻¹.
- VI. -AI1 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
 AI2 pH = 0.
 AI3 5 kg de CaCO_3 .
 AI4 5.10⁻² mm.
 AI5 non.
 AI6a le vinaigre.
 AI6b acide faible trop cher.
 AII1 par oxydation.
 AII2 à cause de sa décomposition spontanée.
 AII3 $\text{NaClO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \nearrow$.
 dégagement toxique de chlore.
 BI oxydation du fer divalent en fer trivalent dont les oxydes sont brun rouge.
 BII l'eau de Javel ne peut faire disparaître l'oxyde ferrique puisqu'elle est oxydante.
 C1 CaO .
 C2 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ chaux éteinte.
 C3 diminuer l'acidité.
 C4a CaCO_3 .
- C4b pour obtenir la décomposition thermique $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.
 C4c hydratation $\rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$.
 carbonatation $\rightarrow \text{CaCO}_3$.
- VII. - 1 v = volume du mélange ozone-oxygène.
 v' = volume d'ozone absorbé par l'essence de cannelle.
 v-v' = volume de l'oxygène débarrassé de l'ozone.
 $v + \frac{v'}{2}$ = volume de l'oxygène initial et de l'oxygène résultant de la transformation de l'ozone,
 donc $v + \frac{v'}{2} - (v - v') = \frac{3v'}{2}$ = volume d'ozone transformé en oxygène. Ceci correspond à $\text{O}_3 = 3/2 \text{O}_2$ et confirme O_3 pour formule de l'ozone.
 2 liquides frigorigères.
 bombes aérosols.
 3a radicaux libres.
 b réactions photochimiques.
- VIII. - 1 réponse cf question V : oxydant.
 2 Organisation Mondiale de la Santé.
 paludisme.
 1940.
 3 rejet de gaz carbonique.
 rejet de vapeur d'alcool.
 l'anhydride de carbone ne sent pas la pomme.
 4 A4 ; B3 ; C1 ; D5 ; E2.
- IX. - 1 1,b - 2,d - 3,e - 4,g - 5,f - 6,a - 7,j - 8,c - 9,h - 10,i.
 2 Grignard. Des intermédiaires de synthèse.
 Sabatier. Catalyse.
- X. - 1 1 OH.
 2 1 OH.
 3 87 g.
 4 174 g.
 5 435 g.
 6 44,8 l.
 7 0,03 g. cm⁻³.
- XI. - 1 $[\text{CH}_2 - \text{CHCl}]_n$.
 2 525,6 g.
 3 39 420 tonnes.
 4 13 %.

ANNEXE II

Le tableau suivant réunit :

- le lieu de préparation au concours d'entrée à l'ENSPC Bordeaux,
- le rang d'entrée,
- le rang de l'élève en fin de 1^{re} année,
- la note obtenue aux Olympiades lors de ce test.

Pour faciliter la comparaison, on ne considère que les élèves issus des classes préparatoires. On constate :

Rang	Nombre d'élèves	Elèves ayant une note > 50/100	Elèves ayant une note < 30/100
> 500	18	3	1
< 500	16	7	3

On retrouve dans le premier tiers du classement, soit sur 16 élèves, en fin de première année, 5 élèves entrés dans un rang supérieur à 500 et 5 élèves ayant plus de la moyenne aux Olympiades.

Rang d'entrée	Rang de fin de 1 ^{re} année	Note olympiades /100	Origine
1	21	44,5	DEUG Bordeaux
2	19	27	DEUG Bordeaux
5	11	56	DEUG Bordeaux
7	30	30,5	DEUG Bordeaux
9	7	27,5	TB Toulouse
15	17	60,5	TB ENCP, Paris
23	5	48,5	Spé Montaigne, Bordeaux
224	3	34	Spé Grenoble
226	6	26,5	Spé Lavoisier, Paris
231	12	63,5	Spé Enghien
256	38	59,5	Spé Strasbourg
373	37	39	Spé Valenciennes
381	10	27	Spé Clermont
382	43	52,5	Spé Dijon
387	42	41,5	Spé Orléans

391	25	29,5	Spé Dunkerque
416	8	37	Spé Amiens
439	13	40	Spé Clermont
463	35	37	Spé Clermont
467	34	63	Spé Montaigne, Bordeaux
472	44	23	Spé Besançon
484	27	53	Spé Nantes
486	41	29,5	Spé St Maur des Fossés
488	14	51,5	Spé Descartes, Tours
489	24	51	Spé Rouen
503	28	45,5	Spé Lorient
505	15	28	Spé Valenciennes
506	36	55	Spé St Louis, Paris
513	23	39	Spé Thiers, Marseille
524	40	30,5	Spé Besançon
527	22	41,5	Spé Limoges
530	20	37,5	Spé Montaigne, Bordeaux
533	33	49,5	Spé Metz
540	31	42	Spé Montaigne, Bordeaux
543	16	65	Spé Dijon
559	9	31,5	Spé Chaptal, Paris
561	18	35,5	Spé Metz
562	1	64	Spé Le Raincy
572	39	33,5	Spé Stanislas, Paris
577	4	36	Spé Toulouse
	26	20,5	DEUG Bordeaux
	29	22,5	DEUG Paris
	32	60	DEUG Paris VI

Évaluation et travaux pratiques en chimie *

Bernard Montfort

La première partie de la conférence d'introduction aux 6^e JIREC, présentée par Maurice Chastrette (L'Actualité Chimique, 1990, 4, p. 181-185), a permis de développer la notion d'évaluation et d'en donner sa signification actuelle dans toute sa généralité.

Cette deuxième partie va permettre de cerner ce que recouvre l'ensemble chimie et travaux pratiques. Les différents domaines pris en compte par l'activité de l'apprenant seront mis en évidence ainsi que les principales difficultés qui peuvent surgir au cours de son évaluation. Pour terminer, un exemple d'essai de notation multiface sera donné.

I. Quelques généralités

Si l'on se réfère à ses principales définitions [1], le mot "chimie" représente la science de la matière, l'étude de sa composition, de sa structure et de ses modifications. La notion de travaux pratiques (TP) est plus difficile à appréhender. Ils représentent des séquences particulières de l'enseignement des sciences expérimentales. En effet, dans ces disciplines, pour des raisons budgétaires, une séparation entre théorie et expérience est rendue inévitable. Support ou application de la théorie, l'expérience est liée au domaine matériel. L'apprenant agit, participe, s'implique physiquement en dépassant le cadre de la communication écrite ou orale.

Que ce soit par l'utilisation de matériels spécifiques ou l'observation du milieu naturel, les travaux pratiques ne s'adressent par séance qu'à un nombre limité d'élèves. Cette dénomination a été étendue abusivement à des travaux en groupe restreint ; par exemple, en mathématiques, ils se limitent parfois simplement à des séances de résolution d'exercices théoriques.

Ainsi, les TP de chimie représentent un moment de l'apprentissage où l'apprenant est en contact physique avec la matière, pour l'analyser, la transformer ou étudier ses propriétés : il agit sur la matière.

La présentation de quelques diapositives illustre la grande diversité des conditions rencontrées et met en évidence les caractéristiques suivantes :

- grande variété des objectifs,
- présence de dangers,
- limitation de l'apprentissage,
- manipulation personnelle ou en groupe.

1) Grande variété des objectifs

Les objectifs visés au cours des TP de chimie ont déjà fait l'objet de nombreuses publications [2] et ne seront pas repris. Des orientations ou des conceptions différentes des séquences de TP peuvent être relevées selon les formations envisagées. Celles-ci peuvent être classées en :

- formation du citoyen (école primaire, collège, lycée),
- formation d'enseignants (CAPES, agrégation),
- formation professionnelle (bac F6, BTS, DUT, maîtrises, écoles d'ingénieurs, DEA).

2) Présence de dangers

Les expériences proposées nécessitent l'emploi de produits pouvant présenter des risques : inflammation, explosion, brûlure, corrosion, intoxication. Le manipulateur ne doit pas seulement se protéger individuellement, mais aussi prendre en compte la présence des autres. Le groupe de TP dépasse la simple juxtaposition de postes de manipulation pour atteindre la notion de responsabilité collective (respect d'autrui, respect de l'environnement).

3) Limitation de l'apprentissage

L'utilisation de matériels spécifiques onéreux et l'emploi de produits dangereux rendent nécessaire la localisation des divers essais et expériences dans des salles spécialisées habituellement nommées laboratoires. Pilote, atelier, demi-grand sont utilisés dans des cas bien précis. L'apprentissage s'effectue obligatoire-

ment dans le cadre d'un établissement spécifique et pendant des séquences bien définies.

L'étudiant n'a que rarement la possibilité de refaire physiquement, autant de fois que cela lui semble nécessaire, les manipulations proposées. Si les notions théoriques peuvent aisément être reprises à la maison, au rythme de chacun, les acquisitions liées aux TP doivent être assimilées pour tous, dans les temps qui leur sont administrativement impartis. Ces durées sont-elles suffisantes ? Prennent-elles en compte les différences d'habileté des apprenants ? Donnent-elles suffisamment de place à la répétition pour réussir un apprentissage ?

4) Manipulations personnelles, en binômes, trinômes,...

Très souvent, pour des raisons budgétaires, les manipulations demandées ne s'effectuent pas individuellement mais en petits groupes de deux ou trois, rarement plus. L'implication de chacun est alors très variable et ne dépend pas seulement du travail à effectuer, mais aussi de l'état moral du binôme. On peut se demander si, à la fin d'une séance, chacun est capable de refaire ce qui a été fait par le groupe.

Ces conditions d'enseignement permettent-elles à l'apprenant de s'appropriier l'ensemble proposé ? Les manipulations sont-elles réfléchies pour éviter une optimisation maximale des tâches allant parfois jusqu'à une véritable sclérose de l'apprentissage ? Par exemple, au cours d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse, chaque étudiant a-t-il injecté l'échantillon et interprété le chromatogramme correspondant ou toutes les injections ont-elles été faites par un étudiant et les interprétations par un autre ?

Après avoir dégagé ces quelques caractéristiques des travaux pratiques de chimie, voyons comment l'apprenant peut s'impliquer et dans quelles directions il est amené à agir.

II. Les différents domaines de l'activité pratique

Si le cours est synonyme de transmission de connaissances théoriques, l'activité pratique se rapporte à l'*action* et ce mot n'est pas trop fort pour définir la conduite de l'élève ou de l'étudiant pendant les travaux pratiques. Ils représentent un moment de l'apprentissage qui met en œuvre des verbes tels que "faire", "agir", "réaliser", ... et, pour souligner cette nécessité, nous privilégions le mot "action" dans la suite de cet exposé.

Faisant intervenir tous les sens, prenant en compte à la fois l'espace et la durée, les travaux pratiques ne se limitent pas étroitement à une discipline, mais obligent les participants, étudiants comme enseignants, à s'impliquer dans plusieurs domaines, à développer différents types d'actions qu'il est possible de regrouper dans les trois ensembles suivants :

- action technique,
- action sociale,
- action informative.

1) L'action technique

Elle qualifie l'activité de l'apprenant en rapport direct avec la discipline, ici la chimie. Le mot "technique" transmet toute la force de sa racine grecque "tekhné" qui rassemble l'art et le métier [3]. Le sens "d'application de la connaissance théorique au domaine de la production" est dépassé pour exprimer ici un

va-et-vient permanent entre théorie et pratique, caractéristique des sciences expérimentales.

L'activité pratique du chimiste ne se développe pas dans le seul domaine matériel mais représente une véritable symbiose entre connaissance théorique et psychomotricité. Des gestes précis ou des tâches apparemment sans importance font partie d'une démarche rigoureuse qui n'est pas toujours explicitée. Par exemple, en chimie analytique, le débutant ne perçoit pas aisément les raisons de la différence entre une dilution anodine et le soin extrême apporté à l'ajustement de volume en fiole jaugée. En synthèse, l'utilité de la succession des lavages et des différentes décantations au cours d'extractions ne lui est pas non plus, a priori, évidente. C'est peut-être un tel ensemble d'opérations, véritable enchaînement magique pour le profane, qui a fait dire [4] : "Un chimiste doit avoir les mains pensantes".

Cette activité technique, moment pendant lequel le chimiste agit sur la matière, se traduit par une succession de tâches qui aboutissent en fin de séance à une production pouvant être qualifiée de finale, par exemple : un ensemble de données ou d'observations, un produit en synthèse, des valeurs chiffrées en analyse.

Ce sont ces productions finales, interprétées ou non, qui sont souvent l'objet de l'évaluation en TP de chimie.

2) L'action sociale

Tout apprentissage en milieu éducatif ou tout travail en milieu professionnel met en relation un individu avec d'autres et les travaux pratiques n'échappent pas à cette réalité. Dans certaines formations l'aspect humain, très important, se trouve intégré dans l'enseignement. A titre d'exemple, il est possible de citer les formations liées au commerce, à l'accueil ou aux soins médicaux. En travaux pratiques, cet aspect ne doit pas être sous-estimé ; loin d'être inexistant, il est la conséquence du comportement conscient ou non de tous les partenaires de l'acte éducatif. Si l'on essaie de recenser les diverses voies de l'activité dans le domaine social, il est possible de citer les principaux niveaux suivants :

Niveau hiérarchique

Quelle que puisse être l'excellence de la relation enseignant/enseignant, celle-ci s'apparente toujours, même pour une faible part, à une relation de type hiérarchique. Néanmoins, les TP sont un lieu d'échange privilégié entre enseignant et étudiants, un lieu où la discussion est rendue possible par le nombre restreint des intervenants et par le support commun de travail qu'est la manipulation proposée.

Niveau de groupe restreint

Ensemble des interactions au sein du binôme, trinôme ou avec les voisins immédiats dans le cas de travail individuel. Ces interactions sont très intenses, négatives ou positives. Elles sont une composante du "moral" du groupe, élément de la réussite de l'apprentissage.

Niveau du groupe de TP

Unité administrative d'enseignement pratique, le groupe de TP possède sa dynamique propre et le degré d'interaction entre ses membres peut être pratiquement nul (dans les groupes nombreux en premier cycle universitaire) ou relativement élevé dans les formations à faible effectif (enseignement professionnalisé).

Niveau de l'environnement

Peut-être plus que quiconque, le chimiste doit prendre en compte l'impact de son activité scientifique sur le milieu extérieur et il est bon de profiter des TP pour sensibiliser l'élève ou

l'étudiant à mener une réflexion dans ce sens. Elle peut se concrétiser en évitant les rejets de substances nocives ou polluantes. Une collecte sélective des déchets chimiques peut être mise en place dans les laboratoires.

Après avoir pris en compte les principaux niveaux de l'action sociale en TP, voyons les principaux domaines où elle peut se développer.

Le domaine affectif

L'apprentissage sera d'autant meilleur s'il se développe dans un milieu où toute animosité et toute antipathie sont exclues, où les gens aiment à travailler ensemble dans une ambiance agréable, détendue et motivante [5]. Ces conditions sont quasiment utopiques tant les sources de tension sont multiples : rôle administratif de l'enseignant, absence de motivation, manque de crédits, de matériel, de place, compétition entre élèves, antipathies, ...

Ce domaine affectif est selon Jerry Pocztar [6] "moins maîtrisé ou concerné par les maîtres, moins étudié par les théories de l'apprentissage". Il a donné lieu à diverses taxonomies dont la plus connue est celle de Krathwohl [7]. Le rôle du moral sur la performance du groupe est abordé par Anzieu [5].

Le domaine organisationnel

Il s'agit de l'ensemble des actions ou des comportements qui favorisent ou entravent le bon fonctionnement, la bonne organisation des séances de TP. Ce domaine, dans son ensemble, ne semble pas avoir fait l'objet d'études exhaustives mais chaque enseignant, ayant en charge des travaux pratiques, en connaît l'importance et parfois le caractère fastidieux. Les champs d'action suivants peuvent être pris en compte :

- sécurité,
- économie,
- organisation et méthode,
- bonnes pratiques de laboratoire.

3) L'action informative

Véritable charnière entre le domaine technique et le domaine social, le domaine informatif pourrait s'intégrer à chacun d'entre eux, mais il est plus simple de faire une catégorie supplémentaire. En travaux pratiques, le chimiste agit à la fois comme utilisateur et comme producteur d'informations.

Utilisateur d'informations

Pour effectuer les travaux qui lui sont demandés, l'apprenant obtient toutes les informations qui lui sont nécessaires par l'intermédiaire de textes écrits ou de cours préliminaires. Il doit au préalable les analyser et les intégrer à ses connaissances antérieures.

Dans le cas de manipulations guidées, ces textes initiaux sont proposés par les enseignants responsables comme de véritables instruments permettant un déroulement satisfaisant des séances de TP. Leur obtention ne fait pas généralement l'objet d'une démarche particulière et habituer les élèves à trouver des documents s'avère très intéressant (mais en avons-nous les moyens ?).

En revanche, dans les travaux sur projet, la recherche d'informations fait alors partie intégrante de l'activité de l'apprenant qui doit souvent investir un temps important dans une recherche bibliographique.

Producteur d'informations

Très souvent, en plus de la manipulation à effectuer, il est

demandé de fournir un compte rendu. Il s'agit d'une production spécifique des travaux pratiques qui ne correspond pas aux documents requis en milieu professionnel. Il ne s'assimile pas d'avantage à une feuille de marche, au cahier journalier ou à un rapport. Il joue un double rôle :

- Instrument d'apprentissage, il permet à l'étudiant de faire un retour sur le travail effectué.
- Instrument d'évaluation, il témoigne d'une activité expérimentale et montre l'aptitude de l'apprenant à intégrer celle-ci dans un ensemble de connaissances théoriques.

Les principaux buts, explicités ou non, assignés au compte rendu sont les suivants :

- obtention d'une trace écrite correspondant à une activité psychomotrice effectuée sous forme de manipulations,
- justification d'hypothèses de travail, d'interprétations des phénomènes observés, de conclusions, ...
- "preuve" de la bonne compréhension (assimilation théorique) de la tâche demandée,

Au cours de sa rédaction, l'apprenant rencontre des difficultés variées qui ne sont pas toujours perçues par les enseignants, par exemple : la durée, la méconnaissance d'un vocabulaire spécifique, des prérequis non assimilés, une préparation insuffisante à la réalisation du compte rendu lui-même, ...

Après avoir présenté un panorama le plus vaste possible de l'activité du chimiste en travaux pratiques, nous pouvons nous demander comment l'évaluer. La diversité des actions à effectuer et la variété des domaines où elles se situent permettent de proposer la réponse suivante :

Pour être satisfaisante, l'évaluation devrait prendre en compte l'ensemble de l'activité pratique de chaque apprenant.

Cette situation idéale est utopique, rarement réalisable tant par l'importance du travail qu'elle exige de l'évaluateur que par l'inexistence ou l'insuffisance des instruments de mesure proposés actuellement pour certains domaines.

III. Situation, perception et implication de l'évaluation en TP de chimie

Les diverses tâches incombant à l'enseignant responsable de TP sont complexes ; on peut citer :

- la conception et la mise en œuvre des manipulations,
- l'approvisionnement en produits et la maintenance du matériel,
- le déroulement des séances,
- l'évaluation du travail de l'étudiant et celle de l'enseignement.

Cet ensemble, très lourd à assurer, n'est pas à mon avis comptabilisé à sa juste valeur dans le décompte des services. Par exemple, pour l'Education nationale française, dans l'enseignement supérieur, une heure de TP correspond à 0,66 heure de TD et 0,44 heure de cours magistral [8]. Cette différence était peut-être justifiée par l'aide qu'apportait un personnel technique compétent et la présence de nombreux moniteurs. Actuellement, elle me paraît injuste et devrait être réduite ; elle me semble être une des causes non exprimées du désintérêt d'enseignants-chercheurs pour les travaux pratiques.

Dans un tel contexte, les procédures d'évaluation se réduisent parfois à la nécessité administrative de notation et deviennent vite une tâche parmi d'autres, surtout dans le cas de cohortes d'étudiants particulièrement nombreuses, en premier cycle par exemple. L'évaluation des séquences d'enseignement expérimental est encore peu pratiquée et ne sera pas abordée dans

cette communication ; il est possible de se reporter à l'étude bibliographique de A. Dumon [9].

Si l'évaluation de la performance de l'étudiant dans le domaine cognitif fait l'objet de nombreuses études, il n'en est pas de même pour les travaux pratiques de chimie et l'article de Frazer [10] reste d'actualité par sa généralité. Toutes les procédures que nous avons rencontrées prennent leur origine dans deux sources potentielles d'obtention d'informations : l'observation de l'activité de l'apprenant et les productions finales.

Les interviews d'étudiants ne me semblent pas justifier une catégorie supplémentaire. En début de séance, elles contrôlent souvent des prérequis et les intentions vis-à-vis de la manipulation. En fin de séance, elles s'apparentent à un compte rendu oral, "à chaud". Pendant la séance, elles font partie des échanges verbaux enseignant/apprenant et peuvent se dérouler sur un mode de discussion, une des tâches de l'enseignant assurant des TP.

1) Evaluation spontanée : observation et impression

L'enseignant assurant le déroulement d'une séance de TP est habituellement présent dans le laboratoire et voit agir les manipulateurs. A condition d'être en présence des mêmes étudiants pendant un nombre suffisant de séances, peu à peu, à son insu, il se forge une opinion sur chacun d'entre eux. Il s'agit d'évaluation spontanée, implicite.

Dans ce cas, l'appréciation (jugement de valeur) portée sur le travail de l'étudiant ne s'explique que par son énoncé, sa formulation sans que les critères qui conduisent à cet avis ne soient exprimés [11]. Dans ces conditions, on ne peut nier que tout enseignant apprécie, évalue l'activité de l'apprenant. Il s'agit d'une véritable impression dans la mesure où elle n'est pas le résultat d'une observation voulue mais une suite de perceptions inconscientes, inséparables d'une activité commune.

2) Evaluation à partir de productions finales

La plupart des manipulations proposées en TP de chimie aboutissent à un produit achevé qui est rendu en fin de séance ou ultérieurement. Il peut être qualifié de production finale et se matérialise sous différentes formes :

- des substances chimiques en synthèse,
- des résultats numériques ou qualitatifs en analyse,
- un compte rendu accompagnant souvent les deux productions précédentes ou étant parfois le seul lien avec le travail demandé dans le cas d'études expérimentales.

Pour l'évaluateur, ces productions ont l'avantage d'être des éléments n'évoluant plus (à la stabilité près des produits chimiques bien entendu) et leur analyse, en tant que support d'évaluation, peut être différée ou reprise si nécessaire. Leur principal inconvénient est marqué par une absence de représentativité. Dans quelle mesure sont-elles des images caractéristiques de l'activité de l'apprenant ? De chaque apprenant dans le cas de binômes ou de trinômes ?

En synthèse, l'évaluateur a-t-il la possibilité de mettre en œuvre des méthodes d'estimation de la présence d'impuretés provenant d'erreurs effectuées en cours de manipulation ? Bien souvent, le nombre important des échantillons à vérifier ne permet qu'une mesure de point de fusion ou d'indice de réfraction sans aller jusqu'à une analyse chromatographique ou spectroscopique nécessaire.

En chimie analytique, un mauvais résultat peut provenir d'une erreur de raisonnement ou de calcul, il est alors facilement décelable à travers un compte rendu suffisamment complet. En revanche, il peut aussi provenir d'une erreur de manipulation et, dans ce cas, l'évaluateur ne peut faire qu'un constat de travail

incorrect, généralement sans être en mesure de montrer sa provenance.

Ce problème de l'absence de corrélation entre le résultat donné et le travail expérimental se trouve bien illustré dans "l'extraction d'un métal à partir d'un minerai pauvre", étude critique où les auteurs mentionnent dans leur conclusion que "la manipulation, telle qu'elle est décrite ici, pose un problème majeur pour l'évaluation des étudiants, le résultat obtenu ne pouvant en aucun cas être un critère d'évaluation de la manière dont a été conduite la manipulation" [12].

Le compte rendu, très utilisé dans l'évaluation des TP, sert parfois à compenser le manque de signification des autres productions finales et permet de localiser des erreurs manipulatoires. Employé seul, il pose des problèmes de représentativité et de fiabilité. En effet, l'activité qui transparait à travers le texte du compte rendu ne traduit pas toujours l'activité réelle de l'étudiant. Les causes de cette déformation sont multiples et ne seront pas explicitées ici.

3) L'évaluation à partir de l'observation directe : emploi de grilles

L'observation du comportement de l'étudiant permet de porter un autre regard sur l'évaluation de son activité en TP. A condition que l'observateur soit une personne compétente, ou le manipulateur lui-même dans le cas d'auto-évaluation, toutes les tâches élémentaires conduisant à la réalisation d'une manipulation donnée pourront être vues, analysées et consignées éventuellement par écrit pour servir de témoignage. La correction, retour nécessaire vers l'apprenant, s'effectue par discussion ou par écrit. Ce mode d'évaluation est très utilisé dans les domaines où l'activité psychomotrice est prépondérante comme le sport, la musique, la danse... Après avoir regardé la prestation fournie par l'exécutant, l'expert (entraîneur, moniteur, professeur, maître) critique en indiquant les erreurs et les améliorations possibles.

Souvent les points faisant l'objet d'une attention particulière sont regroupés dans un ensemble écrit appelé : grille d'observation. Quelques articles soulignent leur utilisation en TP de chimie [13]. Depuis plusieurs années, nous avons essayé de les appliquer aux différents domaines de l'enseignement pratique et il est possible de présenter les remarques suivantes :

a) Présence de deux situations d'observation

Elles sont liées à la nature temporelle de la tâche à observer. Est-elle en évolution continue ou peut-elle subir un arrêt permettant de prendre le temps d'observer ? Il est alors possible de parler de situation évolutive et de situation figée.

Situation évolutive

C'est le cas le plus fréquent. L'apprenant manipule à la paillassette et un observateur regarde en évitant de perturber, de modifier le déroulement des diverses tâches. En fin de séquence, l'observateur doit être capable de rapporter fidèlement l'intégralité de ce qui a été effectué. Le retour vers l'apprenant peut être immédiat ou différé. Nous avons expérimenté une situation d'observation totale en synthèse organique relativement complexe et pouvons avancer qu'un observateur compétent, disposant d'une grille d'observation préétablie, ne peut suivre simultanément, sans perte d'informations, que deux postes de travail à la fois. Cette restriction est une limite considérable à l'observation critique du comportement de l'étudiant dans les conditions actuelles où un enseignant en TP encadre de 8 à 35 étudiants [14].

Situation figée

C'est le cas d'une manipulation pouvant être volontairement et

temporairement interrompue pour faire place à une séquence d'observation. Par exemple, l'arrêt du déroulement d'une synthèse lorsque le montage vient d'être terminé. Quelques minutes suffisent pour le vérifier, mettre en évidence d'éventuelles erreurs et la manipulation peut reprendre. Un autre exemple est donné par l'arrêt d'une séquence expérimentale pour apprécier l'état de propreté et d'ordre d'une paillasse. Cette forme d'évaluation par blocage de l'activité correspond à une véritable photographie du travail de l'apprenant à un instant précis. Mais toutes les activités proposées sont loin de pouvoir se prêter à cet arrêt artificiel et il est nécessaire de recourir à l'observation en situation évolutive.

b) Présence d'indicateurs pertinents

Lors de l'élaboration d'une grille d'observation, indépendamment d'une phase de préparation où le maximum d'informations possibles est collecté sous la forme d'observables potentiels, seules les observations qualifiées d'utiles ou de significatives sont prises en compte et conservées. Elles peuvent être nommées indicateurs. Pour obtenir un maximum d'efficacité dans l'application de la grille, ceux-ci doivent être pertinents et le moins nombreux possibles. Un exemple de grille d'observation d'un montage à distiller est donné ci-après (tableau 1).

TABLEAU 1.

GRILLE D'ÉVALUATION D'UN MONTAGE DE DISTILLATION			
Groupe	Poste	Date	
Nom	Prénom		
Entourez les réponses choisies			
"?" signifie : je ne sais pas			
1 - Est-il complet ?	Oui	Non	?
2 - Est-il stable ?	Oui	Non	?
3 - Son plan est-il parallèle à celui des statifs ?	Oui	Non	?
4 - Les pinces sont-elles placées correctement ?	Oui	Non	?
5 - Les pinces sont-elles serrées correctement ?	Oui	Non	?
5 A - Les pinces sont-elles utilisées correctement ?	Oui	Non	?
5 B - Les noix sont-elles serrées correctement ?	Oui	Non	?
6 - Le bec Bunsen est-il branché correctement ?	Oui	Non	?
7 - L'alimentation du réfrigérant se fait-elle par le bas ?	Oui	Non	?
8 - L'eau circule-t-elle dans le réfrigérant ?	Oui	Non	?
8 A - Le réfrigérant est-il "tourné" correctement ?	Oui	Non	?
9 - Les rodages sont-ils bien assemblés ?	Oui	Non	?
10 - Les rodages sont-ils graissés correctement ?	Oui	Non	?
11 - Les pinces à rodage sont-elles correctement placées ?	Oui	Non	?
12 - Les pinces à rodage sont-elles dans le bon sens ?	Oui	Non	?
13 - Les thermomètres sont-ils bien positionnés ?	Oui	Non	?
13 A - Les thermomètres sont-ils serrés correctement	Oui	Non	?
14 - Le bouilleur contient-il quelques grains de pierre ponce ?	Oui	Non	?
15 - La quantité de liquide contenue dans la gaine thermométrique est-elle correcte ?	Oui	Non	?
19 - Les tuyaux sont-ils bien fixés sur le réfrigérant ?	Oui	Non	?
22 - La quantité de liquide dans le bouilleur est-elle correcte ?	Oui	Non	?
TOTAL

Il a été appliqué au département chimie de l'IUT de Besançon à partir de 1987.

Quelques diapositives montrent que la limite entre le "oui" et le "non" n'est pas toujours simple à déterminer : par exemple pour les indicateurs n° 13 et 15.

c) Nécessité d'un référentiel rigoureux

Afin d'éviter toute interprétation erronée des indicateurs, leur définition doit être la moins ambiguë possible et ne pas donner lieu à plusieurs interprétations. Un texte écrit sert de référence dans de nombreux cas, sa rédaction se heurte parfois à l'imperfection du langage pour décrire avec précision des actions très concrètes.

d) Implication de l'enseignant

La présence régulière d'observateurs extérieurs serait souhaitable, mais elle se limite presque toujours à des situations expérimentales d'enseignement. Dans la pratique journalière, l'observation incombe inévitablement à l'enseignant assurant les séances de TP et peut apparaître alors comme une contrainte ou un obstacle à leur bon déroulement. En effet, celui-ci doit s'astreindre à observer à des instants précis des tâches bien définies. Quoiqu'il en soit, l'absence de TP n'est pas sans savoir que les sollicitations des étudiants sont fréquentes et que les problèmes arrivent souvent à l'imprévu. Ne pouvant interrompre la procédure d'observation, il doit les mettre en attente au risque d'accentuer les difficultés.

A titre d'exemple, l'application de la grille d'observation décrite précédemment demande environ 40 minutes pour un groupe de 12 étudiants manipulant individuellement en phase (environ 2 à 3 minutes par montage). Une attente inévitable pour certains se traduit par une perte de temps et globalement la durée de la manipulation s'en trouve augmentée de 20 à 30 minutes environ.

Nous avons utilisé des grilles d'observation dans :

- l'acquisition d'une discipline de travail en laboratoire,
- la construction d'un montage à distiller,
- le prélèvement de produits dangereux,
- la rédaction d'un compte rendu (cahier de laboratoire).

Les domaines d'activité et les situations d'application étant suffisamment variées et généralisables, ces exemples feront prochainement l'objet de publications écrites [15].

IV. Un exemple d'évaluation multiface

Elle est utilisée depuis plusieurs années dans le cadre de TP de synthèse organique en première année du département "chimie" de l'IUT de Besançon [16]. L'enseignement proposé comporte environ 90 heures de TP réparties en 18 séances de 5 heures.

Ils s'adressent à une promotion de 75 étudiants, les groupes sont au maximum de 14 et le travail est individuel. Chacun dispose d'un matériel de base d'environ 130 pièces (80 pièces de verrerie de laboratoire) qui est complété pour certaines manipulations. Des cours magistraux (20 heures) permettent de s'adresser à l'ensemble de la promotion pour présenter des notions nouvelles, préparer le travail expérimental ou faire un retour sur ce qui a été effectué sous la forme de corrections, de généralisations ou de conclusions. Des travaux dirigés (4 séances de 1,5 heure) sont nécessaires pour aborder les problèmes de sécurité au laboratoire, le traitement du mélange réactionnel et l'application des différentes nomenclatures.

Cet ensemble est en principe assuré par deux services d'enseignants et un quart de poste d'agent technique.

L'effectif maximal de la seconde année étant voisin de l'effectif actuel de la première, cette dernière ne fait pas l'objet d'une sélection sous forme de concours et chaque étudiant admis est a priori apte à assimiler l'enseignement technologique proposé. Les échecs en première année (réorientations obligatoires) sont inférieurs à 15 % et concernent surtout les élèves :

- ne possédant pas les connaissances théoriques élémentaires nécessaires,
- rencontrant des difficultés importantes d'adaptation,
- ayant choisi une orientation ne correspondant pas à leurs souhaits et parfois peu motivés.

Dans ce dernier cas, les TP ont une fonction non négligeable à jouer. Indépendamment de leur rôle irremplaçable dans la formation du technicien, ils devraient donner une image la plus représentative possible des tâches requises à ce niveau dans les divers secteurs de la chimie. Ils éviteraient ainsi un engagement vers une voie qui risque d'être abandonnée ou mal vécue. C'est dans cet esprit que nous avons intégré certains paramètres du métier de technicien chimiste en synthèse. Leur ensemble ne sera pas développé pendant cette conférence et on peut se reporter à différents articles que nous avons publiés [16, 17, 18]. Néanmoins, nous en donnerons quelques grandes lignes en insistant sur les modes d'évaluation et surtout de notation.

Deux modules composent l'année scolaire :

- Un module d'apprentissage (8 à 11 séances) permet à l'étudiant de se familiariser avec les techniques élémentaires de la synthèse organique expérimentale. L'ouvrage de Chavanne et coll. [19] est utilisé comme document de référence. Tous les étudiants manipulent en phase et l'évaluation est surtout formative.
- Un module d'application de 7 séances, composé de manipulations tournantes dédoublées, regroupe des synthèses utilisant les notions vues précédemment.

Un module d'intégration a été testé sous la forme de "miniprojets" à la fin de l'année scolaire 1987/1988. Entraînant une intense activité qui a donné lieu à trois incidents, heureusement sans gravité, nous avons repoussé son intégration régulière dans notre cycle d'enseignement.

Administrativement, l'apprentissage en IUT doit donner lieu à une appréciation chiffrée qualifiant la performance annuelle de l'étudiant. La moyenne est requise pour passer en seconde année. Les travaux pratiques ne dérogeant pas à cette règle, l'activité de l'étudiant dans chaque discipline doit se traduire en fin d'année par une note sur 20 points. La répartition ci-dessous illustre la prise en compte des différents domaines de l'activité de l'étudiant dans la proposition d'une note finale (tableau 2).

TABLEAU 2.

ACTIVITES	Pourcentages dans la note finale	notes maximales total 400 pts
Technique	50	200 pts
Chimie	45	180 (9 × 20 pts)
Matériel	5	20 (1 × 20 pts)
Informative	25	100 pts
Emission	10	40 (2 × 20 pts)
Recherche	15	60 (2 × 30 pts)
Sociale	25	100 pts
Organisationnel	20	80 (16 × 5 pts)
Affectif	5	20 (2 × 10 pts)

Le domaine technique

L'acquisition des connaissances liées à la synthèse organique expérimentale fait l'objet en fin d'année d'un contrôle écrit. Ne mettant pas concrètement en jeu de "la matière", la note obtenue ne nous semble pas significative d'activité pratique, aussi est-elle incluse dans la moyenne de chimie organique théorique.

L'évaluation de ce domaine s'effectue surtout sur des productions finales. Les produits rendus sont analysés, un barème per-

met leur intégration dans l'échelle des notes. La définition des barèmes étant liée à des choix pédagogiques, nous privilégions la pureté des produits fabriqués. Sur l'ensemble des manipulations proposées, seules les 9 dernières donnent lieu à notation (45 % de l'évaluation finale).

L'emploi de grilles d'observation en évaluation sommative nous semble très difficile à mettre en œuvre en toute impartialité et nous les utilisons toujours avec beaucoup de précautions dans les conditions d'application.

Pour des raisons pédagogiques et économiques, nous avons inclus la "casse de la verrerie de laboratoire" dans notre évaluation finale ; elle traduit un manque d'habileté permanent ou accidentel. La verrerie de chaque poste étant numérotée, lorsqu'une pièce est cassée, l'étudiant remplit un bon de casse pour obtenir son remplacement. En fin d'année, un barème fait correspondre l'ensemble des bons remplis par chaque étudiant, à une note sur 20 points.

Le domaine informatif

a) Emission d'informations. Nous apprenons et demandons à chaque étudiant de tenir un cahier de laboratoire selon les habitudes requises dans le milieu professionnel [20]. Deux notes sur 20 points nous permettent d'introduire sa rédaction dans l'évaluation finale. Elles prennent en compte la tenue du cahier, la présence des informations souhaitées et la structure des comptes rendus. Les erreurs d'interprétation de phénomènes ne donnent généralement pas lieu à des pénalités mais doivent être corrigées.

Cet ensemble est la partie la plus fastidieuse de notre tâche d'évaluation, elle nécessite la lecture de 75 comptes rendus par séance. Une correction régulière serait souhaitable, nous n'avons jamais pu l'effectuer au fur et à mesure de leur déroulement. Le nombre de 75-80 cahiers nous semble une limite à ne pas dépasser pour ce type d'activité.

b) Recherche d'informations. Dans le cadre de l'enseignement court des départements chimie de l'IUT, une initiation à l'information scientifique et technique s'avère indispensable et deux buts sont visés :

- Montrer l'existence de la littérature chimique par un contact direct et physique avec le document.
- Habituer l'étudiant à chercher des informations et à utiliser les principales ressources des centres documentaires et par là développer son autonomie.

Cette démarche a fait l'objet d'articles [17] que nous ne reprendrons pas. Depuis leurs publications, l'augmentation du nombre des étudiants nous a contraint à modifier certains exercices.

Le domaine social

a) Domaine organisationnel [16, 18]. Ce domaine est défini en début d'année scolaire et montre ce qu'un travail collectif en laboratoire (professionnel ou d'enseignement) impose à l'individu comme contraintes pour s'effectuer avec un maximum d'efficacité.

Une liste d'environ 80 actions à faire ou à ne pas faire est explicitée ; pour l'enseignant, elle se traduit par une grille d'observation appliquée en situation évolutive pendant la séance de TP et en situation figée en fin de manipulation. Chaque séance, sauf les deux premières, est notée sur 5 points à l'aide d'un barème pré-défini, connu de tous. Trois obstacles apparaissent :

- L'élimination difficile de l'affectif présent dans la relation enseignant/apprenant. Cette affectivité étant prise en compte par ailleurs, la tentation est moins grande de :
 - fermer les yeux en présence d'un(e) étudiant(e) sympathique,
 - les ouvrir trop vite en présence d'étudiant(e) antipathique.

• La reconnaissance de cet apprentissage comme faisant partie du "bagage professionnel" à acquérir. De nombreuses discussions avec des anciens élèves travaillant en synthèse organique nous ont incité à poursuivre cet enseignement.

• L'importance de la tâche pour l'enseignant. Elle se traduit par de la vigilance en cours de séance (non pas une surveillance systématique) et par une vérification des postes de travail en fin de séance (de 0,5 à 1 heure).

b) Domaine affectif. Ne pas prendre en compte l'affectivité au cours d'un enseignement serait parfaitement illusoire. Nous profitons de l'introduction d'une "note de comportement" dans la moyenne finale pour aborder ce problème en travaux pratiques. Il nous semble important de souligner que le fonctionnement du groupe dépend de l'attitude de tous et que des efforts peuvent être faits par l'enseignant comme par les étudiants. Cette note permet également de réduire l'incidence subjective dans l'application de notre grille d'observation du domaine organisationnel (voir ci-dessus).

A la fin de chaque module, l'enseignant donne son impression pour chaque apprenant en utilisant une échelle de 0 à 10. La somme des valeurs donne une note sur 20 points soit 5 % de l'évaluation finale. Habituellement les notes se situent entre 14 et 18/20. Portées à la connaissance des étudiants, si ceux-ci le souhaitent, l'enseignant se doit d'expliquer les raisons de son choix. Cette démarche parfois délicate et difficile fait partie des conditions d'application du système d'évaluation.

Quelques remarques

En continuant d'inclure le domaine social dans notre enseignement pratique et de prendre en compte l'ensemble de l'activité de l'apprenant, nous cherchons à montrer quelles sont les implications, les contraintes et les difficultés qui apparaissent non seulement dans une situation expérimentale et temporaire de recherche en didactique mais dans le cas d'une situation réelle de travaux pratiques. Deux questions nous sont souvent posées.

La première est relative à l'acceptation du domaine social par les étudiants. Comment peut-on arriver à un consensus ? La

réponse est simple, jusqu'à présent nous n'avons rencontré aucune difficulté à proposer cet ensemble comme contrat pédagogique en début d'année et, à notre connaissance, il n'a jamais fait l'objet de critiques au niveau de notre conseil de département (le conseil de département est une instance administrative paritaire élue dans chaque département d'IUT. Il se réunit impérativement une fois par trimestre et aborde tous les problèmes qui peuvent se poser dans le fonctionnement propre du département). Il nous semble important de souligner que l'évaluation du domaine organisationnel ne peut être entreprise systématiquement sans être vouée à l'échec, que si tous les enseignants qui l'assurent sont intimement convaincus de sa nécessité, donc très motivés.

La seconde nous interroge sur l'importance de la tâche pour l'enseignant. Au-delà de 50 étudiants, elle peut apparaître considérable et très fastidieuse. L'emploi de tableurs électroniques sur microordinateurs nous permet d'assurer sans difficulté la gestion des données et leur transformation en notes. A titre d'exemple, avec une moyenne de 50 notes par étudiant, une promotion de 75 élèves entraîne la saisie et le traitement de 3 500 notes, ce qui représente une durée annuelle de 8 à 12 heures. Aux corrections habituelles des comptes rendus et des produits s'ajoutent la vérification rapide des postes de travail entre les diverses séances de TP et l'analyse des grilles d'observation en évaluation formative pendant la séquence d'apprentissage.

V. En guise de conclusion

Conclure cet exposé peut sembler inopportun et sans objet tant les conditions d'enseignement, les finalités poursuivies et les opinions de chacun sur le sujet sont différentes. Le contexte humain et matériel de chaque situation la rend quasiment unique et l'évaluation apparaît un peu comme la quête du Graal. Pour les travaux pratiques un impératif est à rechercher : l'accord entre l'évaluation spontanée (impression) et les produits de l'évaluation explicite. Dans certains cas, cet accord ne peut être obtenu que par une remise en cause complète de la méthode utilisée et l'évaluateur impliqué dans un enseignement pratique ne doit jamais pouvoir se dire que la décision finale n'est pas représentative de ce qui a été effectué par chaque apprenant.

Bibliographie

- [1] (a) *Encyclopedia Universalis*, Corpus 4, p. 745-746, 1985.
(b) P. Robert, *Dictionnaire alphabétique et analogique de la langue française*, 2^e Ed. Le Robert, Paris, Tome II, p. 569, 1985.
[2] (a) E. Roletto, J. Carretto, R. Viovy, Les travaux pratiques de chimie dans l'enseignement secondaire français : Quels buts leur assigner ? *Bulletin du CIFEC*, 1988, N° 3, 27-42.
(b) A. Dumon, Les buts de l'enseignement expérimental de la chimie en premier cycle universitaire, *L'Actualité Chimique*, 1989, N° 1, 28-31.
(c) A. Dumon, F.N.S. Souissi, Un enseignement expérimental de la chimie (en premier cycle universitaire) : pour quoi faire ? *L'Actualité Chimique*, 1986, N° 9, 57-66.
[3] Idem référence 1 b, 1985, Tome IX, p. 192.
[4] P.R.-F.L. Communication personnelle.
[5] D. Anzieu, J.Y. Martin, *La dynamique des groupes restreints*, 7^e édition, P.U.F., Paris, 1982, p. 211-301.
[6] J. Poczar, *La définition des objectifs pédagogiques*, Les éditions E.S.F., Paris, 1982, p. 86.
[7] D.R. Krathwohl, B.S. Bloom, B.B. Masia, *Le domaine affectif*, Taxonomie des objectifs pédagogiques, Les presses de l'université du Québec, Montréal, Tome 2, 1964.
[8] M.E.N., Décret N° 84-431 du 6 juin 1984 relatif au statut des

- enseignants chercheurs de l'enseignement supérieur, *Journal Officiel de la République Française*, 8 juin, 1984, p. 1784.
[9] A. Dumon, Comment évaluer son enseignement expérimental (de la chimie) ? *Pédagogiques*, 1988, 8, N° 1, 117-137.
[10] M.J. Frazer, Evaluation of student performance in the laboratory, paper given at UNESCO International Chemistry Congress, 13-17 février, Perth (Australia), 1978.
[11] J.M. Barbier, L'évaluation en formation, P.U.F., Paris, 1985, p. 32-34.
[12] C. Avinens, B. Mula, B. Liautard, Etude critique d'une manipulation de chimie minérale. Extraction d'un métal à partir d'un minerai pauvre, *Bulletin du CIFEC*, 1988, N° 2, p. 30.
[13] (a) J.P. Denis *et al.*, L'observation des étudiants aux T.P. de physique : évolution de l'instrument d'évaluation, *Pédagogiques*, 1982, 3, fasc. 1, 43-49.
(b) B.W. Singer, R.J. Lock, Assessment of practical skill in A-Level Chemistry, *Education in Chemistry*, mars, 1984, 51-53.
[14] Note sur l'activité pédagogique des universités, MEN, Paris, SAF/2, N° 1536 du 15 novembre, 1984, p. 12, 25 et 26.
[15] Communications préliminaires orales ou par affiches :
(a) B. Montfort, J. Carretto, M. Chastrette, Création d'une grille d'observation. Emploi dans l'évaluation et l'autoévaluation

d'un montage à distiller, *Colloque international "Anthena 89"*, 4-7 septembre 1989, Montpellier,

(b) M. Rebetez, B. Montfort, Emploi d'une balance numérique pour prélever des produits dangereux : exemple d'une démarche permettant d'appliquer des consignes de sécurité, *6^e JIREC*, Montpellier, 11-14 juin 1989,

(c) B. Montfort, H. Kreidie, F. Nabhan, M. Chastrette, Du mode opératoire au cahier de laboratoire, la pratique des étudiants dans le traitement de l'information, *6^e JIREC*, Montpellier, 11-14 juin 1989.

[16] B. Montfort, Enseigner la chimie et former des chimistes, *L'Actualité Chimique*, 1979, N° 9, 31-32.

[17] (a) B. Montfort, Initiation pratique à l'accès à l'information et à l'utilisation des principales sources documentaires en

chimie, *L'Actualité Chimique*, 1985, N° 7, p. 73-79.

(b) B. Montfort, M. Autexier, L'accès aux sources documentaires, une étape nécessaire dans l'apprentissage de l'autonomie, *Cahiers d'études pour la formation des ingénieurs*, 1987, 18, 36-39.

[18] B. Montfort, L'enseignement de la sécurité en travaux pratiques : ses objectifs, ses contraintes, sa réalisation, son évaluation, *L'Actualité Chimique*, 1986, N° 8, 37-42.

[19] M. Chavanne, A. Jullien, G.J. Beaudouin, E. Flamand, Chimie organique expérimentale, Modulo-éditeur, Mont-Royal, Québec et Belin, Paris, 1986.

[20] H.M. Kanare, Writing the laboratory notebook, American Chemical Society, 2nd Ed. Washington, 1986.

INFORMATIONS ET DOCUMENTS DIDACTIQUES POUR LES ENSEIGNEMENTS SUPERIEURS DE CHIMIE EN LANGUE FRANCAISE

UNE PUBLICATION REGROUPEE D'INFORMATIONS ET D'ABRÉGÉS

Le Service "Enseignements Supérieurs-Didactique de la Chimie (SESDiC)
assure la responsabilité de cette publication regroupée.

Secrétariat général : Laboratoire Chimie XIII, Faculté des sciences,
40, av. du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex (France).

Le "Réseau des Enseignements de Chimie en Langue Française" (RECLaF)
assure la responsabilité de la diffusion directe.

Secrétariat général : Service Chimie générale I, Université Libre de Bruxelles,
50, av. Franklin Roosevelt, 1050 Bruxelles (Belgique).

Cette rubrique placée sous la responsabilité du Service Enseignements Supérieurs-Didactique de la Chimie (SESDiC) est ouverte en accord avec la Société Française de Chimie.

Le Service SESDiC (l'une des structures issues du réseau interuniversitaire ReCoDiC*) y communique sous forme d'abrévés les principales informations à caractère didactique utiles aux enseignements supérieurs de chimie. Notamment, les documents d'intérêt didactique réalisés hors édition commerciale sont signalés.

Une certaine priorité continue d'être donnée aux informations issues des diverses structures dont la création et les activités restent soutenues par la Direction des Enseignements Supérieurs (Ministère de l'Education Nationale), les Services du Premier ministre chargés de la francophonie (Délég. Gén. Langue Fr.), et la Délégation DIST (Ministère de la Recherche et de la Technologie).

En effet, ces soutiens ont considérablement aidé le développement concret d'une "didactique de la chimie" répondant à des besoins de l'enseignement (en langue française) dans les universités, écoles d'ingénieurs, etc.

Maintenant, "Chemical Education" se dit en français : "Didactique de la Chimie".

*ReCoDiC : Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie (Réseau interuniversitaire francophone créé en 1976 - cf. *L'Act. Chim.*, 1976, n° 9, p. 27).

I - Encore plus de synergie

entre chimistes francophones,
entre chimistes d'expressions latines,
entre chimistes européens.

Deux informations récentes

1 - Cette rubrique intitulée "Informations et documents didactiques pour les enseignements supérieurs" est publiée, depuis

1987, dans *L'Actualité Chimique* (cf. ci-dessus accord Soc. Fr. Chim.-SESDiC) et, depuis 1989, à la suite d'un accord semblable avec la Société Royale Chimique de Belgique, paraît dans *Chimie Nouvelle*.

Un nouvel accord de ce type entre l'Ordre des Chimistes du Québec (Président A. Fournier) et le SESDiC (secr. gén. M. Gomel) assurera aussi cette même parution, à partir de décembre 1990, dans la Revue "Chimiste", publiée à Montréal.

Ainsi, dorénavant, une même rubrique didactique pour les chimistes francophones dans 3 revues européennes et nord-américaine.

2 - Le programme de coopération internationale en didactique de la chimie ESCLIOL*, proposé dès 1985-1986 par le service SESDiC à la suite des activités du réseau interuniversitaire ReCoDiC, a commencé à se concrétiser avec la réunion, à l'invitation de la Société Portugaise de Chimie (SPQ) en novembre 1989 à Lisbonne, du 1^{er} Colloque international ESCLIOL - 1989, Portugal (cf. *L'Actualité Chimique*, juillet-août 1989, p. XVIII-XIX ; pour compte rendu provisoire dans l'attente de la publication prochaine des Actes, on peut contacter le secrétariat SESDiC, Lab. Chimie XIII -, 40 avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers Cedex).

La préparation du 2^e Colloque international ESCLIOL (1992, Espagne) vient d'être entreprise au cours d'une réunion tenue à Valladolid le 29 septembre 1990, présidée par le Pr J. Casanova, représentant la Société Royale Chimique Espagnole (RSEQ).

Ce Colloque ESCLIOL II, qui débute le 17 septembre 1992 à Malaga, s'inscrit dans les manifestations scientifiques organisées en Espagne pour commémorer le demi-millénaire de la découverte des Amériques.

Ainsi, les chimistes d'expressions latines disposent maintenant d'un cadre stable, favorable au développement de leur coopération didactique : ESCLIOL*.

* ESCLIOL : Enseignement Supérieur de Chimie dans les Langues Internationales d'Origine Latine.

II - Bilan d'une diffusion internationale de "La documentation en didactique de la chimie"

Au cours de l'année 1989-1990, une "mallette type" comportant 17 ouvrages ou documents d'intérêt didactique pour les enseignements supérieurs de chimie a été constituée à partir de la "documentation didactique de la chimie" disponible auprès du service SESDiC (à la suite des travaux - sans but lucratif - réalisés par les chimistes francophones dans le cadre du réseau ReCoDiC, puis en France dans le cadre du service SESDiC).

En 1989, le service SESDiC a constitué une liste de destinataires susceptibles de constituer en France des "nœuds de réseau" de diffusion de cette information documentaire (bibliothèques scientifiques universitaires, correspondants universitaires du service SESDiC, etc.). Cette liste a été complétée par une liste de responsables de services scientifiques de divers postes diplomatiques français à l'étranger (liste établie avec l'aide du ministère des Affaires étrangères).

Cette même année 1989, le réseau RECLaF a constitué une liste de destinataires chimistes - susceptibles d'assurer, hors de France, dans divers établissements d'enseignement supérieur francophones, une fonction de "nœud de réseau" en vue de la diffusion de cette même information didactique.

Ainsi, conjointement, le service SESDiC et le réseau RECLaF ont pu assurer en 1989-1990, la diffusion de plusieurs centaines de ces mallettes de documentation didactique pour les enseignements supérieurs, dans les pays suivants (ordre alphabétique).

Diffusion hors de France :

- Pays concernés (selon les cas, universités ou services scientifiques de l'Ambassade de France) :

Algérie, Argentine, Belgique, Bénin, Brésil, Burkina-Faso, Burundi, Cameroun, Canada, Chili, Côte d'Ivoire, Egypte, Espagne, Gabon, Grande-Bretagne, Italie, Liban, Maroc, Mexique, Pologne, Portugal, République de Centre Afrique, République Pop. du Congo, Roumanie, Rwanda, Sénégal, Soudan, Suisse, Syrie, Togo, Tunisie, Venezuela, Viet-Nam, Zaïre.

- Institutions internationales : AUPELF-UREF, ACCT, CILF, UICPA.

Diffusion en France :

Universités, Ecoles Normales Supérieures, Ecole Centrale, INSA, etc.

Aix-Marseille, Angers, Antilles-Guyane, Avignon, Besançon, Brest, Cachan, Caen, Chambéry, Clermont-Ferrand, Compiègne, Corse, Créteil, Dijon, Grenoble, Lyon, Montpellier, Mulhouse, Nantes, Nancy, Nice, Orléans, Orsay, Paris VI, Paris XIII, Pau, Quimper, Reims, Rennes, Rouen, Toulon, Toulouse, Tours, Roubaix, Saint-Etienne, Strasbourg.

Cette diffusion a été possible grâce à des soutiens accordés par :

- service du Premier ministre (DGLF)
- ministère des Affaires étrangères (Direction du français)
- ministère de la Recherche et de la Technologie (Délégation DIST).

Si dans une université en France (parmi celles citées), ou dans votre pays (hors de France, parmi ceux cités ici) vous n'avez pas cette documentation, et si vous souhaitez accéder à cette information (pour connaître le "nœud de réseau" vous concernant), veuillez écrire au : Service SESDiC, Faculté des Sciences, 40 avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers Cedex.

III - Publication de la remise à jour de l'ouvrage SESDiC

"La didactique et l'enseignement de la chimie - Ressources françaises", documents de remise à jour 1989.

A. Dumon, Université de Pau

Présentation du document par l'auteur :

Cette mise à jour est destinée à compléter l'inventaire des ressources françaises concernant la didactique et l'enseignement de la chimie réalisé par J.M. Dumas et M. Gomel* (borné à avril 1986).

Elle comprend :

- la bibliographie des publications parues dans des revues de langue française, ou rédigées par des auteurs français, et des communications présentées dans des colloques à caractère didactique,

- un inventaire des ouvrages ou documents (écrits, audio-visuels, EAO) disponibles auprès de laboratoires, centres documentaires, organismes divers ou directement auprès de leurs auteurs,

- un répertoire d'équipes de recherches, groupes de travail, centres documentaires... avec leurs centres d'intérêt, leurs projets.

Elle peut donc permettre d'établir des échanges, de mettre en place des coopérations entre personnes, équipes ou organismes.

* *La didactique et l'enseignement de la chimie - Ressources françaises*, J.M. Dumas, M. Gomel, ed. SESDiC;

Modalités d'acquisition

Auprès du : Secrétariat SESDiC, Faculté des Sciences, Lab. Chimie XIII, 40, avenue du Recteur Pineau, F-86022 Poitiers Cedex, contre remboursement de : 45 F (en chèque, timbres ou bon de commande).

IV - Informations et documents communiqués au SESDiC

A) Nouveaux documents résultant de travaux de centres documentaires

1 - Centre documentaire "Informatique-Enseignement Chimie"

a) Documents disponibles auprès du Centre

- Le catalogue-inventaire 1990 des Applications pédagogiques (francophones) de l'ordinateur dans l'enseignement de la chimie.

Publication réalisée avec le soutien du SESDiC, dans le cadre du Programme de la DGLF (Service du Premier ministre) : français, langue scientifique et technique, et de la Société Française de Chimie (division "Enseignement de la chimie").

Ce catalogue contient la description de 93 applications pédagogiques de l'ordinateur en chimie. La recherche peut se faire par mots clefs, noms des programmes et applications, nom(s) d'auteurs.

Il est distribué sous forme d'une base de données consultable sur IBM PC (disquette 5"1/4). Envoi contre 1 carnet de 10 timbres à 2,30 F. Envoi gratuit à l'étranger. Ou sous forme d'une brochure papier de 50 pages. Envoi contre la somme de 40 F à régler à la commande par tout moyen à votre convenance.

Les catalogues Séraphim 1990

Ils contiennent la description des programmes américains distribués par notre Centre, sous contrat avec le Seraphim Project. Ces catalogues sont disponibles sous forme de deux bases de données (programmes pour Apple et programmes pour IBM PC), toutes deux consultables sur IBM PC (disquettes 5" 1/4). La recherche peut se faire par mots clefs, noms de programmes, noms des auteurs ou directement par numéros des disques. Envoi de chacune des bases (bien préciser laquelle lors de la commande) contre 1 carnet de 10 timbres à 2,30 F. Envoi gratuit à l'étranger.

Les actes des 4e MIEC

Les quatrième Journées sur les méthodes informatiques dans l'enseignement de la chimie (4e MIEC) se sont déroulées à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, du 11 au 13 septembre 1989. Elles étaient organisées conjointement par l'Université de Pau et le CDIEC, avec le soutien du SESDiC (Service Enseignement Supérieur Didactique de la Chimie), de la Division "Enseignement de la chimie" de la Société Française de Chimie, de la Société National Elf-Aquitaine (Production), de la municipalité de Pau, de France-Télécom et de l'Université de Pau. Ces journées ont regroupé 98 chimistes (en provenance de 6 pays) à la fois de l'enseignement secondaire et supérieur. Les actes sont disponibles contre la somme de 50 F.

b) Les réalisations informatiques :

DIDAC

DIDAC est un ensemble de 2 modules coopératifs. Le premier est un simulateur en cinétique chimique de la réaction de condensation de l'acroléine sur le butadiène. L'étude de la réaction est compliquée par la dimérisation du butadiène qui a lieu simultanément. Le second est un système expert conçu pour pouvoir guider à tout moment l'étudiant. Pour mener à bien son étude, l'utilisateur dispose de diverses options : tableaux de valeurs, tracé de courbes en fonction du temps, archivage, calcul et affichage des vitesses instantanées, calcul des constantes de vitesse point par point pour les expressions intégrées les plus courantes....

Pour IBM PC compatibles, CGA, EGA/VGA. Prix 500 F incluant un mode d'emploi. Installation autorisée sur 3 machines.

EXP'AIR

EXP'AIR est un partenaire de résolution de problèmes en spectroscopie infrarouge qui apporte une aide à l'apprenant dans son travail d'interprétation, sans pour autant résoudre le problème à la place de celui-ci. Ce programme favorise le travail individuel en mettant à la disposition de l'apprenant des moyens d'autoformation qui lui permettent de se prendre en charge et développent son autonomie. EXP'AIR peut être utilisé pour simuler des spectres, consulter la base de données infrarouge, comparer des bandes significatives du spectre étudié avec celles de la base de données, obtenir des avis à la demande grâce au module de conseils. Pour IBM PC compatibles, CGA, EGA/VGA. Prix 750 F incluant un mode d'emploi. Installation autorisée sur 3 machines.

REMANO+

REMANO+ est un partenaire de résolution d'une centaine de problèmes en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton. A partir de la formule développée d'un composé organique, l'apprenant doit décrire le spectre RMN du proton qui lui correspond : nombre groupe(s) de proton(s) isochrome(s) observés et pour chacun de ces groupes, déplacement chimique, nombre de type(s) de couplage affectant le groupe et au cas, valeur de la constante de couplage, multiplicité du signal observée. REMANO+ permet la visualisation du spectre en cours de construction. Le choix des problèmes suit une stratégie pédagogique que l'enseignant utilisateur peut facilement mettre en place. Pour IBM PC compatibles, CGA, EGA/VGA. Prix 750 F, incluant un mode d'emploi. Installation autorisée sur 3 machines.

TOP

La détermination d'objectifs pédagogiques incite le formateur à une réflexion fondamentale sur les moyens à mettre en œuvre pour atteindre ces objectifs et elle lui conserve la liberté du choix de sa méthode spécifique d'enseignement. Cette situation est diamétralement opposée à celle que l'on rencontre dans l'organisation de l'apprentissage autour des contenus de programmes. Le logiciel TOP est destiné à tous ceux, enseignants au sens traditionnel et formateurs, qui sont chargés de faire acquérir à des élèves ou stagiaires des compétences nouvelles, réelles et de niveau mesurable, afin de leur permettre une bonne insertion ou réinsertion dans la vie professionnelle. Pour IBM PC compatibles, EGA/VGA uniquement. Prix 750 F, incluant un mode d'emploi. Installation autorisée sur 3 machines.

c) La lettre d'information du CDIEC

Elle paraît deux fois par an et fait l'objet d'une expédition gratuite à près de 1300 collègues dont 300 hors de France. Elle contient : des annonces de congrès, colloques, séminaires, des informations relatives aux productions du CDIEC, des descriptions de logiciels d'autres sources. Grâce au soutien du SESDiC dans le cadre du programme : français, langue scientifique et technique, de la Délégation Générale à la Langue Française, nous sommes assurés de pouvoir poursuivre la diffusion de la lettre d'information pour l'année à venir et de pouvoir enrichir son contenu. Si vous n'êtes pas dans notre liste de routage et que vous désirez recevoir cette lettre, envoyez-nous votre adresse !

d) 5^e Journées MIEC (11-13 septembre 1991, Mulhouse)

Appel aux contributions

Après Marseille, Lille, Orsay, Pau, les cinquièmes Journées sur les méthodes informatiques dans l'enseignement de la chimie se dérouleront à Mulhouse du 11 au 13 septembre 1991.

Aucun thème particulier n'est privilégié, mais nous aimerions recevoir des contributions rapportant des expériences concrètes (réussies ou non) d'introduction de l'informatique dans les cursus de chimie.

Envoyez vos propositions de conférences, communications, affiches, démonstrations, ateliers et vos suggestions à Jean-Charles Mougénel, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex.

e) Coopération internationale

Poursuivant ses efforts pour établir des liens de coopération avec des autres centres ou organismes poursuivant des buts similaires aux siens, le CDIEC a noué des contacts avec l'Ordre des Chimistes du Québec, le Projecto Minerva de l'Universidade Nova de Lisboa (Portugal) et le Centre for Chemistry du Computers in Teaching Initiative Project de l'University of Liverpool (UK). Nous recevons volontiers des propositions d'autres centres ou organismes, en particulier en provenance de pays francophones.

Modalités d'information :

Auprès du : Centre Documentaire Informatique-Enseignement Chimie (CDIEC), Université de Nice - F-06034 Nice Cedex. Tél. : 93.52.98.55 - 52.99.64 - Télécopie 93.52.99.19.

2 - Centre documentaire "EXC1-Expériences et TP de chimie - 1^{er} cycle ens. sup."

Titre : Document remis à jour (1990) de "Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits inorganiques et métaux".

J.L. Vignes, ENS, Cachan.

Publication conjointe du Centre Documentaire Coopératif EXC-1 et de l'Union des Physiciens.

Présentation par l'auteur et les éditeurs

Entièrement remanié, d'une présentation nouvelle et très agréable, ce document de 170 pages fournit des informations récentes sur les aspects industriels et économiques de très nombreuses productions chimiques (cf. titre).

- Quelques caractéristiques de cette édition :

a) mise à jour générale à l'aide des données de 1988 et exceptionnellement de 1989*,

b) ajouts de compléments dans les chapitres suivants : chlore, ammoniac, acides sulfurique et phosphorique, dioxyde de carbone, fer-sidérurgie, nickel,

c) nouveaux chapitres : carbonate de sodium-verre-hydrogène-carbonate de sodium, carbonate de calcium oxyde de calcium-ciments, sulfate de calcium-plâtre, fluorure de calcium, étain-fer blanc,

d) nouvelle partie, intitulée "Données brèves", regroupant : antimoine, cobalt, cadmium, mercure, déjà traités dans l'édition précédente ; ajouts dans cette nouvelle partie : chrome, manganèse, argent, or et uranium.

* y compris dans chapitres oxygène, chlorure de sodium, hydroxyde de sodium, eau de Javel, chlorates de sodium et de potassium, chlorure d'hydrogène, acide chlorhydrique, hydrogène, eau, acide nitrique, soufre, sulfure d'hydrogène, engrais, carbone, graphite, diamant, charbon, silicium, silice, titane, dioxyde de titane, aluminium, alliages d'aluminium, cuivre, alliages de cuivre, zinc, plomb, magnésium, tungstène et annexes déjà traités dans l'édition précédente.

Modalités d'acquisition :

auprès de : Maurice Guérin, Centre documentaire EXC1, Faculté des Sciences, Labo. Chimie minérale, 40, avenue du Recteur-Pineau, F-86022 Poitiers Cedex, contre remboursement (timbres ou chèque) de :

- 75 F si vous bénéficiez de la franchise postale,

- 90 F pour la France uniquement,

- 95 F pour l'étranger.

N.B. : Si vous possédez déjà l'édition 1989 et si vous souhaitez réactualiser votre exemplaire, vous pouvez acquérir les 170 pages de la mise à jour auprès de M. Guérin, Centre EXC1, adresse ci-dessus, contre remboursement (timbres ou chèque) de : 55 F (+ 20 F si vous ne bénéficiez pas de la franchise postale).

3 - Centre documentaire "Enseignement chimie-formulation"

Titre : Les Cahiers "Formulation et Formation"

Présentation du document par les auteurs

Le volume 1 des Cahiers "Formulation et Formation" est une première publication de documents originaux élaborés par des chimistes* qui souhaitent faciliter le développement d'enseignements supérieurs sur le thème de "la formulation". Il s'agit essentiellement de propositions de travaux pratiques, de longue durée, réalisables avec des matériels assez simples que des collègues intéressés devraient trouver sans difficulté dans leur établissement.

Nous sommes conscients de la nature hétérogène de ce recueil. Mais nous espérons que ce volume 1 sera suivi de volumes 2, ... Pour cela, la collaboration de tous est souhaitée. Toute personne intéressée par une participation aux travaux du centre documentaire ECF ou du groupe de travail SFC, est invitée à contribuer à la recherche.

Les Cahiers sont avant tout destinés aux enseignants ; il est évi-

* Plusieurs de ces chimistes avaient fondé en 1984-1985, au sein du réseau ReCoDiC, un groupe, constitué depuis en un "groupe de travail" de la Société Française de Chimie, intitulé "Enseignement-Formulation". J.P. Gallet, directeur de l'ITECH est responsable de ce groupe.

dent qu'ils pourront également être utiles aux étudiants. Les enseignants qui utiliseront cet ouvrage pourront nous faire part de leurs commentaires, des erreurs relevées ou encore des précisions insuffisantes... Pour plus de précisions au sujet de l'un de ces textes, ces enseignants pourront se mettre directement en rapport avec les auteurs du document en question.

Ont participé activement à la rédaction de cet ouvrage nos collègues des établissements suivants :

Collège de France (Paris), ECP (Châtenay-Malabry), ENSET (Cachan), ESCOM (Paris), Facultés de pharmacie (Dijon et Grenoble), IUT (Angers, Besançon et Lyon), Lycée Janson de Saille (Paris), ITECH-Lyon.

Modalités d'acquisition

auprès de : G. Tersac, Centre documentaire ECF, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande-Voie-des-Vignes, 92295 Châtenay-Malabry, contre remboursement de : 55 F en chèque.

B- Nouveaux documents didactiques transmis par leurs auteurs :

Titre : Synthèse organique : une approche rétro, D. Sparfel, ESPCI, Univ. P. et M. Curie, Paris.

Niveau d'enseignement de ce document (62 pages) : licence et maîtrise de chimie, DEA.

Présentation du document par l'auteur

Ce document présente des méthodologies pour aborder la synthèse d'une molécule organique par une analyse rétrosynthétique.

Notamment les méthodes de déconnexion sont abordées par une approche logique de mise en évidence des synthons naturels ou des synthons masqués.

Les transformations de chaînes et de cycles sont détaillées : l'introduction, la modification et la protection des fonctions sont commentées pour permettre une démarche : cible → synthons → réactifs

Modalités d'acquisition :

auprès de : D. Sparfel, ESPCI, Laboratoire de recherches organiques, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, contre remboursement de 50 F (+ 15 F de frais d'expédition) en timbres.

Titre : Manipulations de chimie,

H. Germa, C. Bergounhou et J.F. Brazier, Univ. P. Sabatier, Toulouse.

Niveau d'enseignement de ce document (80 pages) : CAPES de sciences physiques, option physique et chimie.

Présentation du document par les auteurs

Ce manuel présente une série d'expériences dans les conditions de l'oral du concours. Elles sont classées par fonction en chimie organique et par élément ou composé en chimie inorganique.

Quelques schémas d'appareils, le mode de préparation des réactifs utilisés complètent le document.

Modalités d'acquisition

auprès de : H. Germa, C. Bergounhou, J.F. Brazier, Université P. Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, contre remboursement des frais de duplication et envoi : 72,57 F en chèque à l'ordre de l'agent comptable de l'université.

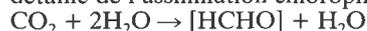
Titre : Etude élémentaire des biosynthèses végétales, R. Luft, Université de Nice

Niveau d'enseignement de ce document (32 pages) : jonction entre les classes de baccalauréat et le premier cycle des universités (sujet : synthèse chlorophyllienne) ; document d'information

pour les professeurs de l'enseignement du second degré, pour les pages 10 à 32.

Présentation du document par l'auteur

Au cours d'une première partie, l'auteur procède à un examen détaillé de l'assimilation chlorophyllienne :



A partir du protocondensat $[\text{HCHO}]_n$, on montre l'évolution vers :

- les glucides,
- les lipides,
- les terpènes,

et le mécanisme de formation des composés de ces familles.

La richesse des structures terpéniques est soulignée et un certain nombre d'informations documentaires sont fournies à leur sujet.

Modalités d'acquisition

auprès du : CDIEC, Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, contre remboursement de 30 F.

Titre : introduction à la chimie de l'atmosphère, R. Luft, Université de Nice

Niveau d'enseignement de ce document (31 pages) : jonction entre les classes de baccalauréat et le premier cycle des universités ; document d'information pour les professeurs de l'enseignement du second degré.

Présentation du document par l'auteur

Ce document, rédigé à l'intention des candidats aux Olympiades de la chimie en 1989, est destiné essentiellement à la sensibilisation des élèves des lycées à différents aspects de la chimie jamais traités au niveau de l'enseignement secondaire (on ne peut pas tout traiter) et qui semblent cependant d'une grande actualité.

"La chimie de l'atmosphère" examine tout d'abord l'évolution de la proto-atmosphère vers l'atmosphère actuelle, puis dans un deuxième temps, les cycles réactionnels :

- du diradical dioxygène dans l'atmosphère,
- du diazote,
- de la partie atmosphérique du cycle du carbone,
- des phénomènes chimiques de la thermosphère et de l'ionosphère,
- et enfin, des apports anthropogéniques à l'atmosphère et sa pollution sous leurs effets.

Modalités d'acquisition

auprès du : CDIEC, Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, contre remboursement de 30 F.

Titre : Bases élémentaires de chimie générale nécessaires pour aborder l'étude de cette discipline dans l'enseignement supérieur L. Avedikian, Université Clermont-Ferrand.

Niveau de ce document d'enseignement (80 pages) : secondaire/DEUG scientifique.

Présentation du document par l'auteur

Cet ouvrage présente, d'une façon plus ou moins originale suivant les chapitres, les notions fondamentales de chimie générale,

habituellement abordées dans le secondaire, et souvent bien vite oubliées par les lycéens.

La première partie est consacrée aux notions actuelles de la structure de la matière, avec la présentation du langage chimique.

La seconde partie concerne les solutions : présentation des différents modes d'expression de la concentration ; opérations de dosage ; équilibres acide-base avec le calcul du pH de quelques types de solution ; équilibres oxydant-réducteur, nombres d'oxydation.

La dernière partie contient des conseils pour la présentation des résultats expérimentaux : nombre de chiffres significatifs des valeurs numériques, unités, représentations graphiques.

Modalités d'acquisition

auprès de : L. Avedikian, Département de chimie, UFR Sciences, 63177 Aubière Cedex, contre remboursement des frais de duplication et envoi : 75 F.

V - Une information particulière à signaler à vos collègues de "sciences de la vie" (biologistes, physiologistes, etc.)

Leur "réseau" de didactique se constitue actuellement autour de la revue *Biopedagos*

A l'initiative du Pr Paul d'Alche, directeur du Laboratoire de physiologie animale et bioinformatique de l'université de Caen, une revue a été créée visant la "rénovation didactique" des travaux pratiques d'enseignement supérieur, en "Sciences de la vie".

Cette revue, diffusée sans but lucratif, propose, notamment, des protocoles d'expériences modernes, avec nombreux recours à l'appareillage (et à la simulation) informatique. Autour de cette revue, *Biopedagos*, qui concerne les biologistes, physiologistes, etc., se constitue donc peu à peu un véritable "réseau interuniversitaire francophone" en sciences de la vie, en partie analogue au réseau de chimiste ReCoDiC, dont sont issus le service SES-DiC et le réseau RECLaF.

La revue *Biopedagos* bénéficie d'un soutien du service du Premier ministre - DGLF, dans le cadre du programme DGLF "Français, langue scientifique et technique" qui lui permet une large diffusion dans les universités francophones.

Vous - chimistes - pouvez aider à la constitution de ce nouveau réseau interuniversitaire en signalant à vos collègues des sciences de la vie, l'existence de *Biopedagos*.

Pour recevoir cette revue, il leur suffira de contacter le Pr P. d'Alche, Lab. de physiologie animale et bioinformatique, Faculté des Sciences, 14032 Caen Cedex. Tél. : 31.45.58.73.

Dérivés Bromés



 **POTASSE ET PRODUITS CHIMIQUES**
GROUPE RHÔNE-POULENC

ACIDES BROMHYDRIQUES

ACIDE BROMHYDRIQUE ANHYDRE
ACIDE BROMHYDRIQUE DANS L'ACIDE ACETIQUE
ACIDE BROMHYDRIQUE 48/49 %
ACIDE BROMHYDRIQUE 60/62 %
ACIDE BROMHYDRIQUE 60/63 %

BROMURES MINÉRAUX

BROMURE D'AMMONIUM
BROMURE D'AMMONIUM EN SOLUTION A 38 %
BROMURE DE POTASSIUM
BROMURE DE SODIUM
BROMURE DE SODIUM EN SOLUTION A 45 %

BROMURES ORGANIQUES LIQUIDES

BROMO-1 CHLORO-3 METHYLE-2 PROPANE
BROMO-1 CHLORO-3 PROPANE
BROMO-2 ISOBUTYRATE D'ISOPROPYLE
BROMOACETATE D'ETHYLE
BROMOACETATE DE METHYLE
BROMOBENZENE
BROMOFORME PHARMA
BROMOFORME 98/99 %
BROMURE D'ALLYLE
BROMURE D'ETHYLE 99 %
BROMURE D'ISOBUTYLE
BROMURE D'ISOPROPYLE
BROMURE DE CETYLE
BROMURE DE CYCLOHEXYLE
BROMURE DE LAURYLE 70/30 %
BROMURE DE N-BUTYLE
BROMURE DE N-DECYLE
BROMURE DE N-DODECYLE
BROMURE DE N-HEPTYLE
BROMURE DE N-OCTYLE
BROMURE DE N-PROPYLE
BROMURE DE SEC-AMYLE
BROMURE DE STEARYLE
DIBROMO-1,6 HEXANE

BROMURES ORGANIQUES SOLIDES

BROMO-2 METHOXY-6 NAPHTALENE
BROMOVANILLINE 95 %
BROMOVANILLINE 95 % SECHEE
DIBROMO-1,4 BENZENE
DIBROMO-2,2 CYANACETAMIDE
HEXABROMOCYCLODODECANE
HEXABROMOCYCLODODECANE HFP
N-BROMO SUCCINIMIDE
PENTABROMOETHYLBENZENE
TRIBROMO-1, 3, 5 BENZENE

INFORMATIONS GÉNÉRALES

Membranes améliorées pour l'ultrafiltration de l'eau

Les procédés classiques de filtration se font par passage de solvant au travers du sable (qui retient les particules supérieures à 5 millièmes de millimètres, c'est-à-dire les levures et une partie des bactéries et colloïdes), par microfiltration (qui arrête jusqu'aux particules de quelques dixièmes de microns, soit l'essentiel des bactéries et des colloïdes, et une partie des macromolécules organiques et des virus), par ultrafiltration (qui stoppe jusqu'aux molécules de quelques millièmes de microns), et enfin par nanofiltration et osmose inverse (permettant de bloquer, jusqu'au dix millième de micron, les composés organiques et les sels dissous).

Parmi ces différents procédés, l'ultrafiltration, capable d'arrêter les molécules de poids moléculaire élevé (supérieur à 10.000 daltons), a été initialement appliquée en agro-alimentaire pour la filtration du lait et pour la purification de protéines).

Appliquée au traitement de l'eau par Victor Sanchez et Philippe Aptel (médaille d'argent 1989 du CNRS) du Laboratoire de génie chimique de Toulouse (unité associée CNRS-École nationale supérieure d'ingénieur de génie chimique-Université Paul Sabatier), en collaboration avec la Lyonnaise des Eaux - Degrémont, l'ultrafiltration permet d'arrêter les particules les plus fines et les colloïdes, sans altérer la qualité minérale et donc gustative de l'eau, puisque les sels dissous traversent la membrane. Ce procédé présente donc au moins deux avantages : son pouvoir de séparation est bon, et il permet de s'affranchir de réactifs, tels que les coagulants ou les flocculants, nécessaires en microfiltration.

Les membranes industrielles ont été depuis longtemps (et sont encore) produites à partir d'acétate de cellulose (pour les appareils de dialyse notamment) ; cependant, de nouveaux polymères aux propriétés particulières de résistance chimique sont maintenant utilisés.

Les membranes expérimentées en ultrafiltration au Laboratoire de génie chimique de Toulouse sont minérales ou organiques. Les premières, constituées d'oxyde de zirconium déposé sur du carbone, sont fabriquées par Techsep, filiale de Rhône-Poulenc. Les secondes sont des polymères du type polysulfure, polyéthèresulfone, ou polyvinylidène fluoré (PVDF), et de forme plane ou cylindrique : ce sont alors les « fibres creuses ».

Au sein d'un « module » de filtration sont assemblées entre 20 fibres (module de laboratoire) et des milliers de fibres (module

industriel). Chaque fibre est un petit tube de polymère d'un diamètre intérieur de 0,4 à 0,5 mm, obtenu par coagulation d'une solution polymère. Les pores, à peu près calibrés et occupant entre 10 et 20 % de la surface totale, se forment par évaporation du solvant. Cet assemblage en tubules offre une très grande surface d'échange et donc une production d'eau potable importante pour un volume réduit d'installation. On peut ainsi disposer d'une surface d'échange de 5 m² dans une colonne d'environ 1 m de long et 20 cm de diamètre. Ce type de fibre, au prix de revient moindre que celui des membranes minérales, est maintenant directement fabriqué par la Lyonnaise des Eaux. Plusieurs unités de filtration utilisant ce procédé, et prévues pour traiter des eaux à turbidité occasionnelle, ont déjà été installées, notamment à Amoncourt en Haute-Saône (traitement pour 10 m³/h), à Douchy dans le Loiret (50 m³/h), et au Mont-Valérien à Suresnes (10 m³/h) où l'ultrafiltration est combinée à l'adsorption sur charbon actif pour traiter une partie des eaux de la Seine.

Du point de vue du procédé, l'ultrafiltration peut fonctionner de deux manières. Selon le mode frontal, où le liquide à filtrer se déplace perpendiculairement à l'axe des fibres sous l'effet combiné de la pression que l'on impulse dans le circuit et de la perméabilité de la membrane : le procédé est peu coûteux en énergie, mais il ne peut s'appliquer qu'à des eaux peu chargées en matière en suspension. Selon le mode tangentiel, où l'on imprime au liquide une vitesse tangentielle à l'axe des fibres d'environ 10 à 100 cm/s. Dans ce cas, le coût énergétique est supérieur mais reste inférieur à 500 Wh/m³, mais le colmatage de la membrane est moins important. De plus, les dépôts de matière, quelle que soit leur importance, peuvent être décollés régulièrement par simple lavage. La durée de vie de ces fibres creuses est d'au moins deux ans.

Une meilleure maîtrise de la sélectivité des membranes, c'est-à-dire de l'homogénéité des pores, est l'un des objectifs techniques qui reste à atteindre. Dans ce but, l'équipe de Victor Sanchez du Laboratoire de génie chimique et, depuis peu, le Groupement de recherche « filtration-fibres creuses » se sont associés à l'équipe de Jacques Beauvillain du Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales - Laboratoire d'optique électronique (unité propre du CNRS, Toulouse) afin de mettre au point une méthode optique de caractérisation directe des membranes organiques d'ultrafiltration. En aménageant la technique de microscopie

électronique à effet tunnel, ils ont réussi à quantifier le nombre de pores par unité de surface, soit 10¹⁴ trous/m², alors que le modèle statistique prévoyait environ 10¹⁵ trous/m².

Une autre façon de réaliser des membranes microporeuses

Une autre méthode de perforation de membranes organiques consiste à les bombarder au moyen d'un faisceau d'ions lourds, ce qu'on appelle parfois l'implantation ionique. Cette technique est utilisée par le Service des applications industrielles des faisceaux du Grand accélérateur national d'ions lourds (laboratoire commun CNRS-CEA) à Caen, dans le cadre d'un contrat avec Biopore, une PME française à capitaux américains. Le principe en est le suivant : un flux de particules lourdes énergétiques (KeV/uma à 100 MeV/uma) frappant un polymère (polycarbonate, acétate, PVDF) provoque une rupture des chaînes moléculaires et crée une trace latente qui est ensuite révélée par un traitement chimique à la soude. Le diamètre des pores obtenu dépend du temps d'attaque chimique. D'autre part, la vitesse d'attaque le long de la trace est principalement fonction du taux d'irradiation primaire créé par l'ion incident le long de son parcours, tandis que la profondeur de pénétration de l'ion dépend de l'énergie incidente. C'est pourquoi on utilise des ions moyens à lourds (krypton) plutôt que des ions légers (carbone, oxygène, néon). Selon la durée de l'attaque chimique, on obtient des pores de diamètre variable (de 0,01 à plusieurs micromètres).

Cette technique présente deux avantages par rapport à la coagulation : elle permet d'obtenir des pores de diamètre peu dispersé et leur section est à peu près circulaire et le profil rectiligne.

Le contrat passé entre le GANIL de Caen et la société Biopore en est actuellement au stade de la production industrielle, grâce à la mise au point d'un dispositif spécial : les sources d'énergie étant suffisantes, il a été possible d'effectuer les irradiations dans l'air et de concevoir un gros dérouleur rapide de film (quelques mètres à plusieurs kilomètres par heure).

Contact chercheurs : Victor Sanchez, Laboratoire de génie chimique, Toulouse, tél. : 61.55.67.99. Philippe Aptel, actuellement détaché à la Lyonnaise des Eaux, au Laboratoire des membranes, Toulouse, tél. : 61.36.30.36. Claude Bieth, Service des applications industrielles des faisceaux, Grand accélérateur national d'ions lourds, Caen, tél. : 31.45.45.27.

Nouvelles membranes ioniques

Les membranes ioniques sont des films polymères perméables aux ions. Elles sont largement utilisées en électrochimie appliquée (pile à combustible, électrolyse de l'eau, électrolyse chlore-soude) ainsi que dans les techniques séparatives. On les utilise aussi en électrodialyse pour le dessalement des eaux saumâtres, le traitement du lactosérum (ou petit lait) et la reconcentration du chlorure de sodium à partir de l'eau de mer.

Les nouvelles membranes fluorées sont obtenues par irradiation sous rayonnement d'électrons. Elles présentent, par rapport aux membranes du commerce, des propriétés tout à fait remarquables :

1. Les membranes échangeuses d'anions sont très peu perméables aux protons O_2 , la plupart des effluents industriels (métallurgie) sont acides : ces membranes fluorées sont donc particulièrement bien adaptées au traitement des rejets industriels acides.

2. Une très bonne résistance aux milieux oxydants. Des essais ont montré que les membranes restaient intactes pendant plus de six mois en présence d'acide chromique, à la fois oxydant et acide fort, alors que les membranes du commerce résistent moins de deux mois.

3. Une très faible interaction de la matrice membranaire avec les molécules organiques des rejets industriels, à la différence des autres membranes qui, à la longue, sont obstruées par les détergents ou les peptides (molécules à poids moléculaire élevé).

L'ensemble de ces propriétés rend ces nouvelles membranes utilisables dans d'autres secteurs que l'industrie nucléaire pour laquelle elles étaient primitivement destinées. Elles sont particulièrement adaptées au traitement des effluents acides des rejets industriels par électrodialyse et électro-électrodialyse. Il est possible avec ces techniques de récupérer certains métaux ainsi que les acides des rejets industriels. Plusieurs projets de ce type sont au stade de la préindustrialisation.

Par ailleurs, le faible pouvoir de fixation des substances organiques sur la matrice des membranes les rend aptes à l'extraction par électrodialyse de molécules issues de fermentations telles que les acides organiques (acides lactiques, citrique, etc.), les acides aminés et les coproduits valorisables.

La société Morgane produit et commercialise ces membranes depuis 1989, en association avec la société Acome qui dispose d'un irradiateur de très grande capacité, la société Corning qui commercialise les électrodialyseurs et Framatome.

Contact chercheur : Claude Gavach, Montpellier. Tél. : 67.61.34.09 ou 67.61.34.01

Des trous dans les céramiques supraconductrices

En s'appuyant à la fois sur des considérations théoriques et sur des faits expérimentaux, des chercheurs de Philips à Eindhoven ont

montré que, dans les céramiques supraconductrices, il existait une relation entre valence de liaison des ions cuivre (et valence de liaison des ions oxygène) et température critique.

Cette relation permet de prévoir la température critique de nouveaux oxydes de cuivre supraconducteurs. De plus, elle montre que l'on obtient des températures critiques élevées dans les oxydes où les porteurs de charge positive (les trous) sont localisés surtout sur les ions oxygène.

Les céramiques supraconductrices, que Bednorz et Müller (laboratoire de recherche IBM de Zurich) ont été les premiers à décrire, constituent une famille de composés dont la plupart contiennent du cuivre et de l'oxygène. On les appelle des cuprates. Le phénomène de supraconductivité apparaît dans les couches cristallines comportant les ions cuivre et oxygène. On connaît maintenant des structures à couches oxygène-cuivre simple, double ou triple (figure 1).

Les cuprates de baryum et d'yttrium, les cuprates de lanthane et de strontium, et les cuprates de thallium, baryum et calcium représentés sur la figure 1 sont des exemples typiques de ces céramiques supraconductrices. Leur température critique T_c dépend de leur composition et, pour des composés comportant les mêmes éléments, des pourcentages des différents éléments.

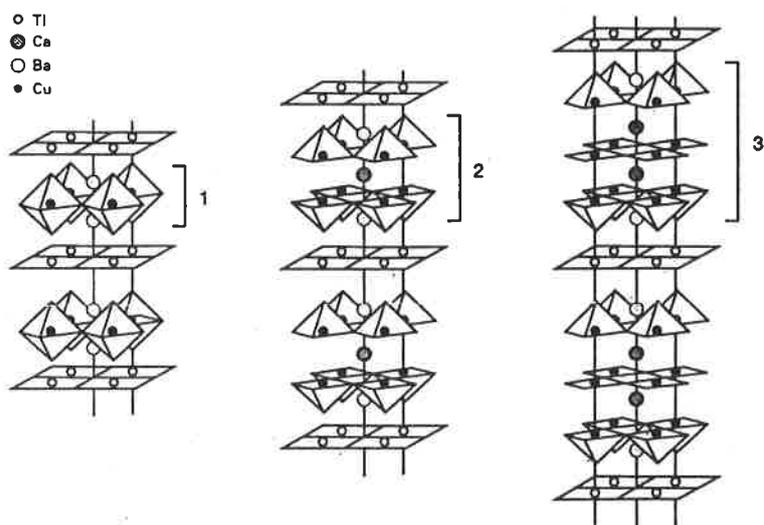


FIGURE 1. - Structure de quelques oxydes de cuivre, thallium, baryum-calcium.

A la suite des découvertes de Bednorz et Müller, de nombreux chercheurs ont essayé de comprendre tant le mécanisme de la supraconductivité que le lien entre la structure du matériau et la température critique. Aucune relation n'a pu être établie entre la température critique et l'un ou l'autre des paramètres suivants : nombre de couches cuivre-oxygène par cellule cristalline, nombre d'ions voisins des ions cuivre, distance entre ions cuivre et ions oxygène dans les couches.

Cependant, si l'on calcule la valence de liaison (bond strength, b) entre un ion cuivre et tous les ions oxygène voisins (ou entre un ion oxygène et tous les ions métalliques voisins), à l'aide d'une formule semi-empirique qu'on trouve dans la littérature, comme l'on fait les chercheurs de Philips, on voit apparaître une relation entre ces grandeurs et la température critique.

Dans cette formule, on a donné aux paramètres des valeurs telles que la valence de liaison totale calculée soit la plus proche possible de la valence formelle des ions cuivre et oxygène.

Les résultats sont reportés sur la figure 2. Cette dernière montre que les températures de transition les plus élevées correspondent aux plus faibles valences (toujours positives) du cuivre et aux plus faibles valences (toujours négatives) de l'oxygène. On en déduit que la température critique est élevée quand il y a relativement beaucoup de

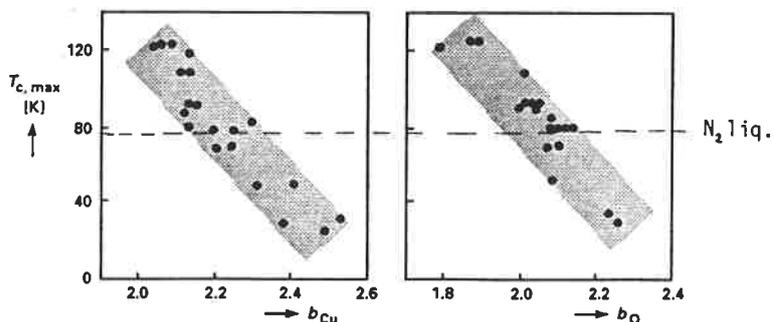


FIGURE 2. - Température critique T_c tracée en fonction de la valence de liaison calculée des ions cuivre et oxygène (bond strength, b_{Cu} et b_O).

porteurs de charge positive sur les ions oxygène, c'est-à-dire des lacunes en électrons, ou autrement dit des trous. Ainsi, la supraconductivité pourrait être une conduction par trous sur l'oxygène, les trous dans un plan cuivre-oxygène sautant d'un ion oxygène à l'autre.

BASF confirme la construction d'un vapocraqueur à Anvers

Le directoire de BASF AG a entériné définitivement la construction, annoncée dès l'an dernier, d'un vapocraqueur sur le site de BASF Anvers. C'est Linde AG qui a été choisie pour la réalisation de cette nouvelle unité livrée clés en main.

Son coût - environ 1,3 milliard de DM (4,5 milliards de F) - fait de cette unité d'éthylène le plus important projet d'investissement de toute l'histoire de BASF. Le démarrage est prévu pour le milieu de 1993. Sa capacité annuelle sera de 600 000 tonnes d'éthylène. L'unité sera conçue de manière à pouvoir également utiliser les GPL.

Le contrat de retraitement prévu avec Dow Europe permettra à BASF d'obtenir un rapport satisfaisant entre la capacité de son nouveau vapocraqueur et ses besoins en éthylène. BASF continuera à jouer un rôle important comme acheteur de propylène et d'arômes. Presque tous les grands craqueurs européens ont été revampés, automatisés, poussés au maximum de leur capacité par des additions dont le coût d'investissement à la tonne d'éthylène produit est bien inférieur à celui d'une unité neuve. Quelques possibilités demeurent cependant, dont la plus notable est celle du craqueur de Dunkerque qu'Orkem voulait céder à Enimont, mais dont Atochem a réussi à conserver une part.

BASF, elle, a sauté le pas, mais avec l'aide de Dow qui reprendra une part importante de la production permettant à l'unité de tourner dès le départ à son maximum.

Hoechst a démarré 120 000 t de polypropylène à Lillebonne

L'unité, d'une capacité initiale de 120 000 t, mais qui pourra facilement atteindre et dépasser sans doute les 150 000 t/an, a été réalisée sur procédé Himont - procédé en phase propylène liquide, sans solvant, qui utilise un propylène à 95 % venant des craqueurs d'Atochem et d'Esso auxquels est renvoyé le propane séparé après dégazage de la suspension de polymère sortant du réacteur. Les catalyseurs sont également fournis par le bailleur de licence.

Après avoir été longtemps le champion du PE haute densité, le leader de la chimie mondiale s'est engagé à son tour dans le PP, dont la croissance annuelle continue depuis des années à s'exprimer par deux chiffres. Il est vrai que ses emplois, dans l'automobile comme dans le film, ne cessent de se

développer. En tout cas, Hoechst a fait preuve de modestie, de réalisme et d'efficacité en adoptant le procédé italien qui confirme ainsi son leadership mondial.

Que sera l'avenir ? Les procédés de polymérisation sont aujourd'hui simples, efficaces et peu coûteux. Le PP a bénéficié jusqu'à il y a peu d'un prix de monomère intéressant : le ratio P/E se situait à 0,6. Aujourd'hui, le propylène vaut 0,8 à 0,9 fois celui de l'éthylène. Aux USA, on voit parfois leurs prix être identiques.

En étant puissant sur les deux polymères et en poursuivant sa longue stratégie de non-intégration à l'amont, Hoechst continuera sans doute longtemps à faire de ces grands polymères de masse (mais dont il est de bon ton de dire qu'ils ne sont constitués que de spécialités) une confortable source de profit.

Chimie fine du phénol : Rhône-Poulenc persiste et signe

Rhône-Poulenc a inauguré le 19 octobre dernier, à Bangpoo (Thaïlande), une nouvelle unité de paracétamol (hydroxy-4 acétanilide), le 2^e analgésique en volume après l'aspirine.

Cette unité, d'une capacité de 900 t/an, est située sur le même site que l'unité d'aspirine rachetée à Monsanto en 1989. Elle appartient à Rhône-Poulenc Thai Industries, une « joint venture » entre Rhône-Poulenc (74 %) et Osothapha Co. Ltd. (26 %).

Rhône-Poulenc est n° 1 mondial pour l'aspirine et le paracétamol. Cette nouvelle unité complète son réseau industriel avec des sites de production de paracétamol en France, aux USA et en Thaïlande, et des sites de production d'aspirine en France, aux USA, Royaume-Uni et Thaïlande.

Rappelons que, en juillet dernier, Rhône-Poulenc a démarré, sur son site de Baton Rouge (États-Unis), une unité de production de vanilline et d'éthylvanilline. Il s'agit de la première phase d'un investissement de plus de 150 M\$ comprenant des unités de catéchol, d'hydroquinone, de gaiacol et d'autres dérivés.

L'unité de vanilline, dimensionnée pour répondre aux besoins du marché pendant les prochaines années, est la plus importante construite à ce jour dans le monde. Elle utilise un procédé Rhône-Poulenc à partir du gaiacol.

BASF reconstruit à Anvers une unité d'oxyde d'éthylène

Le directoire de BASF AG a décidé la reconstruction, sur son site d'Anvers, de l'unité d'oxyde d'éthylène détruite en 1989 à la suite d'une explosion dans sa section de purification.

La construction de la nouvelle unité débutera en 1991. Sa mise en service est prévue pour le début de 1993. Sa capacité annuelle sera

portée de 150 000 à 250 000 tonnes. Montant de ce nouvel investissement : 1,3 GF.

Vers un nouveau traitement du cancer

Les traitements des tumeurs par des rayonnements ionisants présentent l'inconvénient majeur de manquer de sélectivité et de détruire des cellules saines environnantes. Des recherches se développent pour améliorer cette sélectivité, telle la boroneurothérapie.

Le principe de cette technique, signalée par la lettre bimensuelle d'information *CNRS Info*, vise à une absorption sélective de bore dans la zone maligne et à une irradiation par un flux neutronique de cet endroit.

Le bore a deux isotopes naturels de masse 10 et 11, dans des proportions respectives de 18 et 72 % ; seul l'isotope le plus léger présente ici un intérêt. Soumis à un flux de neutrons, le bore participe à une réaction nucléaire aboutissant à l'émission d'une particule α énergétique (2,4 MeV). Cette particule a un pouvoir d'ionisation très élevé et un parcours très réduit (10 μ m), provoquant ainsi des dégâts radiolytiques très importants dans une zone très limitée.

Outre cette caractéristique, la méthode présente deux avantages complémentaires :

- la probabilité de capture du neutron par l'isotope 10 du bore est élevée,

- les neutrons ne sont pas des particules ionisantes et ils produisent relativement peu de dégâts dans les tissus vivants.

La première partie du travail de recherche, qui s'effectue à Strasbourg, porte sur des cultures de cellules de mélanome veal humain. Une mise en culture vient d'être entreprise avec succès à partir de prélèvements effectués chez un patient ayant dû subir une énucléation. Ces cultures, une fois clonées, seront utilisées, dans une première étape, pour déterminer l'absorption de molécules contenant du bore (borophénylalanine, borocaptate, décaborane, thiouracil) et leur toxicité, puis, dans une seconde étape, pour la mesure du pourcentage de survie des cellules en fonction du flux de neutrons.

Dans une étape ultérieure, des essais seront effectués in vivo sur des animaux.

Un dossier est en cours de préparation pour introduire auprès du Comité d'éthique une demande d'autorisation d'expérimentation sur des patients en attente d'opération en vue de déterminer la fixation du bore dans les zones malignes.

Ce programme, essentiellement orienté vers le traitement des tumeurs oculaires, viendra compléter les travaux déjà réalisés à l'étranger sur des mélanomes de la peau et sur des tumeurs du cerveau pour lesquels des résultats très prometteurs ont été enregistrés chez l'homme au Japon.

Contact chercheurs : José Sabel, directeur du Laboratoire d'anatomie pathologique

oculaire, Université Louis-Pasteur, Strasbourg. Tél. : 88.16.17.18. Et : Jean-Charles Abbé, directeur de recherches au CNRS, Laboratoire de chimie nucléaire, Strasbourg. Tél. : 88.28.64.05.

Les accidents industriels majeurs

Le Cerchar (Centre d'Études et Recherches de Charbonnages de France) a organisé, en collaboration avec le groupe d'assurances espagnol MAPFRE, l'organisme hollandais de recherche scientifique appliquée TNO, et avec le concours de la revue *Préventique*, un colloque international sur les accidents industriels majeurs, quelles leçons en tirer ? Ce colloque s'est tenu les 20 et 21 septembre 1990 et a réuni une trentaine d'experts venus de 10 pays.

Les dommages dus au feu, aux explosions et aux matériaux réactifs, les explosions de gaz, l'impact des grands accidents sur l'industrie des procédés chimiques, l'échange d'informations sur les accidents majeurs dans la CEE, la directive de Seveso, les leçons tirées de l'accident de Bhopal, le droit européen face aux catastrophes

industrielles, le stockage de produits chimiques sur les sites industriels, les conséquences des accidents majeurs sur l'environnement, les accidents pendant le transport de matières dangereuses, le comportement humain et l'information préventive des populations, la gestion de crise, les plans d'urgence et les cindyniques (sciences du danger) sont les thèmes qui ont été à l'ordre du jour.

Pour limiter ces risques, des efforts ont été faits. Ainsi, aux États-Unis, on s'est attaché, par exemple, à supprimer les accidents liés aux réactions exothermiques ou aux émissions accidentelles, mais ces efforts sont cependant limités à un certain nombre de conditions définies et regroupées dans les lois « Murphy ». Certains risques ne sont pas reconnus comme tels, par exemple, pour certains matériaux qui sont produits, transportés, consommés et stockés à un niveau qui n'avait pas été envisagé jusqu'alors, pour des produits nouveaux qui apparaissent sur le marché.

Pour les explosions dues aux gaz, la description des prévisions des dégâts peuvent être déterminée grâce au code FLACS (Flame Acceleration Simulator) élaboré au CMI, l'Institut norvégien Chr. Michelsen.

Pour les grands accidents dans l'industrie des procédés chimiques, la vulnérabilité des personnes humaines doit être prise en compte et l'usage multiplié des méthodes QRA (analyse quantitative des risques) ne résoudra pas ce problème ; à cet égard, l'évaluation de la sécurité des procédés dès les premiers stades de leur étude ainsi qu'une étude détaillée sur la sécurité (HAZOP) pour la conception de l'installation s'avèrent indispensables.

Les rapports d'accidents aux articles 10-12 de la directive de Seveso, signalés par les états membres de la CEE, sont rassemblés dans la banque de donnée MARS (Major Accident Reporting System) établie aux JRC/ISE. Il existe également un centre de documentation de la Communauté sur les risques industriels, la CDCIR, à Ispra (Italie).

La directive de Seveso impose aux pouvoirs publics d'informer les populations sur les consignes d'urgence qu'elles doivent appliquer. Afin de déterminer une stratégie de communication qui tienne compte des contraintes impliquées, une analyse comparative sera faite entre deux différents sites industriels de la France : Marseille et Grenoble.

Cerchar, boîte postale 2, 60550 Verneuil-en-Halatte.

Fiches catalyse

A l'intérieur de la division "Catalyse", *L'Actualité Chimique* a commencé en 1987 la publication d'un ensemble de fiches qui, dans une forme claire et concise, font le point sur les divers aspects des phénomènes catalytiques et sur leurs applications industrielles.

A ce jour, 24 fiches sont parues :

1. Clusters hétérométalliques.
2. Les zéolithes et tamis moléculaires synthétiques.
3. La désulfuration des fractions pétrolières : l'HDS.
4. Synthèse industrielle de l'acide acétique par carbonylation du méthanol.
5. Les procédés Dimersol et Alphabutol.
6. La carbonylation de l'acétate de méthyle.
7. Les zéolithes naturelles.
8. Procédé et catalyse Claus.
9. Le craquage catalytique en lit fluide.
10. Époxydation des oléfines par hydroperoxydes d'alkyle.
11. Traitement catalytique des gaz d'échappement.
12. Supports en alumine - procédés de fabrication.
13. Ligands et complexes.
14. Ligands et catalyse.
15. Catalyse Ziegler-Natta.
16. Texture et structure des catalyseurs par l'image.
17. Microscopie analytique (composition des catalyseurs à l'échelle nanométrique).
18. Les mesures de surface et de porosité.
19. La réduction catalytique sélective des oxydes d'azote.
20. Synthèse de l'acrylonitrile.
21. Synthèse de l'acétate de vinyle monomère.
22. Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués.
23. L'hydrodésazotation des fractions pétrolières : l'HDN.
24. Hydroformylation en milieu biphasique.

Deux nouvelles fiches paraissent dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* :

25. La désactivation par cokage des catalyseurs métalliques.
26. La désactivation par cokage des catalyseurs zéolithiques.

Ces fiches sont disponibles à la Société Française de Chimie au prix unitaire de 20 F TTC.

RENOUVELLEMENT DU CONSEIL DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE

Conformément à l'article 6 de nos Statuts, la Société Française de Chimie renouvelle début 1991 la moitié des membres élus de son Conseil :

– *article 6 (3^e alinéa)* : "... Les candidatures sont reçues par le Conseil d'Administration. Ce dernier peut faire des propositions que les électeurs ont la possibilité de modifier. L'élection est acquise à la majorité relative des suffrages exprimés. Le vote par correspondance est admis. Il est organisé par le règlement intérieur".

Le nombre de siège à pourvoir est de six, une liste de six candidats a été soumise et retenue par le Conseil d'Administration lors de la séance du 12 décembre 1990.

Les adhérents de la Société à jour de leur cotisation 1991 qui souhaitent faire acte de candidatures sont invités à le faire et sont priés d'adresser au siège de la Société Française de Chimie, une lettre de candidature accompagnée d'un curriculum vitae de 5 lignes.

La date limite de réception des candidatures pour siéger au Conseil de la Société Française de Chimie est fixée **au 1^{er} mars 1991**.

Les opérations de vote par correspondance auront lieu à partir du 15 mars 1991, une liste complète des candidats et de leurs curriculum vitae accompagneront les bulletins de vote.

Afin d'ouvrir aux membres la possibilité de participer aux séances du Conseil d'Administration, il est prévu d'inviter, à titre consultatif, aux séances du Conseil, les trois candidats immédiatement situés après les 6 candidats élus.

Synthesis of Optically Active α -Aminoacids

(Organic Chemistry Series,
vol. 7)

R.M. Williams

Pergamon Press

La synthèse des α -aminoacides optiquement actifs a connu récemment un impressionnant développement, puisque la plupart des travaux cités dans ce livre ont été publiés au cours de la dernière décennie.

L'auteur décrit l'état actuel des différentes méthodes d'accès aux α -aminoacides optiquement actifs, effectue leur analyse critique, et tente d'évaluer leurs développements futurs.

L'ouvrage est divisé en neuf chapitres de longueur très inégale qui correspondent chacun à un type de réaction chimique : construction à partir des anions et cations dérivés de la glycine, homologation du carbone β des α -aminoacides, amination électrophile d'énolates, amination nucléophile d'acides α -substitués, synthèse de Strecker, hydrogénation de déshydroaminoacides, synthèses enzymatiques, autres méthodes, synthèse totale d'aminoacides complexes.

Le plan, ne reposant pas sur la distinction entre les méthodes stéréochimiques, on passe sans transition d'une synthèse diastéréosélective à une énantiosélective, d'une méthode destructive pour l'auxiliaire chiral, à une autre permettant son recyclage, etc. En ce qui concerne le plan du chapitre 2, on remarque que le titre « Homologation du carbone- β » recouvre aussi des homologations des carbones γ et δ . En ce qui concerne la bibliographie, on peut regretter que, dans le paragraphe « glycine cations », le premier exemple réalisé dès 1970 par Henri Kagan et Jean-Claude Fiaud n'ait pas été mentionné. Il s'agit là d'inconvénients très mineurs au regard d'un livre qui est, par ailleurs, remarquable.

Pour le chimiste de synthèse, c'est un outil essentiel et un guide indispensable qui doit lui permettre de choisir rapidement la méthode la mieux adaptée à son cas particulier. Dans leur majorité, les méthodes conduisant à des excès énantiomériques élevés sont des synthèses asymétriques par voie diastéréosélective, utilisant un auxiliaire chiral qui peut être recyclé après réaction. Pour ces méthodes, reposant sur une différence d'accessibilité des deux faces d'un substrat prochiral, l'encombrement qui est généralement nécessaire pour l'obtention

d'excès diastéréoisomériques élevés est souvent gênant dans l'étape de séparation de l'auxiliaire chiral. Cet aspect de la synthèse est développé de façon détaillée, avec des tableaux qui permettent une sélection rapide de la méthode la plus efficace et/ou la moins coûteuse.

En outre, l'ouvrage contient des documents utiles pour l'initiation de nouvelles recherches, tels que la liste des revues antérieures sur les α -aminoacides et une liste d' α -aminoacides complexes naturels, non encore synthétisés, ainsi que des informations pratiques telles que la liste des prix des principaux aminoacides naturels et de leur énantiomères.

Ce livre s'adresse non seulement au très large public des chimistes, biochimistes, médecins, pharmaciens, biologistes qui utilisent les α -aminoacides, mais également à tous ceux qui s'intéressent à la synthèse asymétrique en général, car la préparation d' α -aminoacides optiquement actifs a été très souvent retenue comme banc d'essai pour tester de nouvelles méthodes.

Paul Sabatier, un chimiste indépendant (1854-1941)

Bruno Wojtkowiak

Jonas, éditeur, 1989

« L'histoire, qui n'est pas uniquement celle des grands événements et des grands hommes, est aussi celle des hommes qui n'ont pas d'histoire ». Dès l'avant-propos de son livre, B. Wojtkowiak, presque en s'excusant, nous rappelle sa conception de l'histoire, qui est celle de l'école de *Annales*. La biographie qu'il nous présente n'aura donc pas d'autres prétentions que de mettre en perspective un « bon » chimiste (j'allais dire « ordinaire », avec le Prix Nobel en plus), « dans la durée propre aux avancées de la science ».

Ce parti comporte un risque : celui de faire trop croire qu'un homme n'a pas d'histoire propre, qu'il n'est qu'un signal désincarné, un « témoin » dans l'Histoire des Idées et des Institutions qui le dépassent. Je regrette d'une certaine façon l'austérité et la rigueur de ce choix ; j'aurais aimé, quant à moi, moins de froideur et plus de cette indiscrétion qui donne, à mon goût, du sel à une biographie, même celle d'un savant. Je n'y apprendrai rien, par exemple, sur les relations de Sabatier avec son collaborateur le chanoine Senderens (1856-1936) avec qui il signa tous ses premiers travaux sur

l'hydrogénation catalytique par le nickel. Au prix Nobel (partagé en 1912 avec V. Grignard) et qui fut à la clé de cette découverte capitale, on oublia le savant ecclésiastique, ce que celui-ci digéra très mal. Sur cette affaire, M. Palfray, autre chanoine, ne craint pas d'être moins réservé (voir *Bull. Soc. Chim.*, 1939, p. 1) : « Qu'on se rappelle le jugement autorisé et définitif exprimé par Grignard lui-même [...] « La récompense suédoise aurait dû d'abord être donnée à Sabatier et Senderens, puis plus tard c'eut été mon tour de la partager avec Barbier ». [...] Une phrase, pour le moins malencontreuse de Sabatier, dans une conférence [...] semblait mettre Senderens au rang d'élève, de simple exécutant, comme les autres. Élève non ; collaborateur oui, du commencement jusqu'à la fin de leur long travail sur l'hydrogénation catalytique. Qu'un certain froid ait, par la suite, régné entre eux, nul ne s'en étonnera. » Il est vrai que, par contre, Wojtkowiak m'apprend que Sabatier, élève de Berthelot, fut très tôt atomiste *contre* son Maître, ce qui était un beau début pour le chimiste indépendant dont son biographe fait l'éloge.

Pour le reste le lecteur trouvera dans ce petit livre tout ce qu'il promet : un résumé très complet de l'œuvre scientifique de Sabatier et de son combat de pionnier « régionaliste » en qualité de doyen de la faculté des sciences de Toulouse, tout cela très bien replacé dans le cadre des idéologies et des institutions de l'époque où ils se situent. En somme, ce que finalement l'auteur s'était donné comme but.

J. Jacques

Énergie, croissance, environnement : comment gérer le XXI^e siècle ?

« Quel type de planète désirons-nous ? Quel type de planète pouvons-nous avoir ? »

Les problèmes écologiques font maintenant partie du domaine de la diplomatie et des relations internationales depuis ces dernières années.

L'effet de serre, la couche d'ozone, les risques et les chances du nucléaire, les économies d'énergie, tous ces sujets sont débattus par des experts scientifiques dans cette publication de la Fondation du Futur, que l'on peut se procurer au siège de l'Association, 139, avenue de Villiers, Paris 17^e, pour 50 FF.

Vient de paraître

Économiser la planète, par Claude Allègre.
Broché, 380 p.
Fayard, 1990.

Basic Chemical Thermodynamics,
4^e édition (Oxford Chemistry Series n° 35),
par E. Brian Smith.
Relié, 180 p.
Oxford University Press, 1990.

Challenges in Synthetic Organic Chemistry (International Series of Monographs on Chemistry), par Teruaki Mukaiyama.
Relié, 225 p.
Clarendon Press, 1990.

Novel Materials in Heterogeneous Catalysis (ACS Symposium Series n° 437), sous la direction de R.T.K. Baker, L.L. Murrell.
Relié, 376 p.
American Chemical Society, 1990.

Surface Analytical Techniques (Monographs on the Physics and Chemistry of Materials), par J.C. Rivière.
Relié, 704 p.
Oxford University Press, 1990.

Modern Thin-Layer Chromatography (Chromatographic Science Series n° 52), sous la direction de N. Grinberg.
Broché, 504 p.
Marcel Dekker, 1990.

Chromatographic Integration Methods (RSC Chromatography Monographs), par N. Dyson.
Relié, 174 p.
Royal Society of Chemistry, 1990.

Thermodynamics of Polymer Solutions. Phase Equilibria and Critical Phenomena (Polymer Science Library n° 9), par K. Kamide.
666 p.
Elsevier Science Publishers, 1990.

How to Produce Methanol from Coal, par F. Supp.
Relié, 210 p.
Springer-Verlag, 1990.

Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen-Age. Teinture, peinture, enluminure, études historiques et physico-chimiques (Colloque international du CNRS).

Relié, 375 p.
Éditions du CNRS, 1990.

Synthetic Pyrethroid Insecticides, Structures and properties, vol. 4, et **Synthetic Pyrethroid Insecticides, Chemistry and Patents**, vol. 5 (Chemistry of Plant Protection), sous la direction de W.S. Bowers, W. Ebing, G. Haug.
Relié, vol. 4 : 256 p., vol. 5 : 410 p.
Springer-Verlag, 1990.

Safer Insecticides. Development and Use (Drug and Chemical Toxicology n° 7), sous la direction de F. Hodgson, R.J. Kuhr.
Relié, 604 p.
Marcel Dekker, 1990.

Chemically Modified Oxide Surface (Proceedings of the Symposium, Midland, MD, 28-30 juin 1989), sous la direction de D.E. Leyden, W.T. Collins.
Relié, 420 p.
Gordon and Breach Science Publishers, 1990.

Crystallization as a Separations Process (ACS Symposium Series n° 438), sous la direction de A.S. Myerson.
Relié, 405 p.
American Chemical Society, 1990.

Guide de l'eau 1990-1991, 20^e édition.
Relié, 760 p.
Pierre Johanet et ses fils, 1990.

France-Plastiques (annuaire officiel des plastiques), édition 1990-1991, 2 vol.
Broché, 1700 p.
CEPP, 1990.

EINECS, Inventaire européen des produits chimiques commercialisés, 2 vol. (édition finale).
Office des publications officielles des Communautés Européennes.

The Beilstein Online Database. Implementation, Content and Retrieval (ACS Symposium Series n° 436), sous la direction de S.R. Heller.
Relié, 155 p.
American Chemical Society, 1990.

Software Development in Chemistry 4 (Proceedings of the 4th Workshop "Computers in Chemistry", Hochfilzen, 1989,

sous la direction de J. Gasteiger.
Broché, 450 p.
Springer-Verlag, 1990.

PCs for Chemists, sous la direction de J. Zupan.
228 p.
Elsevier Science Publishers, 1990.

Computational Chemical Graph Theory, sous la direction de D.H. Rouvray.
Relié, 329 p.
Nova Science Publishers, 1990.

Europages (l'annuaire européen des affaires), 8^e édition.
Broché.
Eurédit, 1990.

Polypropylene and other polyolefins. Polymerization and Characterization (Studies in Polymer Science n° 7), par S. van der Ven.
634 p.
Elsevier Science Publishers, 1990.

Gas Separation Technology (Proceedings of the International Symposium of Antwerp, September 10-15 1989), sous la direction de E.F. Vansant, R. Dewolfs.
716 p.
Elsevier Science Publishers, 1990.

Advanced Scientific Computing in Basic. With Applications in Chemistry, Biology and Pharmacology (Data Handling in Science and Technology n° 4), par P. Valko, S. Vajda.
339 p.
Elsevier Science Publishers, 1990.

Initiation aux plastiques et aux composites, 2^e édition, par G. Chrétien, D. Hatat, 184 p.
Technique et Documentation, 1990.

Quantics. Rudiments of Quantum Physics, par J.-M. Lévy-Leblond, F. Balibar.
Relié, 557 p.
North-Holland, 1990.

Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, 2 vol., par H. Roques.
948 p.
Technique et Documentation, 1990.

Tribology and the Liquid-Crystalline State (ACS Symposium Series n° 441), sous la direction de G. Biresaw.
Relié, 144 p.
American Chemical Society, 1990.

PETITES ANNONCES

DEMANDES D'EMPLOI

J.F., 24 ans, ingénieur chimiste (ESCOM), aimant le travail en équipe, cherche poste en recherche, développement, applications... Centres d'intérêt multiples : synthèse organique, analyses, formulation... dans tous les secteurs.

Contacteur : M^{lle} Florentin, 12, rue de la Côte, 92500 Rueil-Malmaison. Tél. : (1) 47.51.87.33.

J.F., bac F6, recherche un emploi sur Paris ou la région parisienne.

Contacteur le (1) 45.92.32.44.

OFFRE D'EMPLOI

Professeur d'hydrométallurgie

L'ENSCL cherche un successeur au Professeur M. Wozniak, décédé à 44 ans en juin 1990. Son domaine d'intérêt était l'extraction liquide-liquide et la modélisation. Ses liens avec l'industrie des métaux non ferreux française et étrangère étaient forts.

Le poste ouvert aussi bien à un français qu'à un étranger paraîtra au *Journal Officiel* vers le 18-20 janvier 1991.

Date limite de candidature : mi-février 1991.

Renseignements : A. Lablache-Comber, ENSCL, Boîte Postale 108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex.

Tél. : 20.43.48.89. Fax : 20.47.05.99.

Centre de Recherche
Pharmaceutique

proche banlieue Ouest de Paris

recrute

Technicien DUT

MESURES PHYSIQUES

expérimenté dans les
techniques suivantes :
Infra-rouge, U.V., R.M.N.

Merci d'adresser lettre manuscrite,
C.V., photo à PUBLIVAL/10004
27, Route des Gardes
92190 MEUDON qui transmettra.

Table des annonceurs

ATOCHEM	214-215
HELVETICA CHIMICA ACTA	222
RHÔNE-POULENC	Couv. 1
SEVENTH EUROPEAN SYMPOSIUM ON ORGANIC CHEMISTRY	216
SPEP	Couv. 4

Directeur de la publication : Jean-Baptiste DONNET

© Société Française de Chimie. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans la présente publication, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (Loi du 11 mars 1957, art. 40 et 41 et Code Pénal art. 425). Toutefois, des photocopies peuvent être réalisées avec l'autorisation de l'éditeur. Celle-ci pourra être obtenue auprès du Centre Français du Copyright, 6 bis, rue Gabriel Laumain, 75010 PARIS, auquel la Société Française de Chimie a donné mandat pour le représenter auprès des utilisateurs.

SPEI, 54420 PULNOY - Commission paritaire : 53953. Dépôt légal : décembre 1990.

La désactivation par cokage des catalyseurs métalliques

Définitions

Par leurs propriétés électroniques particulières (bandes d incomplètes), les métaux sont capables d'adsorber de nombreux composés accepteurs ou donneurs d'électrons. Ils ont donc un large spectre d'utilisation en catalyse : hydrogénation, hydrogénolyse des liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome, déshydrocyclisation, oxydations totales ou ménagées...

Les principales applications des catalyseurs métalliques sont le réformage catalytique, les hydrogénations des liaisons insaturées, la dépollution automobile...

Cependant, ces mêmes propriétés d'adsorption font que les métaux sont très sensibles à la désactivation, soit par adsorption de poison (soufre principalement), soit par dépôt irréversible de résidus hydrocarbonés (coke). Nous traiterons, dans cette fiche, de cette deuxième forme d'empoisonnement.

Caractéristiques des dépôts carbonés

Les dépôts carbonés se caractérisent par leur quantité, leur localisation et leur nature chimique.

Quantité

• Par rapport à la quantité totale de réactif traité, très peu d'atomes de carbone se retrouveront dans le dépôt de coke : 1/200 000 dans le cas de réformage catalytique. Néanmoins, après plusieurs mois d'utilisation, ce dépôt peut représenter plusieurs pourcents en poids du catalyseur.

Dans le cas d'un catalyseur métallique supporté, la quantité croît en fonction du temps selon la loi de Vorrhies :

$$\% C = k t^n$$

où %C représente le pourcentage de carbone sur le catalyseur, t le temps et k et n des constantes caractéristiques du catalyseur. Le plus souvent n est très inférieur à l'unité.

• En revanche, dans le cas d'un catalyseur métallique massique (sans support), le catalyseur atteint très rapidement, dès les premiers instants de mise en contact avec le réactif hydrocarboné, un taux de recouvrement en coke qui restera constant tout au long de l'opération.

En conséquence, au cours de la réaction, le coke s'accumule essentiellement sur le support.

Localisation

Les dépôts de coke accumulés sur le métal et sur le support peuvent être identifiés par oxydation en température programmée (figure 1).

Nature chimique des dépôts

Quelle que soit la nature de l'hydrocarbure réactif, les dépôts carbonés sont des composés polyaromatiques. Dans la fraction de coke soluble dans le benzène, on a pu mettre en évidence, par chromatographie, des composés lourds tels que le naphthalène, le phénanthrène, le pyrène et le coronène. Le coke déposé sur le métal est généralement moins déshydrogéné (H/C ≈ 1) que le coke déposé sur le support (H/C = 0,5) qui peut atteindre une structure graphitique.

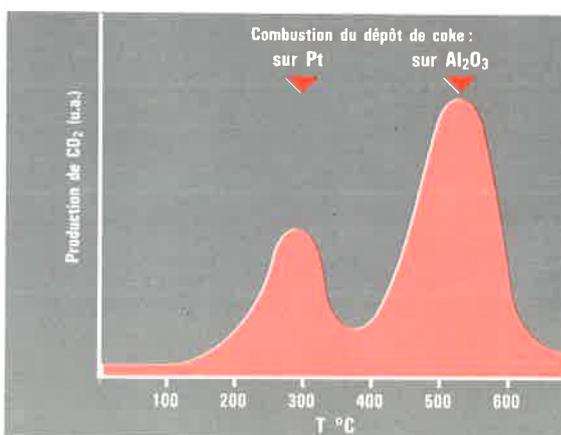


Figure 1 - Profil de l'oxydation en température programmée du coke déposé sur un catalyseur au platine sur alumine. Les propriétés catalytiques du platine permettent une oxydation à plus basse température du carbone déposé à sa surface.

Effet du coke sur les performances catalytiques

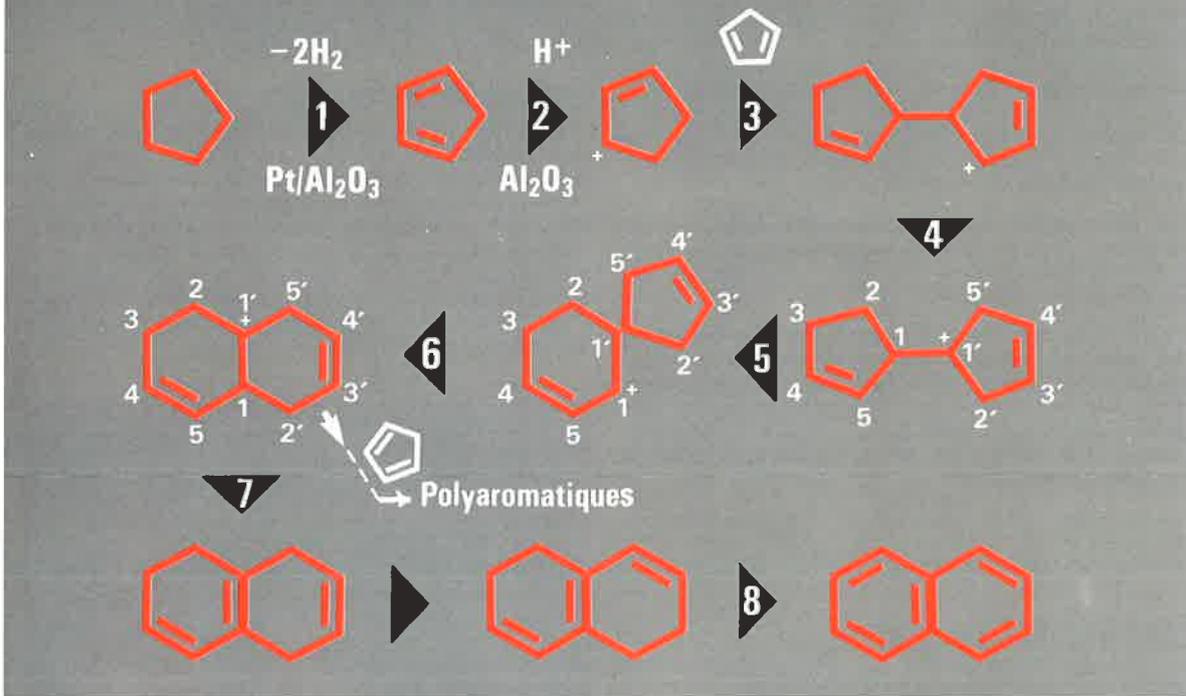
Les dépôts de carbone diminuent dans tous les cas l'activité métallique globale. Cependant, cet effet inhibiteur dépend de la nature du métal (rôle du rhénium et de l'iridium ajouté au platine des catalyseurs de réformage), de sa dispersion (les petites particules résistent mieux au cokage que les grosses), des conditions opératoires (une augmentation de la pression diminue fortement le dépôt carboné surtout sur le métal), de l'acidité du support qui permet une graphitisation du coke loin des particules métalliques.

Enfin, le coke peut avoir un rôle bénéfique sur les sélectivités dans le cas de réactions parallèles. Ainsi, il inhibe plus la fonction hydrogénolytante (coupe C-C) que la fonction hydrodéshydrogénante.

Mécanisme de cokage des métaux supportés

La réaction de cokage est la résultante entre la production de précurseurs de coke et leur destruction. Dans le cas d'un composé hydrocarboné (exemple : le cyclopentane), le métal produira des composés oléfiniques et dioléfiniques

(cyclopentène, cyclopentadiène) qui se polymériseront, soit sur le métal, soit sur les sites acides du support (polymérisation cationique ou polymérisation de type Diels-Alder), pour donner des composés polyaromatiques.



Incidence économique

La désactivation par cokage des catalyseurs métalliques a une incidence considérable sur l'économie des procédés. Pour pallier la désactivation, l'option prise est généralement d'augmenter la température de fonctionnement pour

maintenir la même conversion. Néanmoins, le catalyseur doit être régénéré lorsque la température devient trop élevée. L'opération nécessite l'arrêt de l'unité et la combustion des dépôts dans des conditions parfaitement contrôlées. Dans certains cas, la régénération n'est pas possible et le catalyseur doit être changé. Il importe donc de bien connaître et de maîtriser les processus de formation de ces dépôts carbonés.

Conclusion

Au cours de la réaction catalytique, il se produit un dépôt de résidus hydrocarbonés sur les catalyseurs métalliques. Ce dépôt, appelé coke, a une structure qui peut être plus ou moins graphitique. La quasi-totalité est localisée sur le support mais, dans tous les cas, le coke diminue l'activité métallique. Cette désactivation nécessite de régénérer régulièrement le catalyseur et dans certains cas de le changer.

Pour en savoir plus

• J.B. Butt, dans « *Advances in Chemical Series* », Vol 109, p. 259, (1972).

• J. Barbier, dans « *Applied Catalysis* », Vol. 23, p. 225, (1986), Elsevier.

• J. Biswas *et al.*, dans « *Catalysis Review-Science and Engineering* », Vol. 30 (2), p. 161 (1988), M. Dekker.

Cette fiche a été préparée avec le concours de J. Barbier et D. Duprez.

La désactivation par cokage des catalyseurs zéolithiques

Généralités

La grande acidité des zéolithes et la sélectivité particulière que leur donne leur structure poreuse (fiche Catalyse n° 2, *L'Actualité Chimique*) les rend particulièrement intéressantes pour les transformations d'hydrocarbures et pour la synthèse de composés fonctionnels. Des catalyseurs zéolithiques sont déjà utilisés dans de très nombreux procédés industriels opérant par catalyse acide : ex. craquage, transalkylation des aromatiques... ou par catalyse bifonctionnelle (zéolithe + composant hydrogénant) : ex. hydroisomérisation des alcanes légers ou des hydrocarbures aromatiques, hydrocraquage...

Le dépôt dans les micropores ou sur la surface externe des cristallites de composés carbonés lourds résultant de la transformation secondaire des réactifs (« coke ») constitue la principale cause de désactivation des zéolithes. La formation de coke (et par conséquent la désactivation) est plus rapide en catalyse acide qu'en catalyse métallique (fiche Catalyse n° 25) et ceci d'autant plus que la charge traitée est plus lourde : ainsi, en craquage de coupes pétrolières lourdes, plus de 5 % de la charge sont transformés en coke ce qui impose la régénération du catalyseur après quelques secondes de fonctionnement (fiche Catalyse n° 9, *L'Actualité Chimique*).

Caractéristiques des dépôts carbonés et localisation

La caractérisation de ces dépôts est souvent limitée à la mesure de leur rapport atomique hydrogène/carbone (H/C). La figure 1 montre une évolution typique de H/C avec le temps de travail t. H/C supérieur à l'unité (composés non aromatiques ou peu aromatiques) pour t petit devient voisin de 0,5 (composés polyaromatiques) pour t long. L'analyse de ces dépôts confirme l'évolution de leur nature chimique et permet de localiser leur position :

- pour t petit, les molécules formées sont assez volatiles et peu aromatiques : leur taille est

intermédiaire entre celle des pores et celle des cavités ou des intersections de canaux (figure 2). Ces molécules sont donc bloquées dans les cavités de la zéolithe (« coke interne »).

- pour t grand, les molécules sont très encombrées et polyaromatiques. Leur taille étant supérieure à celle des cavités, ces molécules sont nécessairement localisées sur la surface externe des cristallites de zéolithe (« coke externe »). Ces

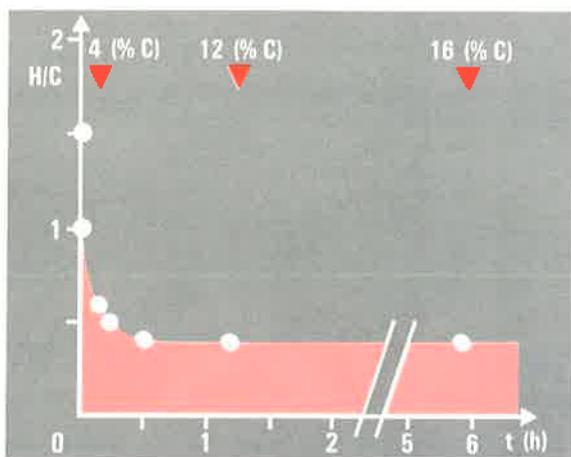


Figure 1 - Craquage du n-heptane sur une zéolithe USHY. Evolution du rapport atomique hydrogène/carbone (H/C) du coke en fonction du temps de travail (h) et du pourcentage de coke (% C).

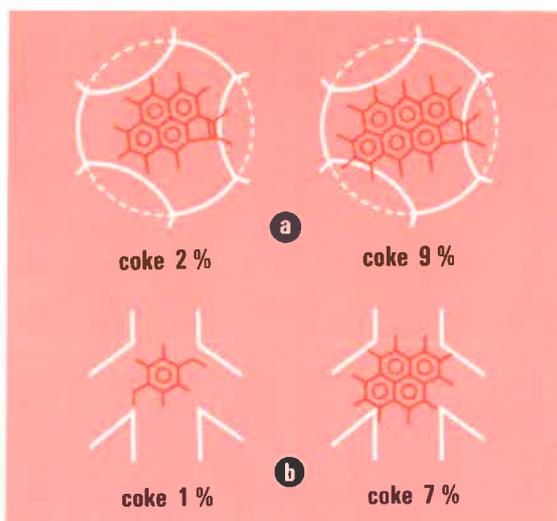


Figure 2 - Coke interne : exemple de molécules de « coke » bloquées dans les cavités de la zéolithe Y(a) ou aux intersections de canaux de la zéolithe ZSM5 (b).

molécules résultent de la croissance des molécules de coke interne, situées vraisemblablement dans les cavités au voisinage de la surface externe (figure 3b).

peut apparaître aux sites acides des cavités (ou intersections de canaux) dans lesquelles sont situées les molécules de coke (fig. 3a). Par la suite, le coke peut bloquer l'accès des réactifs à la structure poreuse de la zéolithe, y compris l'accès aux sites acides situés dans des cavités ne contenant pas de coke (fig. 3b). L'effet désactivant du coke est alors très prononcé.

Vitesse de formation du « Coke » (v_c). Paramètres déterminants :



Incidence économique

La désactivation par le « coke » des catalyseurs zéolithiques a une incidence considérable sur la conduite et l'économie des procédés. Lorsque la désactivation est très rapide (ex. craquage), le procédé est nécessairement régénératif, le catalyseur circulant en permanence du réacteur au régénérateur (et vice versa). Lorsque la désactivation est lente, elle est généralement compensée par une augmentation de la température de réaction. Cette augmentation étant limitée par le développement de réactions secondaires, le catalyseur doit être régénéré périodiquement. Dans tous les cas, les conditions sévères de régénération (température élevée, présence d'eau) ont souvent un effet négatif sur la cristallinité de la zéolithe et par conséquent sur son activité.

Mode de désactivation

La désactivation des zéolithes se produit plutôt par limitation ou blocage de l'accès du réactif aux centres acides que par leur empoisonnement. En début de réaction, cette limitation (ou ce blocage)

Conclusions

La formation de composés hydrocarbonés lourds (coke) est la principale cause de désactivation des catalyseurs zéolithiques. La localisation de ces composés (sur la surface externe des cristallites, dans les cavités) et leur nature (polyaromatique ou non) dépendent des variables opératoires et en particulier du temps de réaction. La désactivation est essentiellement due au blocage de l'accès des réactifs aux sites actifs. Selon le procédé industriel considéré et en particulier selon la « lourdeur » de la charge à transformer, la régénération des catalyseurs par combustion du coke est réalisée en continu ou périodiquement.

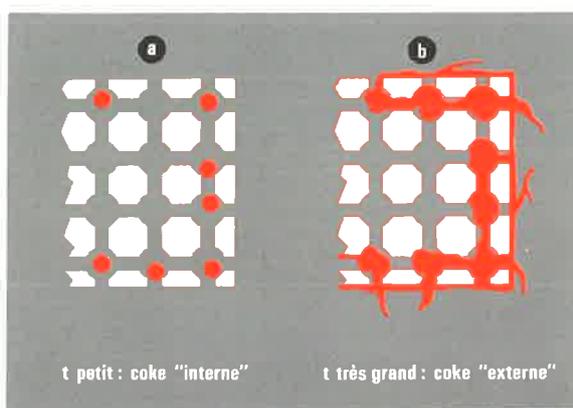


Figure 3 - Formation de coke dans les zéolithes à divers temps de travail t .

Pour en savoir plus

- E.G. Derouane, *Catalysis by Acids and Bases*, 1985, B. Imelik *et al.*, Eds. Elsevier, *Surface Science and Catalysis*, 20, 221-240.

- Catalyst deactivation, 1987, B. Delmon et G.F. Froment, Eds. Elsevier, *Surface Science and Catalysis*, 34.

- M. Guisnet and P. Magnoux, *Applied Catalysis*, 1989, 54, 1-27.

Cette fiche a été préparée avec le concours de M. Guisnet et C. Canaff.

Division Enseignement de la chimie

Dossiers pour l'enseignement de la chimie

Vient de paraître :

2^e édition, remise à jour des dernières recommandations de l'IUPAC

- **La nomenclature en chimie organique et inorganique**, par M. Bernard et D. Plouin.
 - La nomenclature en chimie organique : Hydrocarbures saturés et insaturés, acycliques, cycliques et polycycliques, hétérocycles. Fonctions oxygénées, azotées, soufrées. Composés organométalliques. Dérivés halogénés.
 - La nomenclature en chimie inorganique : Éléments. Corps simples et composés, Ions et radicaux. Acides. Sels. Composés de coordination. Composés non stoechiométriques.

De nombreux exemples sont traités.

74 pages - 35 FF TTC

Déjà parus :

- **La stéréochimie en classes de 1^{re} S et Terminale D**, par P. Arnaud, J. Coudert et L. Le Guilly.

Quelques questions préalables.

Description et représentation de la géométrie moléculaire.

- Les bases de la stéréochimie : Orientation des liaisons autour d'un atome. Orientation relative des liaisons issues des deux atomes liés l'un à l'autre. Manipulation et exercices.
- La stéréoisométrie : La relation d'énantiométrie ; la chiralité. La relation de diastéréoisométrie. Manipulations et exercices. Nomenclature. Stéréoisométrie et propriétés.

43 pages - 26 FF TTC

- **ABC de la chimie théorique, postulats et applications**, par R. Lissillour, A. Botrel, F. Corre et F. Texier-Boullet.

- Premier postulat et probabilité : Probabilité de présence. Densité de probabilités. Les fonctions hydrogénoïdes. État fondamental : fonction 1s. États excités de l'électron : fonction 2s et 2p.
- Deuxième postulat et mesure : Les opérateurs. Le deuxième postulat. Interprétation de la mesure. Les inégalités de Heisenberg.
- Postulats de Planck, Einstein et de Broglie : Les postulats fondamentaux. Principe de correspondance. Écriture des opérateurs. L'équation de Schrödinger.

Annexes et bibliographie.

63 pages - 28 FF TTC

Les commandes sont à adresser, avec le chèque correspondant ou un bon de commande, à :

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CHIMIE, 250, rue Saint-Jacques, 75005 PARIS
Tél. : (1) 43.25.20.78 - Télécopie : (1) 43.25.87.63

On peut réussir sans la Presse Professionnelle. Mais tellement moins vite.

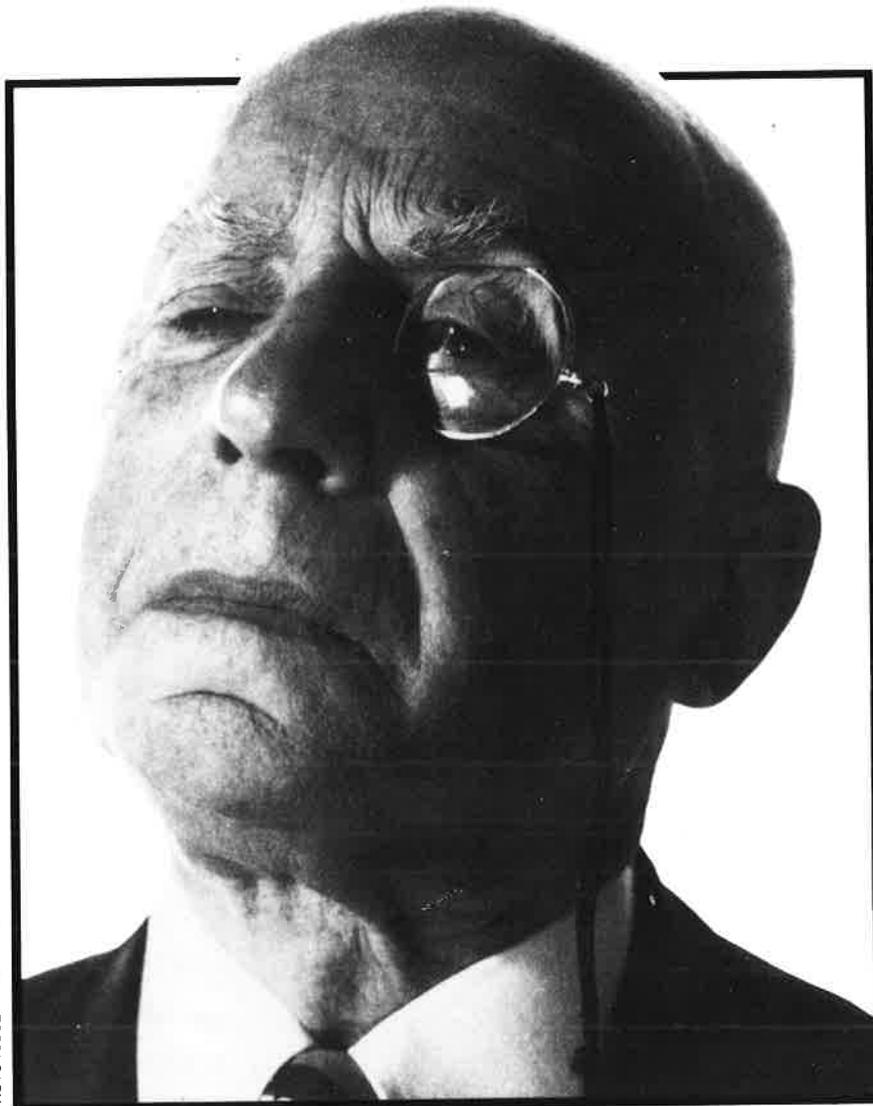


PHOTO : JOSEPH NORMANDIN

La Presse Professionnelle s'engage en permanence sur la qualité de sa rédaction. C'est sa raison d'être.
Tout ce qui est nouveau, utile, performant est d'abord dans cette presse-là.
Avec elle, on progresse plus vite.

La Presse Professionnelle sait mettre en valeur tous les acteurs d'une profession. C'est sa vocation.
Tout ce qui bouge, se fait, se dit, c'est d'abord dans cette presse-là.
Avec elle on réussit plus vite.

Moteur de tous les progrès et de tous les succès, la Presse Professionnelle est
le miroir fidèle de chaque profession.

La Presse Professionnelle, le média de tous les succès.

