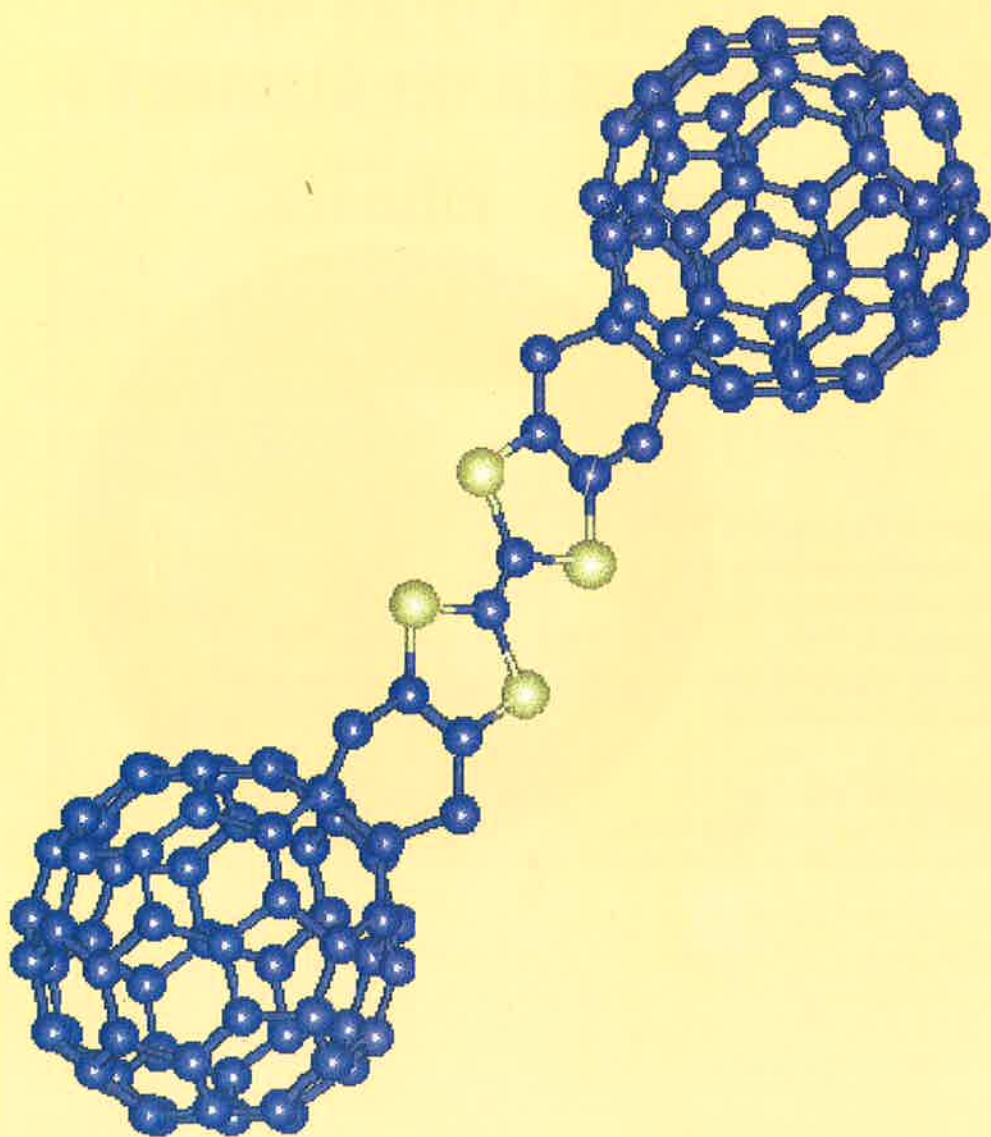


l'actualité chimique

enseignement – industrie – recherche

**Mars
1997**

n° 3

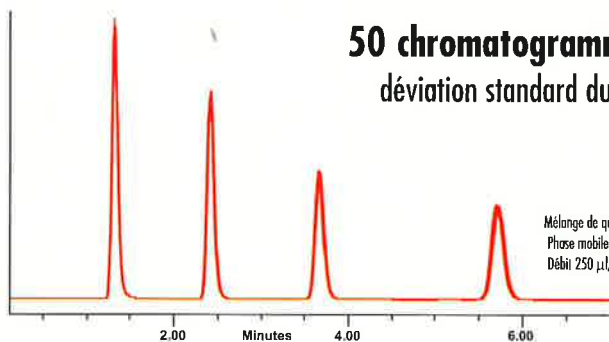


■ **Métaux
organiques :
nouveaux
dérivés du TTF**

■ **Didactique
et chimie
organique**

■ **Davy
et Faraday (I)**

SI VOUS OBTENEZ CECI SUR VOTRE HPLC, C'EST QUE VOUS POSSEDEZ DEJA UN ALLIANCE !

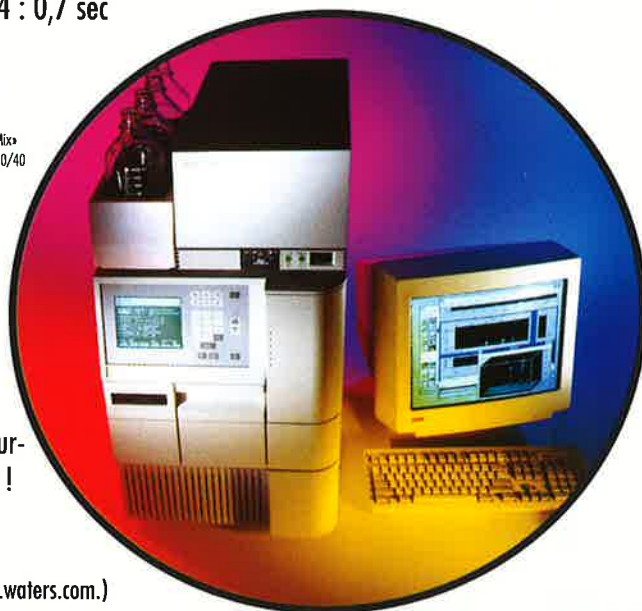


50 chromatogrammes superposés
déviation standard du pic n°4 : 0,7 sec

Mélange de qualification «PQ Mix»
Phase mobile eau/méthanol 60/40
Débit 250 µl/min

alliance™

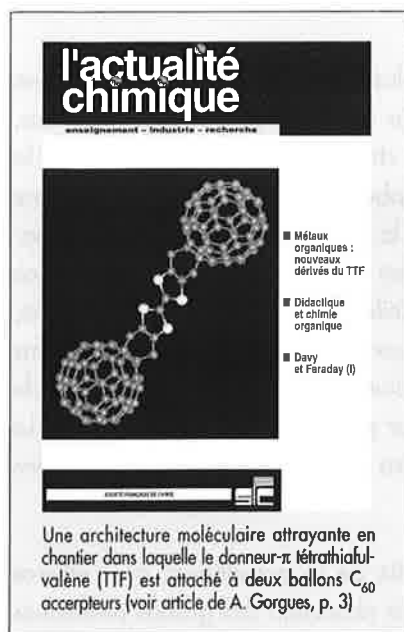
Waters a créé Alliance, une nouvelle gamme d'HPLC basée sur le concept inédit du module de séparations. La gestion numérique des solvants et des échantillons augmente spectaculairement les performances et élimine les sources de variabilité de l'HPLC conventionnelle, afin de mieux répondre aux exigences d'aujourd'hui...et de demain. Vous voulez en savoir plus ? contactez-nous !



Waters

BP 608 78056 St Quentin-Yvelines Cedex
Tel. 01 30 48 72 00 Internet (<http://www.waters.com>.)

SOMMAIRE



ÉDITORIAL

- Pour l'enseignement d'une chimie vivante, par G. Montel 2

RECHERCHE

- Conducteurs moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène (TTF), par A. Gorgues, M. Jubault, P. Batail 3
- Les accumulateurs au lithium : une journée d'étude, par M. Chemla 10

ENSEIGNEMENT

- Les statuts du savoir et la transposition didactique en chimie organique. Exemple des additions des halogénures d'hydrogène sur les composés éthyléniques (1^{re} partie), par R. Le Goaller, A. Loumouamou 12
- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 7 : L'analyse chimique médicale (fin) 19

HISTOIRE

- Davy et Faraday : Le contraste de deux génies (1^{re} partie), par Sir J.M. Thomas 23
- Robert W. Taft (1922-1996), par M. Berthelot, J.-F. Gal 28

INTERNET

- Courrier électronique, liste de diffusion, forums. Internet : pratique et étiquette, par Th. Ortega 30

EN BREF

NOUVEAUTÉS

LIVRES



Rédaction

Rédacteur en chef : Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

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

Comité de rédaction : J. Buendia (Roussel Uclaf), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carrèga (div. Matér. polym.), J.-C. Depezy (com. inter. Ens.), J.-B. Donnet (SIM et ancien président de la SFC), D. Duprez (div. Cata.), N. El Murr (div. Chim. anal.), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), J.-F. Gruson (IFP), J.-P. Guetté (CNAM), B. Jacquet (SFC), C. Jeanmart (SFC), J.-M. Lefour (Polytechnique), J.-C. Mendelsohn (Elf Atochem), P. Millié (div. Chimie physique), Th. Ortega (clubs de jeunes), R. Ouliac (Rhône-Poulenc), G. Ourisson (ULP, Strasbourg), A. Picot (Prévention des risques chimiques), M. Quarton (div. Chim. solide), E. Samuel (div. Chim. coord.), G. Schorsch (SFC), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel (club Histoire)

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, la base de données PASCAL.

Édition

Société Française de Chimie.

Directeur de la publication : le président de la Société Française de Chimie.

Imprimerie : SPEI - 54425 Pulnoy

ISSN 0151 9093

Commission paritaire : en cours

Publicité : EDIF, Le Clémenceau, 102, avenue Georges Clémenceau, 94700 Maisons-Alfort.

Tél. : 01.43.53.64.00. Fax : 01.43.53.48.00.

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

Tarifs 1997

L'Actualité Chimique
(11 numéros par an)

• Particuliers/Institutions

France 1 050 FF
Étranger 1 260 FF

• Étudiants*

France 420 FF
Étranger 630 FF

* Sur présentation de la carte d'étudiant

• Membres de la SFC

Tarif préférentiel (voir p. 40)

Abonnement :

Société Française de Chimie, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61

Prix de vente au numéro : 100 FF

© SFC, 1997 - Tous droits réservés - Dépôt légal : mars 1997

Index des annonceurs

• Advanced chemtech	IV ^e de couv.	• Hexachimie	p. 21
• Artec	p. 29	• Maison de la Chimie	III ^e de couv.
• Carboxique	p. 9	• Pierre Fabre	p. 22
• ChemCad	p. 27	• Waters	II ^e de couv.
• Finetech	p. 11		

Pour l'enseignement d'une chimie vivante

Plusieurs événements, plus ou moins récents, induisent une réflexion en profondeur sur l'enseignement des sciences, et en particulier de la chimie. De la vérité révélée, de la doctrine totalement élaborée, qui ont constitué pendant longtemps l'image de la science telle qu'elle a pu appa-

raître aux élèves et aux étudiants, on commence à passer progressivement à la présentation d'une science produite par l'intelligence humaine, qui s'est construite lentement, difficilement, à la faveur d'intuitions, d'erreurs, de réflexions, d'expériences, parfois géniales, et qui poursuit son évolution grâce à des moyens techniques de plus en plus puissants, des supports théoriques de plus en plus performants, et des besoins de connaissances de mieux en mieux exprimés par la société, en particulier par l'industrie. L'article de R. Le Goaller et A. Loumouamou sur les statuts du savoir, publié dans ce numéro de *L'Actualité Chimique* et dans le numéro suivant, illustre bien cette approche.

D'une science désincarnée, difficilement accessible à une grande partie de la population, on s'efforce aujourd'hui de passer à une science qui vit et qui participe pleinement à la résolution des grands problèmes de la société ou, plus simplement, à notre vie quotidienne.

C'est ainsi que les Olympiades nationales de la chimie ont contribué, et contribuent encore à cette évolution, après avoir inspiré les nouveaux programmes des collèges, des lycées et des classes préparatoires, en apportant aux enseignants une démarche et une documentation qui permettent de mettre en valeur toute la richesse de l'expérimentation au laboratoire, et de rapprocher la chimie de la vie quotidienne.

De même, le rapport « *Chemistry, Europe and the future* * », établi par l'Alliance AllChemE (voir *L'Actualité Chimique*, 1997, 1, p. 20-21), a l'ambition de présenter aux décideurs nationaux et européens, comme aux éducateurs et à l'opinion publique, ce qu'apporte la chimie actuelle au bien-être, à la santé, à la prospérité des peuples de notre continent, et de suggérer les dispositions qu'il convient de prendre pour que la chimie continue à préserver et à améliorer ces conditions d'existence.

Sur un plan plus fondamental, différentes études sur l'évolution des idées et des conceptions des chimistes au cours des siècles, c'est-à-dire sur l'élaboration de la chimie d'aujourd'hui, révèlent l'importance de l'approche épistémologique pour la bonne compréhension des concepts, des règles, des théories actuelles de la chimie. A cet égard, le petit ouvrage d'Adolphe Pacault, *Du feu*, que nous avons présenté dans les colonnes de *L'Actualité Chimique* (1997, 1, p. 36) est riche d'enseignements. Et nous ne doutons pas que le Club d'Histoire de la chimie, qui vient de s'affilier à notre Société, apportera beaucoup dans ce domaine.

Il nous paraît important que la SFC participe à cette évolution, et assure sa promotion. Il s'agit là d'un des objectifs que nous nous sommes fixés en organisant le colloque sur l'enseignement de la chimie au Congrès SFC 97.

Il nous semble en effet essentiel que, grâce à son enseignement, la chimie apparaisse de plus en plus à notre jeunesse, aux parents, aux médias, à nos dirigeants comme une science vivante, qui a beaucoup contribué à l'épanouissement de notre civilisation, et qui est indispensable à son développement et à sa prospérité futurs.

G. Montel
Rédacteur en chef

* Il est actuellement diffusé en anglais, et doit être prochainement traduit et diffusé en français à la faveur d'une collaboration entre le Cefic, l'UIC et la SFC.

Conducteurs moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène (TTF)

Alain Gorgues* professeur, Michel Jubault* professeur, Patrick Batail** directeur de recherche CNRS

Summary : *Molecular conductors of the tetrathiafulvalene (TTF) series*

After a short introduction on the organic metals of the TTF series, main research trends aiming at improving their transport properties are presented. In order to enhance their dimensionality, we have mainly focused on S-enriched TTF derivatives endowed with a great spatial extension thanks to the substitution of the TTF core with two or four 1,4-dithiafulvene-6-yles side arms. We report on their synthesis, their tremendous π -donor ability, and their electrooxidation in the corresponding electroconductive cation radical salts. The stoichiometry of the salts can be predicted by thin layer cyclic voltammetry, and their solid state structures are studied by X-ray diffraction. Other search trends are also presented aiming at organizing the materials either through weak bonding interactions such as hydrogen bonds, mesogenic, amphiphilic and fluorophilic effects, or by taking advantage of the size difference between both donor and acceptor partners.

Mots clés : *Métaux organiques, tétrathiafulvalène, donneur- π , électrocrystallisation.*

Key-words : *Organic metals, tetrathiafulvalene, π -donor, electrocrystallization.*

Le transport du courant électrique a été longtemps considéré comme l'apanage des métaux. La découverte [1] des matériaux organiques conducteurs de l'électricité, il y a plus de vingt ans, a profondément bouleversé cette vision des choses et, depuis, l'élaboration et l'étude des conducteurs organiques ou « métaux organiques » occupent une position importante au sein des sciences moléculaires où l'on voit se croiser des disciplines aussi diverses que la chimie organique, l'électrochimie ou la physique du solide.

Les complexes de transfert de charge et les sels de cations radicaux des dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) constituent historiquement les premiers exemples de conducteurs moléculaires. Ces matériaux cristallins sont constitués de colonnes séparées, d'une part de donneurs- π partiellement oxydés empilés, et d'autre part d'accepteurs d'électrons ou de contre-ions négatifs X^- (figure 1). C'est la migration des électrons le long des colonnes de donneurs dans un état de valence mixte qui confère les propriétés électroconductrices [2].

Depuis leur découverte au début des années 70, ces matériaux ont suscité un intérêt considérable, motivé notamment par les propriétés supraconductrices que présentent certains d'entre eux au dessous d'une certaine température appelée température critique (T_c), éventuellement sous forte pres-

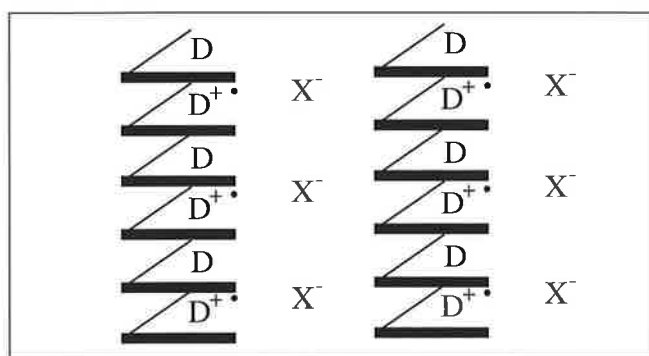


Figure 1.

sion. Depuis, les enjeux théoriques et économiques importants liés à la supraconductivité ont entraîné un intense effort de recherches qui visent à la fois l'amélioration des propriétés de transport de ces matériaux à basse température et une meilleure compréhension des mécanismes qui en sont responsables.

Très tôt, il est apparu qu'une des principales limitations aux propriétés de transport de ces matériaux résidait dans leur caractère unidimensionnel (1D). En effet, la théorie prévoit et l'expérience confirme qu'en dessous d'une certaine

* Université d'Angers, UMR CNRS 6501, 2, bd Lavoisier, 49045 Angers Cedex.

A. Gorgues. Tél. : 02.41.73.53.76. Fax : 02.41.73.54.05. E-mail : gorgues@univ-angers.fr

M. Jubault. Tél. : 02.41.73.53.78. Fax : 02.41.73.54.05. E-mail : jubault@univ-angers.fr

** UMR CNRS 110, Institut des Matériaux de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex 03. Tél. : 02.40.37.39.51. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : batail@CNRS-imn.fr

température (T_{M-I}), de tels matériaux subissent de brutales transitions métal-isolant consécutives à de subtiles transitions cristallines (distorsions de Peierls) dues à des couplages électrons-phonons. En conséquence, le problème rapidement posé a été de savoir comment éviter ces transitions afin de conserver une conductivité de type métallique, et même si possible d'atteindre l'état supraconducteur. Toutes les stratégies visant à le résoudre ont consisté à préparer des matériaux présentant une dimensionalité supérieure à 1.

Pour ce faire, les efforts ont essentiellement porté sur des modifications structurales [3] du donneur- π en partant du motif de base TTF, et ils ont été essentiellement poursuivis dans trois directions (figure 2) :

1 - Remplacement du soufre par des chalcogènes à orbitales plus diffuses (Se, Te) afin d'améliorer les contacts interchaînes entre les donneurs ; ceci s'est soldé par la découverte des premiers supraconducteurs moléculaires, à base de tétraméthyltétratétrasélnafulvalène, par le groupe franco-danois de Jérôme et Bechgaard au début des années 1980 [4].

2 - Substitution des 4 atomes d'hydrogène du TTF par des substituants riches en chalcogènes dans le même but, ce qui s'est traduit par l'obtention de sels franchement 2D, notamment ceux dérivant du fameux bis(éthylène-dithio)tétrathiafulvalène [5] (BEDT-TTF) dont l'un détient le record actuel de température critique de supraconductivité dans cette série, $T_c = 12$ K.

3 - Remplacement de la double liaison centrale du TTF par des systèmes conjugués plus étendus. Cette approche, plus récente [6], fait actuellement l'objet d'une intense activité puisque l'extension spatiale des donneurs vise à la fois :

- une meilleure stabilisation des états oxydés,
- une diminution des répulsions coulombiennes dans les états polycationiques,
- une dimensionalité accrue des matériaux par multiplication des interactions liantes π et le renforcement des contacts inter- et intrachaînes par diminution des répulsions coulombiennes grâce à des densités de charge atténuées.

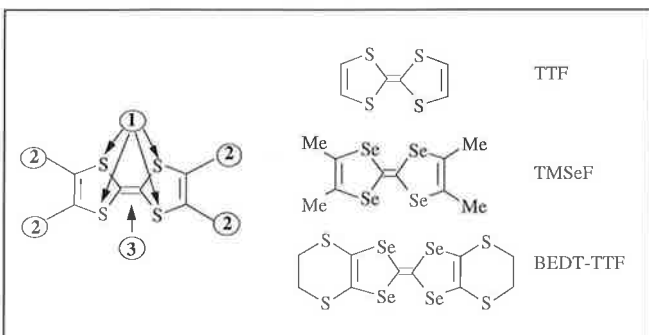


Figure 2 - Les 3 stratégies de modification du TTF.

A côté de ces trois grands axes de recherche, on trouve également quelques autres pistes visant à contrôler l'architecture des matériaux par le biais d'interactions liantes non covalentes de faible énergie : liaisons hydrogène, effets amphiphiles, mésogènes, fluorophiles...

Notre démarche s'inscrit dans ce cadre général, nos efforts s'étant plus particulièrement concentrés sur les maté-

riaux dérivant d'analogues " géants " du TTF (ATTf), c'est-à-dire dotés d'une grande extension spatiale et très enrichis en atomes de soufre.

Le lecteur aura compris qu'une telle recherche ne peut être que pluridisciplinaire puisqu'elle nécessite une collaboration constante entre :

- l'organicien, pour la synthèse des nouveaux donneurs,
- l'électrochimiste, pour l'étude des propriétés rédox des nouvelles molécules,
- le chimiste des matériaux pour leur préparation par électrocristallisation ainsi que l'étude de leur architecture cristalline et de leur structure électronique,
- le spectroscopiste (IR, Raman, UV-visible...),
- le chimiste théoricien de l'état solide, pour les interprétations théoriques,
- les physiciens de la matière condensée, à la fois expérimentateurs et théoriciens, pour la qualification et l'interprétation des diagrammes de phase des matériaux (conductivité électronique, susceptibilité magnétique en fonction de P, T et H).

La brève analyse suivante illustre, à l'aide de quelques exemples, les facettes multiples de ces recherches.

Les TTF angevins (ATTf)

Ces donneurs dotés d'une grande extension spatiale et très enrichis en atomes de soufre se distinguent par la conjugaison, au travers d'un cœur TTF ou ses vinylogues, de plusieurs moitiés de TTF, les portions oxydables-1,3 dithiole-2-ylidènes. Ils peuvent être représentés par la formule générale du schéma 1 dans laquelle le carré hachuré symbolise le cœur TTF ou analogues éthyléniques du TTF autorisant la conjugaison de n (2, 3 ou 4) bras 1,4-dithiafulvène-6-yles.

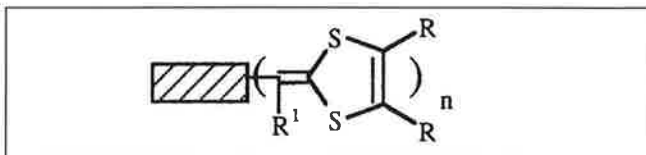


Schéma 1 - ATTf.

Synthèse des ATTf [7]

Elle fait appel, dans une dernière étape, à l'oléfination selon Wittig (Horner) des dérivés polycarbonylés correspondants à l'aide d'ylures de phosphore W ou d'anions phosphonates P (réactifs d'Akiba [8]) véhiculant la portion 1,3-dithiole-2-ylidène convenablement substituée par des groupes R ou R-R très variés, donneurs ou accepteurs, et éventuellement à effet solubilisant : CO_2Me , $(\text{CH}=\text{CH})_2$, SMe , $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$, H, Me... (schéma 2).

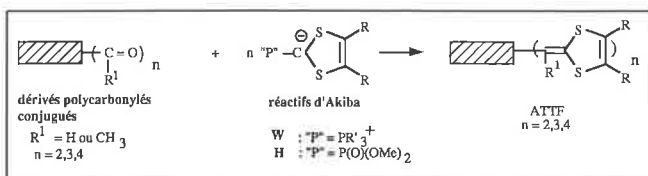


Schéma 2.

Quelques exemples de ATTF sont présentés dans le schéma 3 ; à noter que plusieurs analogues séléniés présentant la partie centrale TSeF ont été également atteints.

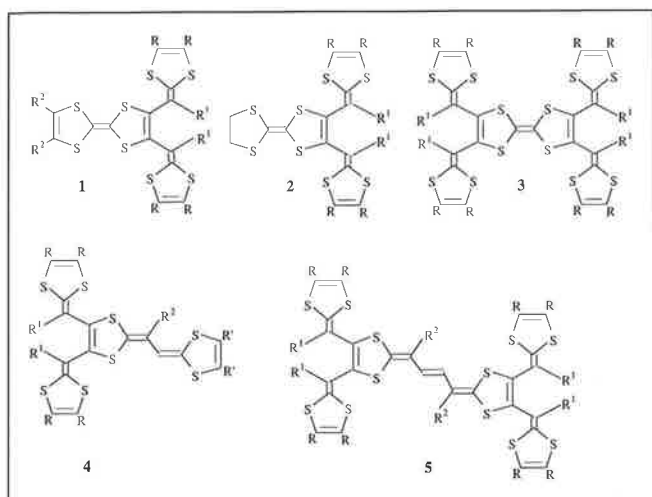


Schéma 3.

La préparation des réactifs phosphorés d'Akiba était bien documentée ; seules quelques précisions supplémentaires sur leur stabilité et leur réactivité à l'égard des aldéhydes et des cétones ont été apportées durant nos travaux. En revanche, nous avons dû mettre au point la synthèse des dérivés polycarbonylés de départ. Pour ce faire, nous avons tiré profit de notre expérience sur les alcynes électrophiles (en particulier acétylènedicarbaldéhyde-ADCA [9] - et dérivés) en opposant de tels réactifs porteurs de une ou deux fonctions carbonylées à divers nucléophiles soufrés (ou séléniés). Ainsi, les séries di- et tétraformyl-TTF (ou TSeF) ont été atteintes au départ de l'éthylènebis(2-thiothiopyran) (ou de son analogue sélénié) ce qui permet une introduction de la portion soufrée S-CS-S, avec extrusion d'éthylène, sur le monoacétal de d'ADCA (schéma 4).

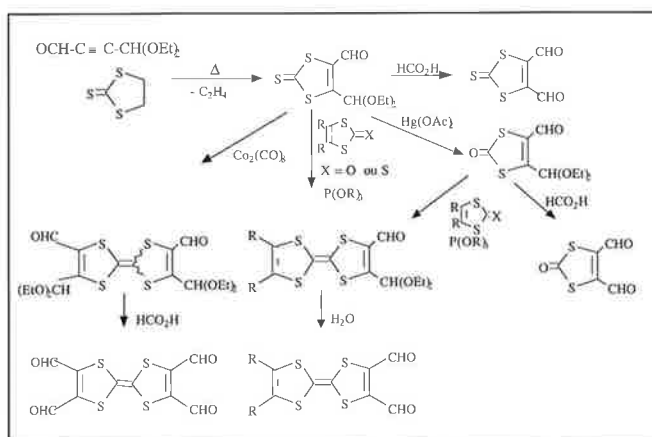


Schéma 4.

La construction du noyau TTF nécessite ensuite un couplage avec perte de deux chalcogènes (X) d'un 2-(thi)oxo-1,3-dithiole soit sur lui-même (couplage symétrique) ou sur un dérivé différemment R-substitué (couplage dissymétrique) à l'aide de phosphites ou de dicobaltoctacarbonyle.

Les autres étapes sont triviales : désacétalisation par formolyse ou hydrolyse à la silice humide, conversion de C=S en C=O par l'acétate mercurique.

Pour atteindre le tétraacétyl-TTF (R = CH₃, R' = CO-CH₃, schéma 5), nous avons mis en œuvre une cycloaddition en série organométallique, entre l'hex-3-yne-2,5-dione, comme alcyne électrophile, et un complexe η(2)-CS₂ du fer. Le TTF est ensuite obtenu par oxydation au diiode du complexe carbénique instantanément formé. Cette méthode est également utilisable pour atteindre divers TTF dialdéhydiques diversement fonctionnalisés : R = H et R' = H, CH(OEt)₂, CO₂Et, CONMe₂, CN.

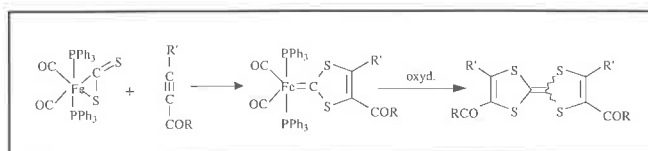
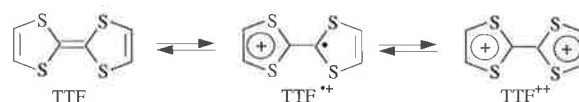


Schéma 5.

Pouvoir donneur des ATTF

De façon classique, il a été évalué par voltammétrie cyclique. Dans le cas du TTF lui-même, deux pics d'oxydation réversibles sont observés à Epa₁ = 0,37 et Epa₂ = 0,77 V.ECS dans l'acétonitrile. Cette réversibilité est symptomatique de la bonne stabilité des espèces TTF⁺ et TTF²⁺ engendrées, stabilité attribuée à la présence de 1 ou 2 sextets aromatiques, au demeurant absents dans le TTF neutre.



Les substituants 1,4-dithiafulvène-6-yles étant très électrodonneurs, les ATTF sont des donneurs beaucoup plus puissants que les dérivés dépourvus de tels substituants dont ils dérivent de sorte que leur première oxydation peut se manifester à des valeurs remarquablement basses (près de 0 V.ECS) (tableau I). En outre, de tels substituants étant

Tableau I - Valeurs des potentiels d'oxydation de quelques ATTF mesurés sur électrodes de Pt, par rapport à l'ECS.

Donneur	Milieu	Epa ₁	Epa ₂	Epa ₃	Epa ₄	Epa ₅
TTF	CH ₃ CN Bu ₄ NClO ₄	0,37	0,77			
1 R = R ₁ =R ₂ =H	DMF Bu ₄ NClO ₄	0,22	0,30			
3 R ¹ -R = (CH ₂ -CH ₂) ₂ R ¹ = H	TCE* Bu ₄ NClO ₄	0,08	0,17	0,51		
4 R ¹ -R' = S-(CH ₂) ₂ S R-R = (CH ₂ -CH ₂) ₂ R ² = pMePh	CH ₂ Cl ₂ Bu ₄ NPF ₆	0,06	0,23	0,85	1,26	
5 R = SMe R ² = pMePh	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN Bu ₄ NPF ₆	0,28	0,40	0,81	0,97	1,21

*1,1,2-Trichloroéthane

eux-mêmes oxydables, leur conjugaison avec un cœur TTF ou vinylogue de TTF confère aux ATTf un caractère multi-rédox de sorte que l'on peut observer, en plus des 2 stades d'oxydation classiques du cœur TTF, 2 ou 3 stades supplémentaires réversibles eux aussi (tableau I et figure 3). Ces états polycationiques stables ne sont évidemment possibles qu'en raison de la grande surface des molécules des donneurs, qui permet de diminuer les densités de charge et par conséquent d'atténuer les répulsions coulombiennes intramoléculaires.

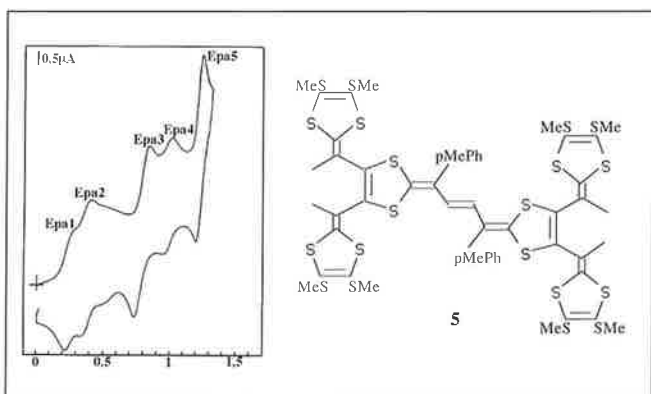


Figure 3 - Voltammogramme du donneur 5 ; électrode de Pt ; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$; Bu_4NPF_6 0,1M, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La diminution de ces répulsions au niveau des dications se manifeste aussi par une diminution de la différence $\Delta E_p = E_{pa2} - E_{pa1}$ lorsque l'on passe du TTF aux ATTf (tableau I).

Le caractère multi-rédox de nos ATTf a posé d'emblée le problème de la détermination du nombre d'électrons échangés à chaque stade d'oxydation observé. La microcoulométrie instantanée utilisant la technique de la voltammétrie cyclique en couche mince [10] (VCCM), mise en œuvre habituellement pour résoudre ce genre de problème, a donné des résultats inespérés puisqu'elle permet de prévoir l'existence ou non de sels à valence mixte et d'en évaluer leur stoechiométrie.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 4 la VCCM du tétraméthyltétrathiafulvalène (TMTSF), donneur bien connu pour conduire après oxydation anodique en présence de Bu_4NPF_6 , à un sel à valence mixte de stoechio-

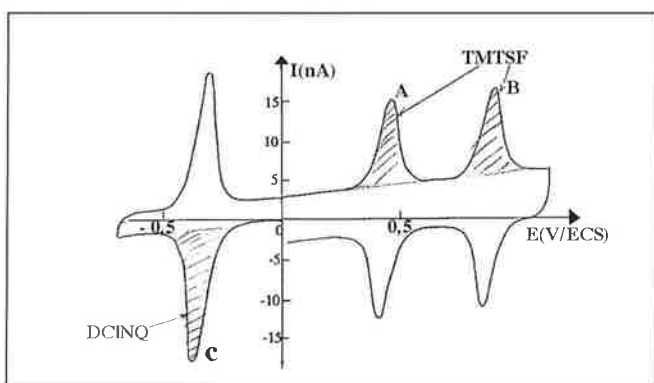
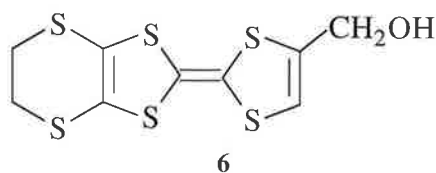


Figure 4 - Voltammétrie cyclique en couche mince (VCCM) de TMTSF ($2,34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) en présence de DCINQ ($1,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) ; électrode de Pt ; CH_2Cl_2 ; Bu_4NPF_6 1M.

métrie 2:1, à savoir $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$. La technique consiste à enregistrer le voltammogramme du donneur (ici TMTSF, pics A et B), en présence d'un étalon coulométrique interne (ici la 2,3-dichloronaphtoquinone DCINQ) dont la réduction (pic C) à 1 mole d'électron par mole, dans les conditions de l'expérience, est parfaitement établie. Il suffit alors de calculer les rapports (aire du pic A ou B/aire du pic C) pour en déduire le nombre d'électrons échangés à chaque étape d'oxydation du donneur. Le résultat obtenu dans le cas du TMTSF, est $n = 0,5$ mole d'électron par mole de donneur pour le pic A comme pour le pic B. Au 1er stade (pic A), une molécule sur deux est donc oxydée conduisant ainsi au sel à valence mixte 2:1 effectivement isolé par électrocrystallisation.

La fiabilité de la méthode a été testée sur plusieurs donneurs dérivés du TTF pour lesquels la stoechiométrie des sels à valence mixte, formés par électrocrystallisation, était bien connue [11].

L'application de la méthode à de nouveaux donneurs dérivés du TTF, en particulier au dérivé hydroxyméthylé 6 suivant :



a permis de prévoir une stoechiométrie 2:1 pour le sel à valence mixte formé au premier stade d'oxydation. Le sel effectivement isolé après oxydation anodique de 6 à intensité imposée (électrocrystallisation, voir plus loin) présente bien la stoechiométrie prévue.

Signalons enfin que la méthode permet aussi de prévoir l'existence de valences mixtes correspondant à des états d'oxydation plus élevés des donneurs. Un exemple en est fourni avec le donneur D suivant, pour lequel on observe (figure 5), en présence de Bu_4NPF_6 , deux pics d'oxydation

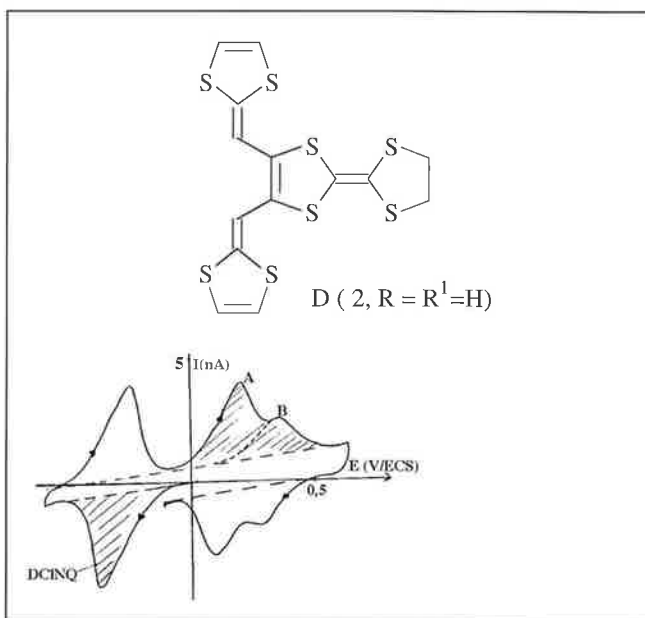


Figure 5 - VCCM de D ($0,07 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) en présence de DCINQ ($0,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), 1,1,2-trichloroéthane (TCE) Bu_4NPF_6 1M.

A et B très proches et dont la somme des surfaces sous pic correspond à l'échange de 1,5 mole d'électron par mole de D [6b]. L'obtention d'un sel à valence mixte de stoechiométrie D_2X_3 est alors attendue par oxydation anodique de D à un potentiel (contrôlé) correspondant au second pic B (études en cours).

Synthèse des matériaux - électrocrystallisation [13]

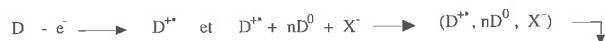
Le terme d'électrocrystallisation recouvre le concept de croissance cristalline sur l'électrode d'entités générées électrochimiquement, par oxydation ou réduction d'un précurseur soluble dans la solution d'électrolyte. C'est une méthode de choix pour l'élaboration de monocristaux de sels d'ions radicaux de grande pureté car tous les composants intervenant dans une cellule d'électrolyse (donneurs, électrolyte, solvants) peuvent être parfaitement purifiés avant d'y être engagés. En effet, le caractère de basse dimensionnalité de ces matériaux (1D, 2D) les rend beaucoup plus sensibles à la présence d'impuretés (un seul défaut dans une chaîne interrompt cette dernière alors qu'un conducteur tridimensionnel permettrait de la contourner !).

En pratique, l'application d'un courant faible entre les deux électrodes conduit à l'oxydation du donneur dissous dans le compartiment anodique. L'association du radical cation (ou d'un agrégat de radicaux cations ainsi formés) à un anion apporté par l'électrolyte peut conduire à la formation d'un sel insoluble dans des conditions expérimentales de concentration, de solvant et de température requises. L'utilisation d'une source de courant continu et constant permet ainsi de contrôler très précisément la quantité de courant fournie à l'électrode, donc la concentration locale à son voisinage en espèces oxydées et par conséquent la vitesse de croissance des cristaux. C'est la combinaison de ces paramètres qui conditionne le succès d'une électrocrystallisation, les conditions préalables étant la stabilité des radicaux cations formés et la grande pureté des produits engagés.

Le sel généré à l'électrode peut y précipiter ou y cristalliser, sous forme d'un matériau de stoechiométrie 1:1 :



Cependant, il arrive fréquemment, en particulier avec des molécules organiques planes possédant un nuage d'électrons π , que le radical cation formé à l'électrode s'associe à une (ou plusieurs) molécule(s) de donneur neutre (se trouvant sans doute déjà en solution sous forme associé(es) préalablement au processus de cristallisation) pour conduire alors à des matériaux de stoechiométrie 1:2, 2:3, etc. :



Le processus d'électrocrystallisation est particulièrement favorisé dans ces derniers cas. En effet, les sels à valence mixte ainsi formés sont souvent eux-même conducteurs et peuvent alors aussi jouer le rôle d'électrode, le cristal continuant dans ces conditions à « pousser » sur lui-même.

Un exemple de matériau [6b]

Ainsi, l'électrocrystallisation du donneur **2** ($R = R' = H$) en présence de $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ dans un mélange de 1,1,2-trichloroéthane et d'éthanol conduit-elle à la formation sur l'anode d'aiguilles noires dont la résolution structurale aux rayons X montre qu'il s'agit d'un sel de stoechiométrie 1:1, c'est à dire $2^{+\bullet} \text{ClO}_4^-$. Ce matériau présente une structure très originale résultant de la forme particulière du donneur **2**. Comme la plupart de ces sels de radicaux cations, les espèces $2^{+\bullet}$, s'empilent les unes sur les autres, en se mettant ici tête-bêche (figure 6 dans laquelle 1 donneur sur 2 a été volontairement omis aux 4 coins). On a donc un recouvrement important entre nuages π dans cette direction d'empilement.

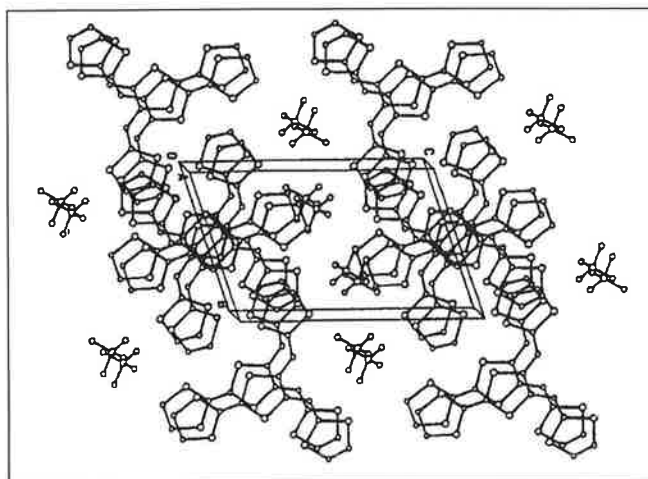


Figure 6 - Structure cristalline de $2^{+\bullet} \text{ClO}_4^-$.

D'autre part, les deux entités 1,3-dithiol-2-ylidène, fortement conjuguées avec le cœur de la molécule, forment une espèce d'empilement secondaire dans la direction transverse, conduisant ainsi à relier entre elles les colonnes identifiées plus haut. Cette structure donne au matériau un caractère bidimensionnel (2D) puisque la délocalisation électronique est désormais possible dans deux directions privilégiées, le long des colonnes d'une part et entre les colonnes d'autre part, grâce aux entités latérales 1,3-dithiol-2-ylidène.

L'obtention d'un matériau conducteur est subordonnée à deux exigences primordiales, (a) un recouvrement important entre nuages π dans au moins une direction, (b) une stoechiométrie, avec un nombre d'électrons de conduction permettant d'avoir une bande de conduction *partiellement* remplie. Dans le cas présent, l'arrangement en colonnes dans lesquelles les molécules tête-bêche sont faiblement dimérisées, conduit à la formation dans le solide de *deux* bandes d'énergie pouvant accommoder les électrons des entités $2^{+\bullet}$. La stoechiométrie 1:1 permet de remplir la première bande d'énergie la plus basse, tout en laissant la seconde vide, avec un gap de 0,35 eV entre les deux. Le matériau sera alors un semiconducteur. Malgré cela, le sel que nous avons décrit ici, qui est bien un semi-conducteur, présente une conductivité élevée à température ambiante ($0,4 \text{ S cm}^{-1}$) probablement due à cette structure cristalline bidimensionnelle très originale.

Autres pistes de recherche

A côté de ces recherches sur les ATTF qui constituent l'axe majeur commun de nos équipes respectives, nous avons également tenté d'ordonner les donneurs, dans les matériaux, grâce à des interactions liantes de faible énergie.

Organisations par liaisons hydrogène [12]

Une première tentative, assez réussie, et qui a été activement poursuivie à Orsay et Nantes, réside dans l'utilisation de l'effet directeur des liaisons hydrogène. Après avoir mis au point la préparation de l'alcool **6**, nous avons obtenu, par oxydation anodique, deux sels bien cristallisés de stoechiométrie $(6)_2ClO_4$ et $(6)_2ReO_4$.

Leur structure, déterminée par diffraction des rayons X, a révélé deux phases isostructurales κ , franchement 2D, constituées par l'empilement de dimères orthogonaux entre eux, ces dimères résultant du recouvrement de deux donneurs parallèles en état de valence mixte 1/2 (figure 7).

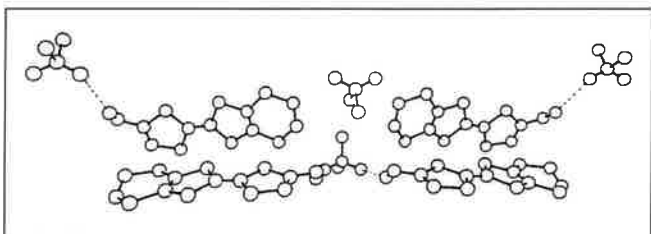
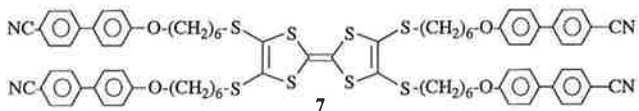


Figure 7 - Structure cristalline de $(6)_2ClO_4$ montrant l'orientation des donneurs par l'anion tétraédrique grâce aux liaisons hydrogène.

Comme dans les phases κ de nombreux sels supraconducteurs issus de BEDT-TTF, ces matériaux sont constitués de véritables murs de donneurs (agencés en dimères orthogonaux) séparés par des couches d'anions. En outre, on remarque que l'agencement orthogonal des donneurs semble être guidé par les liaisons hydrogène reliant les OH alcooliques et les atomes d'oxygène des anions tétraédriques perchlorate ou perrhéate. En dépit de leur stoechiométrie propice et de leur structure cristalline adéquate pour que ces matériaux présentent les propriétés de conduction de type métallique (leur structure électronique de bande est très comparable à celle du supraconducteur κ -(MD) $_2$ AuI $_2$), ces deux sels ne sont que semiconducteurs.

Organisations en cristaux liquides

Nous avons également tenté d'organiser le donneur TTF en cristaux liquides en substituant ses atomes d'hydrogène par des groupements à effet mésogène. Ainsi, nous avons récemment abouti, avec le composé **7**, à des phases présentant bien des propriétés cristaux liquides.

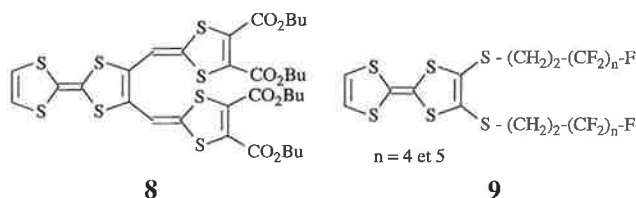


Par oxydation à l'iode, un complexe de transfert de charge solide, de stoechiométrie $7:I_{10}$, a été obtenu. Par

chauffage, il se transforme avec perte partielle d'iode en liquide isotrope qui, par refroidissement, donne de nouveaux cristaux liquides (phase nématique) de composition $7:I_5$ et dont les propriétés sont en cours d'étude.

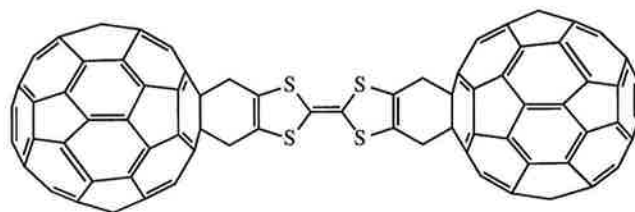
Organisations en couches de Langmuir-Blodgett

Ces couches ont pu être atteintes en introduisant sur le noyau TTF des groupements à effet amphiphile et/ou fluorophile (cf. les dérivés **8** et **9**), et certaines d'entre elles ont pu être dopées à l'iode, avec accès à des matériaux électroconducteurs.

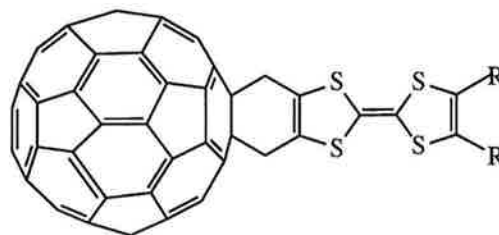


Donneurs hybrides TTF-C60

Pour en terminer avec nos tentatives de contrôle de l'architecture des métaux organiques de cette famille, nous voudrions indiquer nos travaux actuels sur la synthèse et l'étude de dérivés donneur- σ -accepteur tels que **10** ou **11**, constitués des portions C_{60} (l'accepteur) doublement liées au cœur TTF (le donneur). On peut raisonnablement espérer que de tels systèmes présenteront d'intéressantes propriétés électroniques et une dimensionalité supérieure à 1.



10



11

Conclusion

L'extension spatiale et l'enrichissement en soufre des nouveaux donneurs- π de la famille du TTF permettent donc, à la fois d'augmenter la dimensionalité des sels de cations radicaux et d'en améliorer la conductibilité électrique. L'excellent pouvoir donneur- π et la bonne réversibilité des différents stades d'oxydation observés en voltammétrie cyclique montrent que ces nouvelles molécules constituent des candidats potentiels de choix pour la préparation des sels

correspondants. De plus, la voltammétrie cyclique en couche mince indique d'emblée que certains de ces sels doivent présenter des valences mixtes inédites. L'utilisation de la technique d'électrolyse à potentiel contrôlé doit alors permettre l'accès sélectif à de nouveaux matériaux construits à partir d'espèces polycationiques.

Enfin, l'introduction d'interactions liantes de faible énergie, propices à une meilleure organisation des matériaux, semble être un voie très prometteuse compte tenu des immenses possibilités de synthèse offertes par la chimie organique.

Remerciements

Cet article résume brièvement les résultats de nombreuses thèses. Nous tenons ici à remercier très vivement nos jeunes thésards pour leurs travaux, en particulier MM Khanous, Belyasmine, Sallé, Frère, Morisson, Blanchard, Nozdryn, Nguyen, Leriche, Benhamed-Gasmi, Andreu, Bouille, Durand.

Nous remercions aussi toutes les personnes qui ont participé à ces recherches, en particulier les Dr Fourmigué, Boubekeur, Auban et, enfin, le Dr Jérôme et le Pr Bechgaard pour leurs encouragements au tout début de cette entreprise.

Références

- [1] a) Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V., Perlstein J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, p. 458.
b) Coleman L. B., Cohen M. J., Sandman D. J., Yamagishi F. G., Garito A. F., Heeger A.J., *Solid State Commun.*, **1973**, 12, p. 1125.
- [2] *Organic Conductors, Fundamental and Application*, édité par J.P. Farges, M. Dekker Inc., New York, **1994**.
- [3] a) Garin J., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1995**, 62, p. 249.
b) Schukat G., Fanghanel E., *Sulfur Rep.*, **1993**, 14, p. 245.
c) Schukat G., Richtert A. M., Fanghanel E., *Sulphur Rep.*, **1987**, 7, p. 155 et réf. citées.
- [4] Jérôme D., Mazaud A., Ribault M., Bechgaard K., *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95.
- [5] Williams J. M., Ferraro J. R., Thorn R. J., Carlson K. D., Geiser U., Wang H.H., Kini A. M., Wangbo M.M., *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*, Simon-Shuster, Englewood Cliffs, N.J. **1992**.
- [6] a) Yoshida Z.I., Sugimoto T., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, 27, p. 1573.
b) Sallé M., Gorgues A., Jubault M., Boubekeur K., Batail P., Carlier R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1996**, 133, p. 417.
- [7] Gorgues A., Jubault M., Belyasmine A., Sallé M., Frère P., Morisson V. et Gouriou Y., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1994**, 95-96, p. 235.
- [8] a) Ishikawa K., Akiba K., Inamoto N., *Tetrahedron Lett.*, **1976**, p. 3695.
b) idem, *Synthesis*, **1977**, p. 861.
c) idem, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, p. 2676.
- [9] a) Gorgues A., Simon A., Le Coq A., Hercouet A. et Corre F., *Tetrahedron*, **1986**, 42, p. 351.
b) Gorgues A., *Janssen Chim. Acta*, **1986**, 4, p. 21. Le monoacétal de l'ADCA est commercialisé par ACROS.
- [10] Carlier R. et Simonet J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1988**, p. 831.
- [11] a) Carlier R., Frère P., Sallé M., Roncali J., Jubault M., Tallec A. et Gorgues A., *Adv. Mater.*, **1993**, 5, p. 445.
b) Frère P., Carlier R., Boubekeur K., Gorgues A., Roncali J., Tallec A., Jubault M. et Batail P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 271.
- [12] Blanchard P., Boubekeur K., Sallé M., Duguay G., Jubault M., Gorgues A., Martin J. D., Canadell E., Auban-Senzier P., Jérôme D., Batail P., *Adv. Mater.*, **1992**, 4, p. 579.
- [13] Un article de revue, préparé pour le récent Galerne 96, est disponible auprès des auteurs : K. Boubekeur, M. Fourmigué et P. Batail, Institut des matériaux de Nantes.



INDUSTRIES UTILISATRICES

Secteur Aéronautique et Spatial,
Chimie, Pharmacie,
Parachimie, Sidérurgie,
Agro-alimentaire et Biologie.

POUR VOUS SERVIR, EN FRANCE

550 personnes.
18 centres de production et de distribution.

1^{er} PRODUCTEUR FRANÇAIS DE CO₂

Siège Social : Tour Ariane - 92088 PARIS LA DEFENSE - Cedex 22 - Tél. : 01. 42. 91. 70. 88 - Téléc : 613 211 - Fax : 01. 49. 01. 07. 31

ACTIVITÉS

Production et Distribution de

- GAZ CARBONIQUE (CO₂)
- GLACE CARBONIQUE
- GAZ INDUSTRIELS
- GAZ DE LABORATOIRE
- GAZ MEDICAUX

Vente et Installation des
MATERIELS DE MISE EN ŒUVRE.

→ Consultez l'Annuaire Electronique



Nom : **CARBOXYQUE**
Loc. : **La Défense**
Dépt. : **92**

Les accumulateurs au lithium : une journée d'étude

Paris, 5 décembre 1996

Marius Chemla* professeur, président du groupe Électrochimie

Summary : *A workshop on lithium batteries*

The last meeting of the SFC Electrochemistry group has been concerned with rechargeable lithium batteries development. Numerous applications of those high density energy electrochemical generators have been considered, especially in the field of electrical vehicles design.

Mots clés : *Accumulateurs, lithium, composés d'intercalation.*

Key-words : *Batteries, lithium, inclusion compounds.*

Le groupe Électrochimie de la Société Française de Chimie, en coopération avec la Société Française des Thermiciens, a organisé une Journée d'études sur les accumulateurs au lithium. Ce colloque, qui s'est tenu le jeudi 5 décembre 1996 à l'amphithéâtre Gaston Planté au Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris), a connu un grand succès puisque plus de 180 ingénieurs et chercheurs ont participé à cette réunion.

Il est vrai que la mise au point de ces générateurs électrochimiques rechargeables à haute densité d'énergie apporte une réelle avancée dans le domaine de toute l'électronique portable qui se développe avec une grande rapidité. Mais, en outre, ces générateurs provoqueraient une forte discontinuité dans le grand projet international prioritaire consacré au véhicule électrique qui contribuerait grandement aux économies d'énergie, à la préservation des ressources naturelles en hydrocarbures, ainsi qu'à la lutte contre la pollution des grandes agglomérations urbaines.

Les exposés ont été classés dans quatre thèmes principaux :

- 1) Conception générale et sécurité.
- 2) Évolution au cours des cyclages.
- 3) Modélisation et intercalation.
- 4) Matériaux électrolytes.

Une excellente description de la problématique actuelle des générateurs portables est présentée dans la première

conférence « Performances d'un accumulateur au lithium-carbone « lithium-ion » pour véhicule électrique ». Les travaux réalisés par l'équipe de la Saft, dénommée Advanced and Industrial Battery Group, constituent une avancée considérable dans les batteries à haute densité d'énergie. En effet, le couple Li-MnO₂ possède une densité d'énergie théorique de 850 Wh/kg par comparaison aux 190 Wh/kg pour le couple classique Cd-Ni. Il en résulte une densité d'énergie réelle de la batterie complète de 161 Wh/kg pour le couple Li-MnO₂, ou mieux encore 191 Wh/kg pour le couple Li-NiO₂, à comparer à l'énergie réelle de 40 Wh/kg pour la batterie Cd-Ni. L'emploi de Li métal pur à la négative (excellent pour les piles) n'est pas favorable pour les accumulateurs. En effet, à la recharge, la couche de passivation produite par le solvant à un effet surfactant qui favorise le dépôt de microparticules de métal, isolées les unes par rapport aux autres, ce qui crée du lithium exclu. C'est pourquoi, la formation d'un composé d'insertion du Li dans le carbone est très favorable et

permet d'atteindre 1 200 cycles de charge et décharge. De même, l'électrode positive est formée d'un oxyde métallique, dans un état de valence élevée, dont la structure est stabilisée par l'incorporation d'ions lithium au cours de la décharge. Cette batterie formée à partir de graphite à la négative et de LiNiO₂ à la positive est baptisée aux États-Unis système « rocking chair » en raison du transfert d'insertion de l'élément lithium entre NiO₂ et C. Cette batterie développée par la Saft permet une forte puissance et peut supporter 1 200 cycles même en régime de charge et décharge très rapide à C/2 ou même à C. Des batteries prismatiques de 100 Ah, de poids à peine supérieur à 3 kg, conservent quasiment l'intégralité de leur énergie lorsqu'elles sont utilisées à haute densité de courant.

Un intérêt particulier de ce type de générateur est lié au fait que la tension en circuit ouvert varie en fonction de l'état de charge de la batterie, ce qui est très important pour la connaissance de l'énergie disponible à tout instant. Cette caractéristique n'est pas toujours véri-

* Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire d'électrochimie, BP 51, bât. F 74, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.31.17. Fax : 01.44.27.38.34.

fiée pour les autres couples, ce qui pose le problème de la réalisation de l'équivalent d'une « jauge à essence ».

A partir de ce principe, différents modèles sont réalisables, par exemple sous forme d'enroulement de feuilles minces comme cela est proposé par une association de Bolloré avec EDF et le CEA. C'est pourquoi de nombreux travaux sont consacrés à la constitution de séparateurs ou d'électrolytes sous forme de feuillet de polymère imprégné de solvant afin d'y inclure les constituants ioniques. Quelle que soit la configuration, la structure se doit d'être parfaitement étanche à l'atmosphère environnante en raison de la présence de lithium élémentaire susceptible de subir, lors d'un endommagement accidentel, un échauffement très rapide pouvant aller jusqu'à l'inflammation. De nombreux essais faisant intervenir des traitements parfois brutaux sont alors nécessaires afin de s'assurer du respect des normes de sécurité en vigueur.

Ce programme de développement, au premier abord orienté vers des objectifs très appliqués, induit évidemment de nombreuses recherches fondamentales : nous citerons, par exemple, la détermination des structures d'insertion par diffraction d'électrons ou de rayons X, le rôle important des défauts d'empilement, le mécanisme de croissance dendritique du lithium à la négative, l'examen en microspectrométrie Raman des différentes espèces formées aux électrodes, les capacités d'autres oxydes métalliques comme V_2O_5 , CoO_2

ou $LaNb_2O_7$, ou encore les propriétés de transfert thermique lors d'un fonctionnement à haute puissance instantanée. En outre, des études du mécanisme d'insertion dans les phases solides orientent les recherches de chimie inorganique vers des modes de préparation des oxydes métalliques à réactivité contrôlée. Il en est de même pour la mise au point de méthodes de synthèse des constituants d'électrolytes utilisant $LiPF_6$ dans des solvants comme l'éthylène carbonate ou le propylène carbonate.

En raison de la haute réactivité du lithium élémentaire, même à l'égard des solvants organiques, la cinétique d'autodécharge de ces batteries exige un contrôle rigoureux. Ce processus néfaste est heureusement inhibé par la formation d'une couche de passivation, extrêmement protectrice, à l'interface des électrodes avec l'électrolyte. La réaction d'autodécharge peut intervenir aussi bien à l'électrode positive du fait du haut pouvoir oxydant des composés $LiMO_2$, soit au contact du lithium à l'électrode négative. Antérieurement, cette couche de passivation avait été attribuée à la formation de sels de lithium insolubles. Cependant, des hypothèses avaient été avancées selon lesquelles des réactions simultanées sur sites anodiques et cathodiques intervenaient lorsque la batterie est maintenue à son potentiel de repos. Ces hypothèses sont aujourd'hui bien confirmées par des études de spectroscopie infrarouge *in situ*, qui témoignent de la formation de composés organiques iso-

lants résultant de la décomposition du solvant. Il s'ensuit que l'optimisation de ce processus conduit à de nombreuses recherches spécialisées soit pour encapsuler les constituants d'électrodes, soit pour établir de nouvelles formulations de polymères, de solvants ou de choix de composés salins comme électrolytes. Ce domaine a nettement contribué à établir des liens de coopération entre les électrochimistes et les spécialistes de la chimie macromoléculaire pour réaliser des polymères dont les propriétés chimiques et mécaniques soient bien adaptées à la confection de générateurs à haute performance.

Pour conclure, il nous semble constater, au travers des nombreux résultats présentés au cours de cette journée, un développement impétueux des recherches dans ce domaine sensible, une collaboration étroite et fructueuse entre l'industrie et les organismes publics, une créativité des ingénieurs et scientifiques français qui aboutit à de nouveaux types de générateurs électrochimiques mis à la disposition du grand public dans un avenir presque immédiat. Il nous est agréable de remercier les pouvoirs publics et les organismes qui contribuent au soutien de ce programme particulièrement important : l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise des Énergies, la Commission européenne, les constructeurs automobiles, le ministère de l'Industrie, le ministère de la Recherche, le Predit ainsi que les différents conseils régionaux.

EXPERIENCE, FIABILITE DES PRODUITS, EFFICACITE DU S.A.V. DES SOLUTIONS ADAPTEES A VOS BESOINS POUR LE CONTROLE EN LIGNE DE VOS PROCEDES

- Analyseurs multicomposants par FTIR/FTNIR et NIR pour liquides et gaz
- Mesure de concentration/densité par réfractométrie et ultrasons
- Viscosimètres
- Spectromètres UV-visible
- Turbidimètres, colorimètres, fluormètres
- Analyseurs de particules en suspension - Analyseurs de gaz toxiques
- Capteur d'humidité par RF et IR.

FINETECH SARL, ZAC de Mercières 60200 COMPIEGNE - Tél. 03.44.23.13.14 - Fax : 03.44.23.16.65

Les statuts du savoir et la transposition didactique en chimie organique

Exemple des additions des halogénures d'hydrogène sur les composés éthyléniques

Raymond Le Goaller* maître de conférences, **Aubin Loumouamou*** étudiant en thèse de didactique des disciplines scientifiques

Summary : *Knowledge status and didactics transposition. Examples of additions of hydrogen halides on ethylenic compounds*

Scientific results obtained since 1970's in the additions of halogens halides confirm observations in apolar media from 1920's and allow their interpretation. The full results show scholar knowledge to be set upon some facts. It appears discontinuous and syncretic (overall and confuse perception). Well established facts don't allow a single mechanism, but rule out the carbocation intermediate.

Pedagogic knowledge considers only carbocation way, justifying the Markovnikov rule, without media effects. It is syncretic in another sense (merging of several doctrines) and doesn't transmit the erudite knowledge nor scientist's way of reasoning. Knowledge transfer from scientific to pedagogic sphere needs oversimplification and reorganisation of knowledge which dramatically modify the message.

Mots clés : *Additions électrophiles, Markovnikov, transposition didactique, statuts des savoirs, enjeux didactiques.*

Key-words : *Electrophilic additions, Markovnikov, didactic transposition, knowledge status, didactics challenges.*

La transposition didactique étudie les processus du passage entre la science qui se fait et celle qui s'enseigne et les relations entre ces deux aspects d'un même savoir scientifique. Nous tentons de décrire ici les connaissances accumulées au cours du temps sur « un morceau de savoir » assez bien délimité que constituent les additions électrophiles (AE) des halogénures d'hydrogène (HX) sur les doubles liaisons, dont l'enseignement est un des chapitres de base de l'étude des mécanismes réactionnels en chimie organique. Il fait notamment partie des programmes des classes préparatoires aux grandes écoles (avec étude de l'orientation, HF exclu) et les manuels de chimie, précisant « le savoir à enseigner, postulent habituellement un mécanisme en deux étapes : formation (lente) du carbocation par protonation de la double liaison suivie de la fixation (rapide) du nucléophile ».

Proposé initialement par R. Robinson en 1932 puis Ingold en 1934 [1], c'est-à-dire à l'époque où se développe la théorie électronique des réactions chimiques, l'existence du carbocation intermédiaire n'a jamais été réellement vérifiée. Dès 1940, Mayo et Walling [2] considéraient qu'il s'agissait d'une sursimplification et Robinson lui-même écrivait en 1959 à ce sujet : « *I have no objections to carbocation ions being written down, so long as you know that they do not exist. They are simply a useful summary of a concerted process* » [3].

Nous avons précédemment relaté [4] l'erreur d'interprétation (reconnue depuis) de Henne et Kayes en 1949, justifiant l'addition *anti*-Markovnikov de HBr sur le 3,3,3-trifluoropropène [5] par la formation du carbocation primaire, jugé dans ce cas, le plus stable. Dans cet article, nous réexaminons les résultats significatifs qui ont conduit progressivement à un décalage important entre « le savoir savant » et « le savoir enseigné », nous tentons d'illustrer à partir de cet exemple la problématique de la transposition didactique en chimie organique, nous examinons les réaménagement des savoirs impliqués et leurs conséquences prévisibles sur la formation à la démarche scientifique des étudiants.

* Laboratoire de pédagogie universitaire et de didactique de la chimie, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04.76.51.43.74. Fax : 04.76.51.43.82.

Première partie : Le savoir scientifique

Avant 1930 : « La préhistoire »

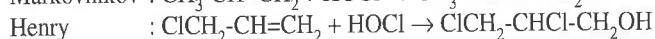
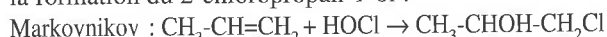
C'est semble-t-il, Berthelot qui le premier, a mis en évidence l'addition de l'acide iodhydrique sur l'éthylène, mais la première étude approfondie est due à Markovnikov en 1870 [7], qui fait également référence aux travaux de Wurtz. Dans le but de comprendre le sens de l'addition de l'acide hypochloreux sur le propène, il étudie l'action de HCl, HBr et HI sur les alcènes, les allènes et les alcènes halogénés, et énonce les lois qui conservent son nom :

« *Lorsqu'un hydrocarbure non saturé, de structure non symétrique, se combine avec un hydracide d'halogène, l'halogène s'additionne sur le carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire celui qui est le plus sous l'influence des autres atomes de carbone [...]. « Lors des additions aux chlorure et bromure de vinyle, propène chloré et analogues, l'halogène s'additionne sur l'atome de carbone déjà lié à l'halogène ».*

Il s'oppose rapidement, dans un conflit qui va durer près de vingt ans, à L. Henry qui, sans faire référence à ses travaux, avait en 1874, proposé une loi générale, suffisamment ambiguë pour soulever un problème d'antériorité :

« *Lorsqu'à un composé non saturé CⁿH^m, ..., Y, renfermant des chaînons carbonés non saturés, inégalement hydrogénés, tels que CH², CH et C, s'ajoute un système moléculaire XX', formé de radicaux simples ou composés, différents de nature, de qualité et d'énergie chimique, le radical X, négatif ou le plus négatif, se fixe sur le chaînon carboné le moins hydrogéné, et le radical X', le moins négatif, radical positif d'une manière absolue ou par opposition, se fixe sur le chaînon carboné le plus hydrogéné ».*

Dans le cas de l'addition de l'acide hypochloreux sur le chlorure d'allyle, Henry observait une orientation inverse de celle annoncée par Markovnikov sur le propène [8] et, généralisant hâtivement « sa » loi, concluait à une erreur d'interprétation de ce dernier qui aurait dû, selon lui (bel exemple des conséquences perverses de la dogmatisation), conclure à la formation du 2-chloropropan-1-ol :



On s'aperceva 75 ans plus tard qu'ils avaient tous deux raison et que le propène donne à 90 % le produit obtenu par Markovnikov et le chlorure d'allyle, à 70 % celui obtenu par Henry [9].

Prenant en compte diverses observations concernant les additions des HX et de ClOH sur les alcènes et notamment l'inversion d'orientation lors de l'addition de HBr à 100 °C sur le bromure d'allyle observée par Reboul [10], Markovnikov confirma sa loi de façon beaucoup plus prudente [11], en insistant sur le caractère trop absolu de celle de Henry :

« *Lorsqu'à une molécule non saturée CⁿH^mX, s'ajoute un autre système moléculaire YZ à une température basse, l'élément ou le groupe le plus négatif Y se combine avec l'atome de carbone le moins hydrogéné, ou avec celui qui était déjà en liaison directe avec quelque élément négatif ; mais, à des températures comparativement plus hautes, c'est l'élément Z qui se fixe sur le carbone le moins hydrogéné,*

c'est-à-dire que pour les mêmes substances, la réaction prend une marche tout à fait opposée à la première ».

Il prit la précaution de faire observer que « *sa régularité est souvent masquée* » ; il ajoutait à titre d'exemple : « *si nous avons l'intention de rechercher la régularité à laquelle est soumise la distribution de chaque groupe distinct de ClOH, lors de ses additions, nous devrions arriver à la certitude que les faits connus jusqu'à aujourd'hui ne donnent aucune réponse déterminée* ».

Le débat sur la régiosélectivité des additions électrophiles était lancé... il dure encore.

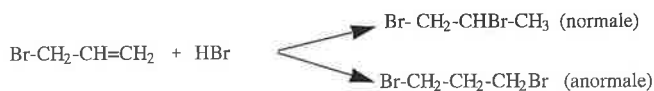
Jusqu'en 1930, les nombreux résultats apparaissent variés et apparemment contradictoires. Ainsi, Bayles et Nickolson [12] confirment l'orientation « Markovnikov » de l'addition de HCl sur CH₂=CH-S-CH=CH₂, mais la neurine, CH₂=CH-N⁺(CH₃)₃I⁻ [13] et les acides éthyléniques [14] conduisent à un résultat opposé. Les travaux de Young, Lucas et Dillon, constituent même une remarquable addition « anti-Markovnikov » spécifiquement « trans » [15] de HI sur les acides tiglique et angélique (2-méthylbut-2-énoïques Z et E), permettant après élimination thermique sur les adduits d'obtenir pour la première fois les deux isomères Z et E du but-2-ène.

Néanmoins le résultat n'est pas généralisable : l'addition de HBr sur les mêmes acides n'est pas stéréospécifique.

Dès 1925, Maas et coll [16] ont une approche tout à fait différente du problème, un peu rapidement tombée dans l'oubli. Considérant l'interaction HX-alcènes, ils mettent en évidence, par étude de l'abaissement des points de fusion des mélanges binaires, la formation de complexes 1/1 et 2/1 entre HBr et propène, puis HCl et propène, à l'état liquide (sans solvant), alors que l'éthylène n'en forme pas. Or ces acides réagissent rapidement sur le propène à 0 °C (et même lentement à -78 °C pour HBr) en donnant les 2-halogéno propane (50 %) et le 3-halogénohexane (25 %) correspondants alors que l'éthylène ne réagit pas. La réaction est plus rapide et plus complète lorsqu'on utilise deux équivalents d'acide (pour HCl, la vitesse de réaction est multipliée par 10 à 15). HBr montre une réactivité 200 fois plus forte que HCl, dont la présence favorise celle de HBr : un mélange équimoléculaire propène-HCl-HBr, réagit en effet presque aussi rapidement que le mélange propène-HBr en proportions 1/2. Étrangement, le coefficient de température de ces réactions est positif jusqu'à 45 °C, puis négatif de 45 à 70 °C, température critique, au-delà de laquelle le milieu devient hétérogène et la réaction très lente. En phase gazeuse, HCl ne réagit que pour une pression de l'ordre de 100 atmosphères et la réaction est limitée à 20 % en 400 jours alors qu'en phase liquide elle est pratiquement totale en quelques jours. Les auteurs concluent que le mécanisme en phase gazeuse est différent de celui en phase liquide et pensent que la réaction nécessite la formation des complexes 2/1 non envisagée à l'état gazeux. Kharasch [17] estime que les additions électrophiles peuvent être moléculaires, ioniques ou atomiques : les mercaptans, par exemple, qui s'additionnent de façon analogue aux HX sont peu soupçonnables de donner des additions ioniques.

1930-1950 : Le dogme et le doute

Cette période est manifestement dominée par la découverte de « l'effet Kharasch » ou « effet peroxyde » [18]. L'orientation de l'addition de HBr sur le bromure d'allyle, dans divers solvants, dépend de la présence ou non d'oxygène ou de peroxydes dans le milieu. En présence d'oxygène on obtient majoritairement le produit dit « anormal » ou « *anti*-Markovnikov », c'est-à-dire le 1,3-dibromopropane alors qu'en l'absence d'oxygène on obtient le 1,2-dibromopropane selon Markovnikov, toutefois, la formation du dérivé 1,3 n'est jamais totalement éliminée :



Avec HBr, la réaction est généralisable à presque tous les alcènes, mais HCl et HI dans les mêmes conditions donnent, sauf rares exceptions, les produits « normaux ». Les deux réactions ont un coefficient de température positif, mais celui de la réaction « anormale » est 2 fois plus grand que celui de la réaction « normale », ce qui explique bien les résultats de Reboul [10] : à basse température on obtient du 1,2 et, à haute température, du 1,3. En fait, jusqu'à cette date, du fait de la faible réactivité de HCl et des réactions secondaires (transpositions ou réductions) observées avec HI, la majorité des travaux a été réalisée avec HBr sans prendre les précautions nécessaires, ce qui veut dire que l'oxygène n'étant pas éliminé, les deux mécanismes pouvaient intervenir simultanément. Les résultats antérieurs sont donc difficilement interprétables.

Bien que quelques sceptiques continuent de penser que l'orientation est contrôlée par le solvant et que les peroxydes ne jouent qu'un rôle secondaire [19], l'explication présentée par deux équipes indépendamment [18, 20, 2] fait rapidement autorité : en présence d'oxygène et/ou de peroxydes, la réaction est radicalaire et l'orientation gouvernée par la stabilité des radicaux intermédiaires alors que, en présence d'inhibiteurs de radicaux, on peut postuler la formation du carbocation proposé par Robinson puis Ingold, et l'orientation est gouvernée par la stabilité de ce dernier. Cette hypothèse fournit en même temps une interprétation cohérente de la règle de Markovnikov, souvent appelée d'ailleurs « règle de Markovnikov modernisée », qui constitue encore bien souvent le dogme en la matière.

Néanmoins, malgré plusieurs hypothèses, aucune explication convaincante ne justifie le fait que HCl et HI ne donnent pas de changement d'orientation en milieu radicalaire (ce problème se situe hors de notre propos).

En ce qui concerne les additions électrophiles proprement dites, les transpositions observées par Whitmore lors des additions sur l'isopropyléthylène et le tertibutyléthylène [21] viennent étayer la thèse du carbocation intermédiaire mais de nombreuses autres observations apparaissent, de nature à insinuer le doute.

Les premières études cinétiques [22] montrent, en effet, que ces réactions sont remarquablement rapides dans les solvants non donneurs et lentes dans les solvants donneurs. L'ordre est le suivant : $\text{CHCl}_3 > \text{xylène} > \text{heptane} > \text{nitrobenzène} > \text{dioxane} > \text{éthers}$. De plus, dans les solvants non

donneurs, HCl et HBr réagissent à des vitesses comparables alors que dans les solvants donneurs la réaction de HBr est beaucoup plus rapide que celle de HCl. Les auteurs établissent que la réaction n'est pas d'ordre 2, l'ordre par rapport à l'acide étant supérieur à 1.

En phase gazeuse, Kistiakovsky et Stauffer [23] confirment que la réaction possède une énergie d'activation très grande (30 kcal. mol⁻¹). A basse température elle est donc très lente et, à haute température, l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation de l'alcène.

Mais c'est surtout Mayo et coll. [24] qui montrent que, dans les solvants non-donneurs au moins, les résultats ne sont pas compatibles avec la formation du carbocation. La réaction de HCl sur l'isobutène dans l'heptane est cinétiquement complexe et ne correspond pas à un ordre unique : $v = k [\text{alcène}][\text{HCl}]^n$ avec $n = 2$ et 3 . D'autre part, le refroidissement du mélange à -78°C , suivi d'un réchauffement rapide à 0°C , permet de doubler la vitesse de réaction. Leurs conclusions confirment les résultats obtenus hors solvant par Maas : la réaction dans un solvant non ionisant se fait avec une énergie d'activation très basse et ne peut consister en une réaction bimoléculaire simple. L'ordre 3 par rapport à HCl peut s'expliquer soit par réaction entre un complexe isobutène-HCl 1/1 sur un dimère de HCl, soit par réaction du complexe 2/1 sur HCl. L'influence de la température peut se justifier par le fait que lorsque le milieu est refroidi à -78°C , la concentration du complexe, dont la chaleur de formation est évaluée à environ 5 kcal.mol⁻¹ et la constante de formation de l'ordre de 0,3, est beaucoup plus grande.

Autre résultat surprenant [25] : la dilution par le pentane provoque une modification de l'orientation de la réaction. L'étude de la réaction de HBr sur le propène dans ce solvant, confirme les observations précédentes, c'est-à-dire une réaction d'ordre 4 et une faible énergie d'activation, et montre la formation du 1-bromopropane (considéré jusque là comme le produit d'une addition « anormale »), ce qui avait déjà été relevé dans plusieurs cas : styrène, 2-bromobutène et isobutène [26], mais qui reste une énigme. En l'absence de solvant, le styrène ne donne pas d'effet Kharasch, mais dans les hydrocarbures, même en présence d'inhibiteurs radicalaires, il donne très majoritairement le 2-bromo,1-phényléthane [27].

Les acides et esters α -éthyléniques ne donnent pas d'effet « peroxyde » et ne subissent pas d'inversion de réactivité dans le pentane [27].

Plusieurs équipes [28] confirment les additions *anti*-Markovnikov et *trans* sur les acides et nitriles α -éthyléniques. Les éthers, thioéthers et esters vinyliques ainsi que les halogénures de vinyle, fixent l'halogène en α de l'hétéroatome.

1950-1970 : De la nature de l'intermédiaire

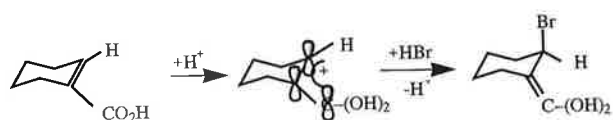
En 1950, Henne et Kaye [5] attribuent l'orientation *anti*-Markovnikov de l'addition de HBr et HCl sur le 3,3,3-trifluoropropène au fait que le groupe CF_3 polarise le système de façon à rendre le carbone central plus négatif que le carbone terminal et le carbocation primaire plus stable que le

carbocation secondaire, ce qui semble confirmé par une étude théorique [31]. Néanmoins, ce mécanisme est démenti en 1970 par Myhre et Andrews [5 et 30] qui montrent que ce composé ne réagit pas avec les acides les plus forts (FSO₃H et ClSO₃H) et attribuent les réactions observées à la formation intermédiaire d'un carbocation plus stable : CH₂=CH-CF₂⁺ par action initiale de AlCl₃ (dont la présence indispensable a été oubliée) sur le trifluoropropène [4].

En l'absence de solvant, le 1-phényl,2-méthylprop-1-ène subit, à la différence du styrène et du 1-phényl propène, une addition inverse conduisant quantitativement au 1-phényl,2-méthyl,2-chloropropane [29].

D'autres travaux, portant essentiellement sur la stéréochimie de la réaction continuent d'alimenter le doute sur le carbocation tel qu'il a été proposé par Henne et par Ingold.

Les systèmes α, β insaturés confirment leur capacité à donner des *trans* additions : pour Vaughan *et al* [32] les grandes différences de vitesses observées selon les substrats montrent que l'étape cinétiquement déterminante des additions de HCl et HBr sur les acides α-éthyléniques est la formation de la liaison C-X sur l'acide protoné, conduisant à une addition *trans* :



Ces réactions sont menées à 100 °C dans l'acide acétique et sont accompagnées d'épimérisations, et de formation ultérieure de produit de *cis* addition dont la quantité dépend du temps de réaction. L'étude des additions sur les cétones α, β-éthyléniques conduit à des conclusions très semblables [33] et on a démontré que les énones pouvaient donner des sels avec les halogénures d'hydrogène [44] avec, dans le cas de HBr et HI, absorption de deux moles de HX et formation du contre ion de formule HX₂⁻.

Au cours de la période 1954-1970, des observations variées et même contradictoires apparaissent sur les additions aux alcènes proprement dits. Hammond établit, dès 1954, de fortes présomptions en faveur d'une *trans* addition de HBr ou HCl sur le 1,2-diméthylcyclohexène puis sur le 1,2-diméthylcyclopentène, à 0 °C, aussi bien dans le pentane que dans l'acide acétique [34] : le pourcentage de produit *trans* est de l'ordre de 90 %, la fraction de produit *cis* obtenu est attribuée à une isomérisation ultérieure. Néanmoins, lorsque le mélange est refroidi à - 78 °C, puis laissé réchauffer dans un bain de glace-acétone, il observe plus d'addition *syn*. Il note également que l'addition de HBr au 1,2-diméthylcyclohexène fournit plus d'addition *syn* que celle de HCl sur le 1,2-diméthylcyclopentène : les conclusions ne sont pas généralisables.

Les raisons de l'attaque *trans* restent obscures, mais les auteurs supposent la formation d'un ion complexe intermédiaire faisant intervenir plusieurs molécules d'halogénure d'hydrogène pour expliquer l'ordre partiel élevé par rapport à l'acide : la notion de carbocation évolue vers celle d'un ion intermédiaire complexe (schéma 1).

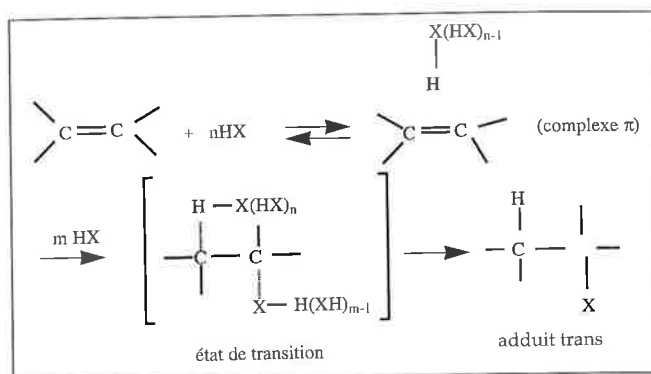


Schéma 1 - Schéma de Hammond.

A l'inverse, Dewar et Fahey [35] établissent que les additions à un système rigide comme l'indène mais également aux phénylpropène *cis* et *trans*, à - 78 °C dans le pentane ou CH₂Cl₂, fournissent à 80 % l'adduit *cis* ! Deux interprétations sont proposées [36] :

- la première met en jeu un état de transition cyclique, traduisant une addition moléculaire déjà invoquée sans grand succès dès 1936 [52] :



- La deuxième, est un ion complexe de même nature que celui avancé par Hammond, mais destiné à expliquer cette fois une *syn* addition. Un tel intermédiaire présente l'avantage de justifier les transpositions observées dans certains cas [21]. Les auteurs conviennent que la description conventionnelle est trop simplifiée : si l'existence d'un intermédiaire ionique n'est pas mis en doute, les additions spécifiquement *syn* ou *trans* indiquent bien qu'il ne peut s'agir d'un carbocation libre [36] et un débat s'engagera sur la meilleure façon de le représenter : carbocation, ion ponté, complexe ou paire d'ions.

Ils proposent en définitive un mécanisme susceptible de justifier l'ordre 3 par rapport à HCl (schéma 2).

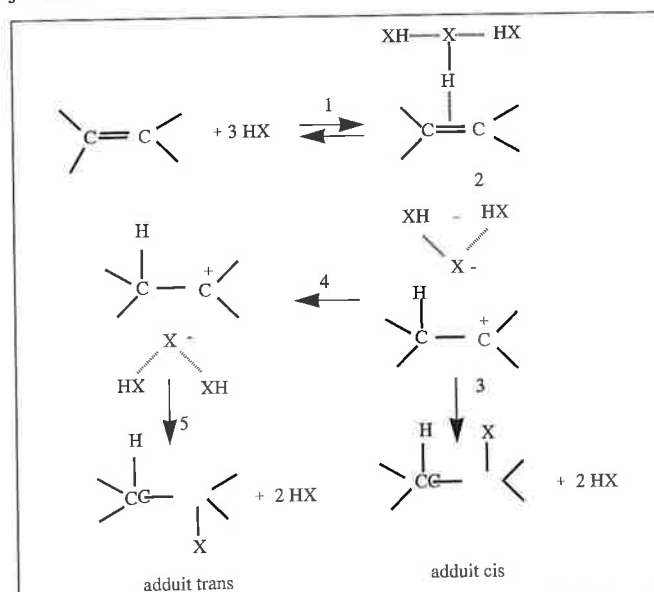
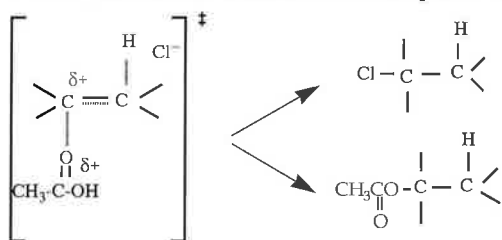


Schéma 2 - Schéma de Dewar et Fahey [35].

Dans l'acide acétique, la composition en produits est indépendante de la concentration en HCl, mais la vitesse augmente plus rapidement que cette concentration et il est nécessaire de considérer l'acidité effective (log A) du système HCl-HOAc étudié par Satchell [52] : pour l'hydrochloration du styrène à 25 °C, le graphe $\log \frac{v}{[C_8H_8]}$ vs log A, est une droite de pente 1,23, correspondant à un excès d'acidité. D'autre part, l'acide acétique peut intervenir dans la paire d'ion formée, permettant la formation de composés acétylés :



Fahey conclura par la suite que la stéréochimie de ces additions ne permet pas de conclure à un modèle simple, les résultats montrant, selon la structure de l'alcène et la nature de l'acide, soit une *trans* addition exclusive, soit une addition non stéréospécifique, soit encore une *syn* addition pure [37]. Dans l'acide acétique, la réaction de HCl sur le tertio-butyléthylène et sur le styrène sont bimoléculaires [38] et conduisent à la formation de composés chlorés et de composés acétylés (dans le rapport 13/1 pour le styrène sous contrôle cinétique. Le styrène réagit 300 fois plus vite que le *t*-butyléthylène qui donne lieu à des transpositions, fournissant un mélange de 3-chloro-2,2-diméthylbutane (SC, pour « chlorure non transposé »), 2-chloro-2,3-diméthylbutane (TC pour « chlorure transposé ») et de 3-acétoxy-2,2-diméthylbutane (SA). L'augmentation de concentration en ions chlorure sous forme de chlorure de tétraméthylammonium (TMAC) accélère la réaction, mais ne modifie pas les proportions (schéma 3).

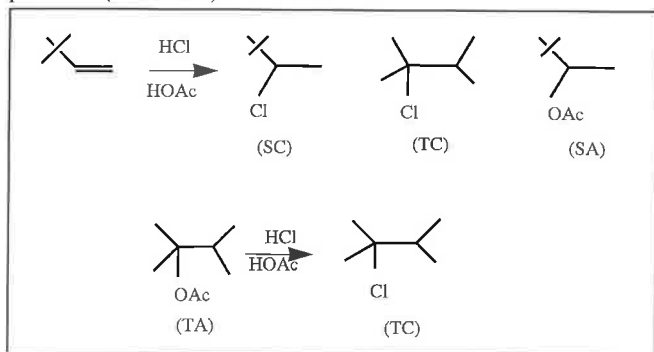


Schéma 3 - Réaction de *t*-Bu CH=CH₂ + HCl dans CH₃CO₂H.

La réaction du cyclohexène dans les mêmes conditions semble très différente : Fahey et coll. ont observé une addition *anti* de HBr entre 10 à 60 °C, mais citent [39] des auteurs russes ayant trouvé pour l'addition de DBr sur le même cyclohexène, une *syn* addition en proportion variable de 26 à 74 % lorsque la température varie de 10 à 60 °C. Le mécanisme apparaissant très complexe, ils ont choisi de se pencher sur l'addition de HCl qui diffère notablement de celle qu'ils avaient précédemment décrite sur le styrène et le *t*-butyléthylène :

Les produits obtenus correspondent en effet à l'addition *cis* (CC pour chlorure *cis*), et *trans* (TC) de HCl, à l'addition *trans* de CH₃CO₂H (TA), qui ne donne pas d'adduit *cis* (CA) ; le rapport (TC/TA) augmente de façon marquée lorsque la concentration en ions Cl⁻ augmente, que ce soit sous forme de HCl ou de chlorure de tétraméthylammonium, alors que le rapport (CC/TA) ne varie pas. Les auteurs concluent à des résultats en accord avec une réaction trimoléculaire dont l'étape lente est l'addition de l'ion Cl⁻ sur la paire d'ions carbonium-chlorure.

Le 1,2-diméthylcyclohexène fournit tous les produits possibles, y compris celui résultant de l'élimination, pouvant se justifier par la même paire d'ions [40].

1,2 DMC → *trans* Cl + *cis* Cl + *trans* Ac + *cis* Ac + 1,6 diméthylcyclohexène

Sous contrôle cinétique, à faible concentrations en ions Cl⁻, on obtient surtout du CCl, mais le TCl augmente lorsque la concentration en Cl⁻ augmente. La réaction procéderait par un mécanisme Ad2 (addition bimoléculaire) en compétition avec une Ad3, en proportion dépendant de la concentration en chlorure.

L'étude révèle, en outre, que ce même produit conduit à des résultats contrastés en fonction du solvant :

- dans le méthanol, on observe en effet la formation préférentielle de TCl en quantité croissante avec la concentration en Cl⁻ ;

- dans le pentane, la formation de TCl à 92 % est indépendante de la concentration en chlorure, mais la réaction est plus lente à 25 °C qu'à 0 °C (ce qui confirme les résultats de Hammond [34]).

- dans le chlorure d'acétyle, il y a au contraire formation à 74 % de CCl, indépendants de la concentration en ions chlorure.

- dans CH₂Cl₂, on obtient 74 % de CCl en présence d'un excès de HCl !

Dans le nitrométhane, Pocker et Stevens ont montré que les additions de HCl sur *trans*-1-phényl propène donnent 45 % de *syn* addition et 55 % de *trans* et que le 3-méthylbut-1-ène comme le 3,3-diméthylbut-1-ène, fournissent des produits transposés en accord avec la formation d'un carbocation. Mais dans le cas de l'addition de DCl au 1-méthylcyclopentène et de HCl au même composé deutérié, ils obtiennent 96 % de *trans* addition [41]. Ils concluent également à un mélange de Ad2 et de Ad3, mettant en jeu le transfert de Cl⁻ de HCl₂⁺ au carbonium intermédiaire.

Enfin, les systèmes contraints, revus par Traylor [42], fournissent habituellement des *syn* additions majoritaires. Il est frappant de constater que l'action de DCl sur le cyclohexène fournit une addition majoritairement *trans*, alors que le norbornène, le bicyclo [211]hexène ou le bicyclo[310]hexène fournissent les adduits *syn endo* et *exo*. Les raisons de ce comportement ont été longuement discutées par des experts tels que Bond, Freeman, Schleyer ou Winstein, mais aucune explication n'a pu être fournie.

En phase gazeuse, les réactions d'addition des halogénures d'hydrogène ont été étudiées à haute température en tant qu'inverses des réactions d'éliminations sur les halogénoalcanes [43]. Les additions de HI en phase gazeuse et à 500 K sont d'ordre 2 et moléculaires. L'orientation se fait

« selon Markovnikov » presque exclusivement : lors de l'addition de HI sur le propène, la proportion de $iPrI/nPrI > 1000$ alors que dans les conditions d'équilibre on devrait s'attendre à 4 : l'effet cinétique d'orientation est donc de l'ordre de 250 à 1. Les énergies d'activations dépendent de l'acide et de l'alcène et sont élevées (tableau I).

Tableau I.

Ea(kcal mol ⁻¹)	HCl	HBr	HI
C ₂ H ₄	40	34	28,5
propène	33,8	28,7	23,5
isobutène	25,4	23,2	18,1

L'état de transition de la réaction serait un système à 4 centres avec séparation de charges entre H et X (schéma 4).

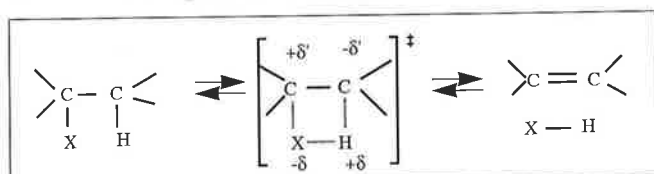


Schéma 4 - État de transition selon Benson.

1970 à nos jours : Le mécanisme moléculaire

L'intermédiaire à 4 centres proposé par Benson [43], et par la suite largement adopté [45] ne semble pas cohérent avec les résultats obtenus pour les diènes conjugués par Gorton et Walsh [46]. Les produits obtenus par réaction de HI sur l'isoprène à 425 K sont explicables en admettant un mécanisme concerté à six centres fournissant un composé iodé, instable dans le milieu à cette température, mais qui préparé en phase liquide à 298 K donne, par chauffage, les mêmes produits (schéma 5).

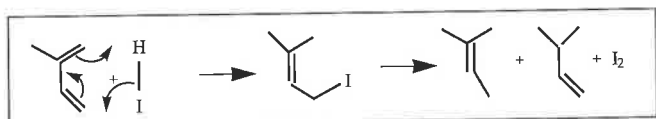
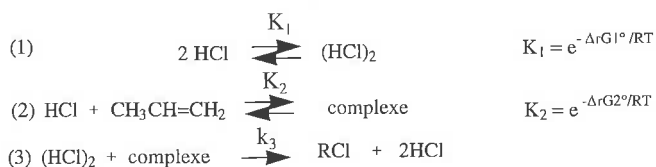


Schéma 5 - Mécanisme Gorton.

En 1975, Haugh et Dalton [47], établissent que la réaction du propène sur HCl en phase gazeuse se fait à vitesse correcte sous pressions partielles de 25 atm. en HCl et 5 atm. en propène entre 19 et 70 °C. Elle se produit en surface du réacteur et dans la solution selon une même loi cinétique correspondant à l'ordre 1 par rapport au propène, et 3 par rapport à HCl. Le coefficient de température est négatif, la vitesse à 70 °C étant environ 1/3 de la vitesse à 19 °C. Ils estiment que leurs observations impliquent une vitesse de l'ordre de 10⁷ fois celle qu'elle serait si le mécanisme Benson était opérant. Ils en proposent, en conséquence, un autre plus en accord avec leurs propres résultats :



La vitesse de réaction est donnée par :

$$d[\text{RCl}]/dt = k_3 K_1 K_2 (\text{HCl})^3 (\text{complexe}),$$

la constante de vitesse mesurée étant donc : $k = k_3 K_1 K_2$

on obtient : $k = A e^{(\Delta S_1 + \Delta S_2)/R - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + E_a)/RT}$

C'est-à-dire que la vitesse de réaction augmente lorsque la température diminue si $E_a < |\Delta H_1| + |\Delta H_2|$. Ces valeurs ont été évaluées de l'ordre de 2 kcal.mol⁻¹, ce qui implique une énergie d'activation faible, autorisant un coefficient de température négatif.

Or des énergies d'activation de quelques kilojoules par mole sont mises en jeu dans certaines réactions des halogènes impliquant des intermédiaires à 6 centres [48].

En 1982, Sergéev [49] a reconsidéré les additions de HBr dans les solvants apolaires (n-hexane, Fréons, tétrachlorure de carbone) et montré que la régiosélectivité, dépend des concentrations relatives des réactifs et de la température : un excès de HX, favorise l'addition « normale » cad « selon Markovnikov » alors qu'un défaut de HX aboutit à la formation du produit « anormal » ou « anti-Markovnikov », même en présence d'agents antiradicalaires (tableau II).

Tableau II.

[HBr] ₀ (mol.L ⁻¹)	[alcène] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (K)	rendement en %	
			1-bromoctane	2-bromoctane
0,4	3,2	298	95	5
0,4	3,2	195	100	0
1,5	0,1	298	4	96
1,5	0,1	195	2	98

L'équation de vitesse est de la forme : $[v = k[A]^n[\text{HBr}]^m$ (A = alcène)

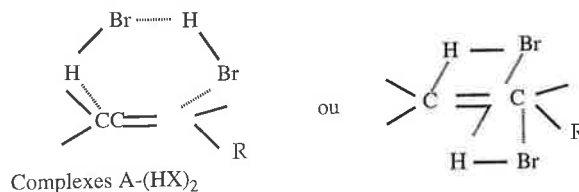
mais il est nécessaire de distinguer plusieurs cas :

1) – **En excès de HBr**, on a n = 1 et m variable : m = 2 si la concentration de HBr est inférieure à 0,2 mol.L⁻¹ à T = 293 K, mais m = 0 si [HBr] > 2 mol.L⁻¹, ou T < 240 K.

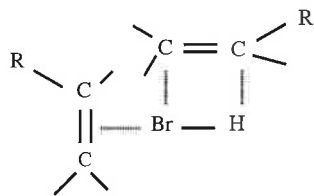
2) – **En cas d'excès d'alcène** : m = 1 et n variable : n = 2 si la concentration en alcène est supérieure à 0,2 mol.L⁻¹ à 298 K, mais n = 0 à 250 K.

Le coefficient de température est négatif dans le domaine 298-250 K considéré, l'énergie d'activation égale à - 13 kJ.mol⁻¹.

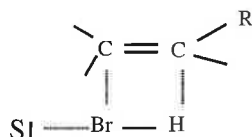
Ces observations conduisent à considérer des complexes intermédiaires cycliques autorisant des énergies d'activations apparentes négatives et des ruptures et formations de liaisons synchrones. La nature et les concentrations de ces complexes sont très dépendantes des concentrations et de la température. De tels intermédiaires justifient bien les résultats déjà signalés dans la littérature, par Maas [16] et Mayo [24-25], en termes de régio- et stéréosélectivité ou sélectivi-



et... A₂HX ...



ou S-HX-A



té :

Des calculs Mindo indiquent que les complexes éthylène-HBr les plus stables sont ceux qui mettent l'atome de brome à proximité de la double liaison. L'analyse orbitale suggère que seule l'orbitale atomique 4p_z de Br est susceptible de se combiner aux orbitales p de l'alcène. Toutefois, l'énergie de stabilisation du complexe est faible : de l'ordre de 4 kJ par mole. Les complexes alcènes-HCl et solvants-HCl ont également été étudiés [50].

La considération de complexes A(HBr)₂ et A₂(HBr) ainsi que la dimérisation de HBr permet à l'auteur d'expliquer à la fois la régiosélectivité et les lois cinétiques observés :

1) L'addition Markovnikov

a) A basse température et forte concentration en HBr (> 2 M), l'équilibre 2 HBr ↔ (HBr)₂ est très déplacé à droite et la réaction peut s'écrire :



si $[HBr] > [A]$ et $[(HBr)_2] = 0,5 [HBr]^2$ de proposer l'équation :

$$v = k_1 [A(HBr)_2] = \frac{k_1 K_1 [A] [HBr]^2}{2 + K_1 [HBr]^2}, \text{ justifiant l'ordre 0 par rapport à HBr.}$$

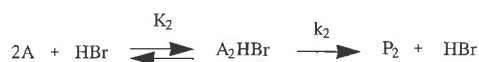
b) Dans le cas d'une faible concentration en HBr et à haute température, l'équilibre est déplacé en faveur de HBr, les réactions deviennent :



$$v = k_1 [A(HBr)_2] = \frac{k_1 K'_1 [A] [HBr]^2}{1 + K'_1 [HBr]^2} \text{ expliquant l'ordre 2 par rapport à HBr.}$$

2) L'addition anti-Markovnikov

Observée en cas d'excès d'alcène, elle impliquerait un complexe 2/1 : A₂(HBr), selon la réaction :



avec $v = k_2 [A_2 - HBr] = \frac{k_2 K_2 [HBr] [A]^2}{1 + K_2 [A]^2}$, expliquant la dépendance de l'ordre par rapport à l'alcène selon la température (ordre nul à basse température favorisant la formation du complexe).

Le complexe S-HBr-A (solvant-HX-alcène) est obtenu par remplacement d'une molécule d'alcène par une molécule d'un donneur assez fort dans le complexe A₂-HX : une telle hypothèse justifierait bien l'observation suivante : l'addition de HBr sur l'heptène (conditions : $[HBr]_0 = 2 \text{ M}$, $[hept-1-ène] = 1,4 \text{ M}$, 298 K) conduit au 1-bromoheptane avec des rendements croissants selon le pouvoir donneur du solvant : 27 % dans l'hexane, 60 % dans le toluène et 99 % dans le phénylcyclopropane.

En 1987, le même auteur confirme l'impressionnante réactivité de ces complexes [51] : l'hydrohalogénéation (HBr et HCl) du 2-méthylbut-2-ène se produit en effet en phase solide entre 80 et 150 K de façon rapide et à 100 % ! Il démontre la formation des complexes 1/1 et 1/2 et le passage de l'un à l'autre à des températures critiques : 89 K pour HCl et 100 K pour HBr.



La vitesse de réaction dépend du rapport $R = \frac{[HX]}{[alcène]}$.

- Pour $R > 3$, elle a lieu à grande vitesse au cours de la condensation même des réactifs à 80 K (de 30 à 50 % pour HCl et 40 à 100 % pour HBr).

Pour des compositions équimoléculaires, il n'y a pas de réaction au cours de la condensation : elle commence à 83 K pour HCl et 100K pour HBr.

- Pour $R < 1$ la réaction n'a lieu qu'à partir de la température de transition entre le complexes 1/1 et 2/1, température à laquelle elle devient explosive.

L'ordre partiel par rapport à HX est 1 pour des faibles valeurs de R, mais en diffère pour $R > 10$ en ce qui concerne HCl et $R > 3$ pour HBr, ce qui est cohérent avec les observations faites en phase liquide. Les énergies d'activations sont de l'ordre de 12 kJ mol⁻¹ pour HCl et 4 kJ mol⁻¹ pour HBr. L'addition de HCl se révèle « syn » en-dessous de la température d'isomérisation qui se situe vers 100 K.

La bibliographie sera publiée en avril, à la fin de la deuxième partie de l'article.

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 7 : L'analyse chimique médicale* (fin**)

12 - Pourquoi les dentistes ne posent-ils pas de prothèses en métaux différents dans la bouche de leurs patients ?

R : Dans le milieu aqueux salivaire il se formerait des piles.

13 - Certains calculs rénaux sont constitués d'oxalate de calcium. Donner leur formule sachant que l'acide oxalique est le plus petit diacide organique.

Clermont-Ferrand, 1990

R : $(\text{COO})_2\text{Ca}$; $\text{HOOC}-\text{COOH}$: acide oxalique ou éthanedioïque.

14 - L'acide sulfurique agit-il sur les protéines en les détruisant (1), en détruisant les enzymes qui les hydrolysent (2), ou en catalysant leur polymérisation (3) ?

R : (1) et (2) ; les enzymes qui sont des biocatalyseurs sont elles-mêmes des protéines (on a récemment découvert que des acides nucléiques ont aussi des propriétés catalytiques).

15 - Parmi les systèmes tampons ci-dessous il en est un qui n'existe pas dans le sang, lequel ?

- a) acide benzoïque / ion benzoate $\text{pK}_a = 4,2$
 b) dioxyde de carbone / ion hydrogénocarbonate $\text{pK}_a = 6,1$
 c) hémoglobine / ion hémoglobinate $\text{pK}_a = 8,2$
 d) oxyhémoglobine / ion oxyhémoglobinate $\text{pK}_a = 6,6$
 e) ion dihydrogénophosphate / ion monohydrogénophosphate $\text{pK}_a = 6,9$
 (pour e, on trouve aussi dans la littérature 7,2).

Orléans-Tours, 1990

R : a ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

16 - Des examens de laboratoire ont révélé chez un patient une teneur en glucose du sérum sanguin égale à $450 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ et une teneur en urée égale à $24 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$. Les limites « normales » sont indiquées en « millimolarités » ; $1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce sont :
 glucose : 3,5 à 6,0 mM,

urée : 2,6 à 7,0 mM.

Les masses molaires en g/mol du glucose et de l'urée sont 180 et 60. Choisir l'une des réponses :

- a) l'urée a une valeur trop élevée, le glucose est normal,
 b) le glucose a une valeur trop élevée, l'urée est normale,
 c) les deux sont normaux,
 d) le glucose est trop faible, l'urée trop élevée,
 e) l'urée est trop faible, le glucose trop élevé.

Paris, 1990

R : glucose : 25 mM ; urée : 4 mM ;
 la bonne réponse est b

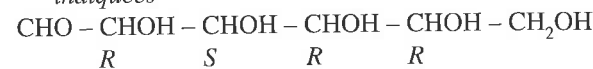
17 - Dans le métabolisme des corps cétoniques apparaît l'acide pyruvique (acide 2-oxopropanoïque). Donner sa formule semi-développée plane, celle de l'acide acétylacétique et son nom systématique.

R : $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}$; $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ acide 3-oxobutanoïque.

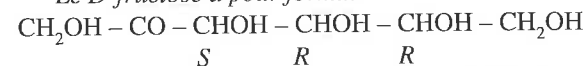
$$\begin{array}{ccc} \parallel & & \parallel \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$$

18 - Quelle est la formule du glucose ? Comment se distingue-t-il du fructose ?

R : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; le glucose compte 4 C* de configurations indiquées



Le D-fructose a pour formule



Le glucose est un aldose (fonction aldéhyde) tandis que le fructose est un cétose (fonction cétone), ils ont la même formule moléculaire. Ce sont des isomères de constitution, leurs pouvoirs rotatoires sont différents. Par suite d'une isomérisation du fructose en glucose en milieu alcalin, on peut faire un miroir d'argent avec le fructose bien que ce soit un cétose.

19 - L'une des réactions qui permet de détecter le glucose conduit à un précipité rouge brique de Cu_2O . Quel réactif utilise-t-on ? Écrire l'équation d'oxydoréduction. La réaction peut-elle se produire avec le fructose ?

R : La liqueur de Fehling contient un complexe de cuivre (II) (tartrate) en milieu basique. C'est la fonction aldéhyde du glucose qui est oxydée.

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

** Les 1re et 2e parties de ce chapitre sont parues respectivement dans le n° 1 (janvier 1997, p.22-29) et dans le numéro 2 (février 1997, p.36-39).

$5 \text{ OH}^- + 2 \text{ Cu}^{2+} + \text{R} - \text{CHO} \rightarrow \text{R} \text{ COO}^- + \text{Cu}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{O}$
 La fonction cétone n'est pas réductrice, le fructose ne doit pas réagir mais il peut s'isomériser en glucose.

20 - Camille Guérin a-t-il élaboré :

- a) le vaccin contre la polyomyélite,
- b) l'aspirine,
- c) le BCG,
- d) le premier polymère de synthèse.

R : Le BCG avec Calmette.

21 - La pression partielle p_i d'un gaz i dans un mélange gazeux est donnée par $p_i = \frac{n_i}{\sum n} P$, avec n_i quantité en moles du gaz i , $\sum n$ quantité en moles du mélange, P pression du mélange.

A une profondeur h (en m), la pression en bar dans l'eau est donnée par $P = 1 + 0,1 h$.

a) CO_2 est toxique si sa pression partielle dépasse 0,04 bar. Jusqu'à quelle profondeur peut descendre un plongeur si l'air de ses bouteilles contient 1 % en mole de CO_2 ?

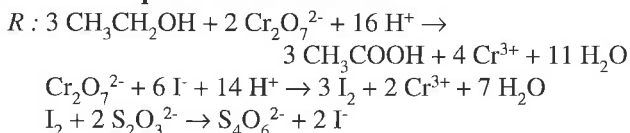
R : 30 m.

b) L'air respiré doit contenir O_2 à une pression partielle comprise entre 0,17 et 2,3 bar. Si les bouteilles d'un plongeur contiennent de l'air ordinaire (20 % O_2) jusqu'à quelle profondeur peut-il descendre ? Si le plongeur doit descendre au-delà il faut diluer l'air avec un gaz inerte comme l'hélium.

R : 105 m.

22 - Le taux d'alcoolémie toléré chez un conducteur est $0,80 \text{ g/dm}^3$. 10 cm^3 d'une solution aqueuse d'éthanol à C mol/dm^3 sont oxydés en acide éthanoïque par 10 cm^3 d'une solution acidifiée de dichromate de potassium ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2 \text{ K}^+$) à 1/60e de mole par dm^3 . L'excès de dichromate est traité par un excès d'ions iodures I^- . Il se forme du diiode I_2 que l'on dose par $3,5 \text{ cm}^3$ d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2 \text{ Na}^+$) à $0,1 \text{ mol/dm}^3$.

a) Écrire les équations des réactions.



b) Calculer C ; la masse molaire de l'éthanol est 46 g.mol^{-1} .

$$\text{R : } n_1 = \text{quantité de } \text{I}_2 = \frac{1}{2} \times 3,5 \times 0,1 \times 10^{-3} = 17,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$n_2 = \text{quantité de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ en excès} = \frac{n_1}{3} = 5,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$n_3 = \text{quantité de } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ consommée par la réaction avec l'éthanol} = (16,67 - 5,83) \times 10^{-5} = 10,84 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$n_4 = \text{quantité d'éthanol dans la prise d'essai} = \frac{3}{2} n_4 = 16,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$C = 16,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 \text{ ou } C \times 46 = 748 \text{ mg/dm}^3 \approx 0,75 \text{ g/dm}^3$$

c) Si ce que l'on dose était le plasma d'un conducteur, serait-il en infraction ?

R : non, puisque $0,75 \text{ g/dm}^3$ est inférieur à la dose tolérée.

23 - Les substituts du sang.

Le transport de l'oxygène dans le sang vers les tissus s'effectue grâce à l'hémoglobine.

a) Grâce à quelle molécule se fait-il dans les cellules ?

R : H_2O .

b) La liaison hémoglobine-oxygène est de quel type ?

R : L'hémoglobine est un complexe octaédrique de l'ion Fe^{2+} dans lequel un des ligands est une molécule d'eau. Le dioxygène vient remplacer la molécule d'eau.

c) La fonction physiologique de l'hémoglobine est-elle le transport de O_2 , de CO_2 ou les deux ?

R : O_2 , CO_2 est transporté à l'état dissous, sous forme d'hydrogencarbonate et combiné à des protéines plasmatiques.

d) La transfusion sanguine permet des interventions sur de grands blessés : pour remédier aux problèmes posés par le stockage du sang, les recherches actuelles visent à mettre au point non pas un substitut du sang (trop complexe) mais des vecteurs d'oxygène. On a trouvé des fluorocarbones injectables. Sont-ils hydrophiles ou hydrophobes ?

R : Normalement, hydrophobes.

e) Avec quel type de composés les associe-t-on pour les rendre véhiculables par le sang ?

R : Des agents tensioactifs.

f) Ils peuvent avoir d'autres usages dans la vie courante, lesquels ?

R : aérosols, réfrigérants.

g) Quel est leur inconvénient majeur ?

R : Ils sont très stables, non biodégradables. On leur reproche de réagir avec l'ozone sous l'influence des UV.

h) Un fluorocarbone polymérisé est utilisé dans le domaine ménager. Sous quel nom commercial ? Quel est son motif ? Quel est le monomère ? Donner sa formule.

R : Téflon ; $-\text{CF}_2-$; $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ tétrafluoroéthène.

24 - La fatigue peut révéler des maladies graves, cancers ou sida.

a) Que signifie SIDA ?

Toulouse, 1990

R : Acquired Immunodeficiency Syndrom — Syndrome d'immunodéficience acquise.

b) Cette maladie d'origine virale est contagieuse et s'étend très vite ; à Montréal lors de la Ve conférence internationale sur le sida, Jonas Salk et Clarence Gibbs ont fait état d'un essai de vaccin sur le chimpanzé. Qu'est-ce qu'un vaccin ?

R : une préparation des bactéries ou virus, responsables de la maladie dont la virulence est atténuée ; elle provoque, lorsqu'elle est injectée à un individu sain, une réaction de défense immunitaire : l'individu réagit en produisant des molécules qui neutralisent ultérieurement des bactéries ou virus virulents introduits accidentellement dans l'organisme.

c) Quel a été le premier vaccin ? Quel en est le « père » ? A quelle époque ?

R : Le vaccin antivariolique ; la première vaccination

pratiquée sur l'homme le fut par Jenner (1749-1823) en Angleterre en 1796.

d) Une approche prometteuse consisterait à bloquer des protéines (enzymes) indispensables au virus.

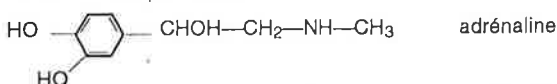
Qu'est-ce qu'une enzyme ?

R : C'est un biocatalyseur, le plus souvent de nature protéique sensible au pH, à la température, aux agents chimiques (réducteurs, ions de métaux lourds), souvent très sélectif et très efficace.

Les protéases par exemple catalysent l'hydrolyse de protéines.



L'adrénaline a pour formule



e) Une rencontre, une émotion, un coup de foudre, et nos cellules libèrent une décharge de PEA dans la région du cerveau qui gère nos émotions. Ceci se traduit par des manifestations telles que les joues rouges, le cœur qui bat plus fort... PEA signifie phényléthylamine. Donner sa formule et son nom systématique.

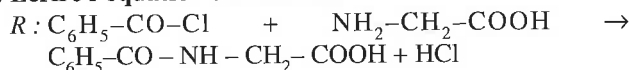
25 - L'acide hippurique est un produit naturel que l'on trouve surtout dans l'urine des herbivores. Un homme adulte en excrète environ 0,7 g par jour. On peut l'obtenir à partir de la glycine NH_2-CH_2-COOH , par réaction avec le chlorure de benzoyle C_6H_5-COCl .

a) Quels groupes fonctionnels trouve-t-on dans la glycine ?

Versailles, 1990

R : amine (primaire) $R-NH_2$,
acide carboxylique $R-COOH$.

b) Écrire l'équation de réaction.



c) Chez un sujet diabétique, on peut mettre en évidence la présence de glucose urinaire. La formule du glucose est $CHO-[CHOH]_4-CH_2OH$. Est-ce un acide, une base, un oxydant, un réducteur ?

R : La fonction aldéhyde du glucose peut être oxydée en acide (liqueur de Fehling, réactif de Tollens, ion dichromate...) ou réduite en alcool (difficilement). C'est donc surtout un réducteur.

d) Donner la formule de l'autre espèce du couple oxydant-réducteur du glucose.

R : $HOOC-[CHOH]_4-CH_2OH$ acide gluconique ou acide 2, 3, 4, 5, 6 - pentahydroxyhexanoïque.

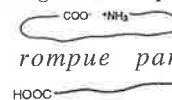
26 - L'hémoglobine contient-elle du fer, du nickel, du zinc ou du magnésium ?

R : fer ; les autres éléments cités se trouvent aussi associés à des pigments ou à des protéines, Zn avec l'anhydrase carbonique, Mg avec des déshydrogénases et avec la chlorophylle, Ni avec l'uréase...

27 - Les enzymes catalysent des réactions biologiques. Leur activité présente un optimum entre des limites de pH souvent étroites. Pour la pepsine, l'optimum est à 1, pour l'uréase à 6, 5, pour la glycolyse à 9. Des systèmes tampons contrôlent le pH dans les milieux où elles opèrent. Expliquer.

d'après Montpellier, 1991

R : Les enzymes sont des protéines, elles possèdent des fonctions ionisables qui interviennent dans le mécanisme catalytique. En outre, la forme des espèces différemment chargées n'est pas la même, par exemple une liaison

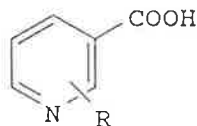


peut être rompue par acidification : \rightarrow

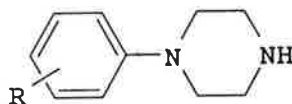
La forme spatiale des enzymes intervient aussi dans l'association de ces catalyseurs avec les substrats dont ils catalysent les transformations.



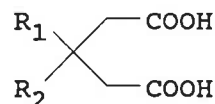
HEXACHIMIE



Substituted Nicotinic Acid
(2 or 6 position)



Aryl Piperazines



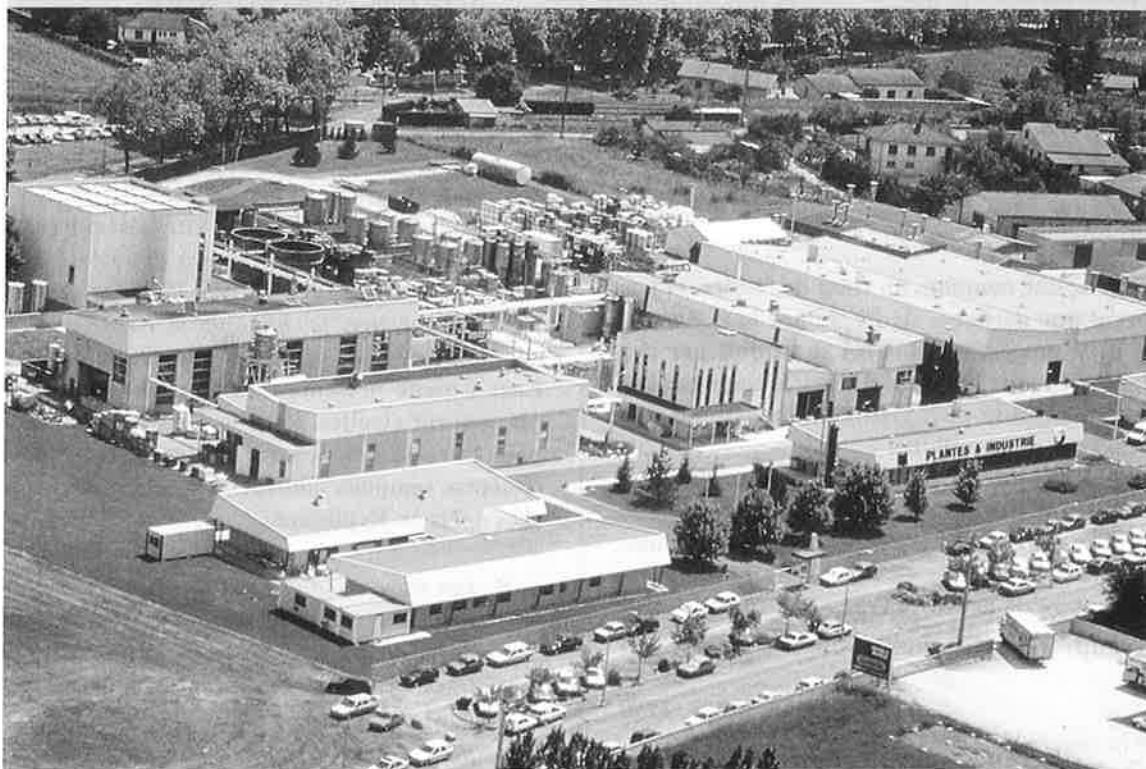
3,3-Substituted Glutaric Acid

OFFICES : 3/5, Rue Montesquieu - 92018 Nanterre Cedex - France
Phone : 01 41 91 10 20 - Fax : 01 41 91 10 40

PLANTS : Z.I. de Laville - 47240 Bon-Encontre
Z.I. Jean Malèze - 47400 Tonneins

GAILLAC USINE DE PRINCIPES ACTIFS

PLANTES ET INDUSTRIE



Situation géographique : sud-ouest de la France, 60 km de Toulouse

SYNTHESES A FAÇON

NOTRE METIER :

- La fabrication de principes actifs pour les industries pharmaceutiques, cosmétiques, vétérinaires et chimiques.
- Le développement industriel de synthèse

NOTRE SAVOIR-FAIRE :

- L'extraction végétale sur mesure
- L'hémisynthèse
- La chimie fine
- La chimie des cytotoxiques

NOS ATOUTS :

- La qualité : usine aux normes GMP, agréée FDA
- La compétence : un personnel hautement qualifié et régulièrement formé
- Des installations modernes et performantes

Pierre FABRE Santé - Plantes et Industrie

16, rue Jean Rostand - B.P. 92 - 81603 GAILLAC CEDEX - Tél. : 05 63 81 24 00 - Fax : 05 63 57 32 07

Davy et Faraday : deux génies contrastés

Sir John Meurig Thomas* FRS, professeur

Summary : *Davy and Faraday : a tale of contrasting geniuses*

Davy and Faraday were two of the greatest British scientists. Having opposite personalities, they were the founders of modern chemistry and physics. Thanks to the first of them, science became honoured by the society. The second was an excellent popularizer.

The first part of the paper is concerned with Davy, who appears as a poet, worried to be brilliant in any field.

Mots clés : *Davy, Faraday, histoire des sciences, Royal Institution.*

Key-words : *Davy, Faraday, sciences history, Royal Institution.*

Le mot génie a été employé trop largement. Si l'on s'accorde à considérer des gens comme Mozart, Shakespeare, Dante, Rembrandt, Goethe, Newton et Einstein comme des génies, il y a beaucoup d'autres personnes très douées pour lesquelles on se pose la question de leur statut intellectuel et culturel. Comment devons-nous qualifier Blaise Pascal, Benjamin Franklin, Antoine Lavoisier, Charles Darwin, Willard Gibbs, Clerk Maxwell, Enrico Fermi et Richard Feynman ? Dans le livre du docteur anglais Owen Meredith (*Last words of a sensitive second-rate Poet*), on lit que « le génie fait ce qu'il doit, le talent fait ce qu'il peut » ; cela pourrait nous servir de guide. Mais je ne veux pas continuer à discuter des définitions. Je pense que la plupart des scientifiques seront d'accord sur le fait que, aussi bien Humphry Davy (1778-1829) que Michael Faraday (1791-1867), peuvent, sans discussion, être qualifiés d'expérimentateurs géniaux, si l'on considère la série incroyable de découvertes et l'énorme quantité d'informations qu'ils ont léguées à la postérité.

1^{re} partie : Humphry Davy

Davy (*figure 1*) et Faraday, deux des plus grands scientifiques britanniques, avaient beaucoup de choses en commun. Partis d'humbles origines, ils sont arrivés tous les deux après bien des détours, à l'Institution Royale de Grande-Bretagne (Royal Institution). C'est là, à chacun sa manière, qu'ils ont établi les bases de la chimie et de la physique moderne. C'est là aussi qu'ils ont rendu la science populaire, et même à la mode, par leurs séries de conférences et démonstrations devant des

profanes. Leurs expériences et leurs découvertes ont eu un retentissement certain et leur ont apporté une réputation internationale. Cependant, Davy était un homme du monde brillant, même flamboyant, poète, ami de Wordsworth, découvreur de Faraday, homme d'action et communicateur extraordinaire ; il était très différent de Faraday. Celui-ci, d'un caractère sérieux et solitaire, profondément religieux, combinait d'une façon remarquable une intuition extraordinaire, une extrême virtuosité technique et la perfection morale. Quelles étaient les qualités qui en ont fait des génies ? Comment s'est-il fait que par l'action d'un soldat, homme d'état, savant, espion et réformateur social (Rumford), la Providence les ait amenés tous les deux à la Royal Institution à Londres ?



Figure 1 - Sir Humphry Davy.

* The Royal Institution of Great Britain, 21 Albermarle Street, London W1X 4BS. Tél. : +44 (171) 409 2992. Fax : +44 (171) 629 3569.

Cette conférence a été présentée à la séance inaugurale de SFC 94, à l'occasion de la remise à Sir John Meurig Thomas du diplôme de docteur honoris causa de l'université Claude Bernard, Lyon.

Pourquoi Davy refusa-t-il de promouvoir l'élection de Faraday à la Royal Society ? Ces questions et d'autres concernant l'intérêt permanent que je porte à la compréhension de la nature et à la source de la créativité humaine, constituent mon sujet aujourd'hui.

Notre histoire commence avec Benjamin Thompson (1753-1814), le savant né américain, l'homme d'État, connu aussi sous le nom de Comte Rumford du Saint Empire Romain. En 1798, il s'est trouvé temporairement sans emploi. Dix ans auparavant, accusé d'espionnage, il s'était enfui d'Amérique et était arrivé à Londres où il a pris la nationalité britannique. Il devint plus tard le principal conseiller de l'Électeur de Bavière et le chef de ses services militaires. Il a été envoyé à Londres en 1798 comme ministre plénipotentiaire de l'Électeur et envoyé extraordinaire à la cour de St James. Mais le roi Georges III refusa d'accepter un de ses propres citoyens comme ministre étranger. C'est dans ces circonstances que Rumford élaborait son plan pour créer la Royal Institution of Great Britain, qu'il fonda en 1799 avec l'aide du président de la Royal Society, Sir Joseph Bank.

En 1801, il recruta pour la Royal Institution deux Anglais de l'ouest : Thomas Young (1773-1828), qui est bien connu par le module d'élasticité qui porte son nom, et le cornouailler Humphry Davy.

Young était un enfant prodige, et on dit qu'il avait lu toute la Bible à l'âge de 4 ans. A 10 ans, il connaissait déjà dix langues ; à côté des langues européennes ordinaires, il connaissait l'hébreu, l'arabe, le grec, le latin, et il y ajouta plus tard le persan, le syriaque, le chaldéen, le samaritain, le turc et l'éthiopien.

A la Royal Institution, à l'âge de 28 ans, il fut nommé professeur de « natural philosophy ». Les résultats obtenus par Young ont été formidables. En 1802, il avait effectué sa fameuse expérience des « franges », ressuscitant ainsi la théorie ondulatoire de la lumière.

Plus tard, il contribua à des théories essentielles comme la théorie de la capillarité et des surfaces, de même qu'il inventa aussi des instruments d'optique forts ingénieux, écrivant des

mémoires sur une quantité de sujets médicaux ; il facilita le déchiffrement des hiéroglyphes égyptiens, principalement ceux de la pierre de Rosette.

Cependant, les talents de professeur de Young n'étaient pas à la hauteur de ses qualités de savant. Par contre, Davy était un conférencier extrêmement brillant. Ses conférences étaient soigneusement préparées, bien répétées, prononcées avec aisance, accompagnées d'expériences saisissantes qui captivaient l'auditoire, et elles demeurent des événements sociaux qui apportèrent beaucoup au prestige de la science et de la Royal Institution.

La jeunesse de Humphry Davy : les origines du génie

Davy était le fils d'un graveur sur bois et doreur, qui fut guidé dans son enfance par un certain M. Tonkin, un chirurgien et pharmacien local, qui fit en sorte que, d'abord à l'école de Penzance et ensuite à la Grammar School, Truro, il acquit une bonne connaissance du latin et du grec ; mais il quitta l'école à 15 ans. Il fut plusieurs mois sans emploi, et il utilisa ce temps en promenades solitaires, en chassant et pêchant, s'exerçant à faire des vers, faisant des études géologiques, à la faveur de conversations avec des mineurs d'étain et des ingénieurs, et développant ses dons naturels de raconteur d'histoires, nourri par les traditions celtiques et romantiques des Cornouailles.

Plus tard, il écrivit lui-même de cette époque :

« Après avoir lu quelques livres, je fus saisi du désir de satisfaire la passion de mes jeunes auditeurs. J'ai commencé à inventer des histoires de mon cru. C'est peut-être ce qui a fait mon originalité. Je n'ai jamais eu de mémoire. Je n'ai jamais aimé imiter mais toujours inventer. Cela a été le cas dans toutes les sciences que j'ai étudiées. D'où beaucoup de mes erreurs ».

Au début de 1795, Davy envisageait une carrière médicale. Il élaborait un programme formidable d'éducation personnelle d'autodidacte, incluant la théologie, la géographie, et même la nosologie (classification des maladies).

Vers la fin de 1797, il commença à étudier la chimie, incité par la lecture

d'une traduction en anglais du fameux traité de Lavoisier. Bientôt Davy commença à faire ses propres expériences sur la nature de la chaleur et de la lumière, qui conduisirent à son premier mémoire en 1799, un article puérile que nous ne considérerons pas plus avant. Lui-même, commentant ce mémoire dit plus tard :

« L'esprit humain est toujours guidé non pas par ce qu'il connaît, mais par ce qu'il croit connaître, non pas par ce qu'il est capable d'atteindre, mais par ce qu'il désire ».

En Cornouailles, les expériences de Davy le conduisirent à étudier la respiration d'une large série d'organismes vivants. Et il fut le premier à montrer que le sang des veines contient du CO₂.

En octobre 1798, il fut nommé à un poste dans ce que l'on appelait le « Pneumatic Institute » à Bristol qui a été fondé par un lettré nommé Thomas Beddoes qui avait dû quitter son collège d'Oxford, Christ Church, parce qu'il approuvait la Révolution française.

Le Pneumatic Institute était en partie un hôpital, en partie un laboratoire, et un amphithéâtre. On y cherchait à étudier les effets médicaux des différents gaz, en espérant que de puissants remèdes seraient trouvés.

Davy s'engagea dans le traitement des malades, quelques-uns avec de l'hydrocarbonate (mélange plutôt toxique d'hydrogène et de monoxyde de carbone qu'on connaît maintenant sous le nom de gaz de synthèse, produit par passage de la vapeur d'eau sur du charbon). Heureusement, très tôt, Beddoes montra que ce mélange était fatal à un pigeon quand on le mélangeait à un tiers de son volume d'air. Davy lui-même faillit bien mourir lors de ses expériences.

Sept mois plus tard, en mars 1798, pendant qu'il était encore à Penzance, Davy avait lu un papier écrit par un médecin américain, le Dr Mitchell, qui essayait de prouver que l'oxyde gazeux d'azote (oxyde nitreux, découvert par Joseph Priestley en 1772) était un principe de la contagion, immédiatement fatal quand on le respirait. On lui attribuait la mort soudaine de ceux qui étaient frappés par la peste. Davy eut des doutes sur ces attributions et montra qu'elles étaient fausses. Il respira lui-même des mélanges contenant du N₂O

sans inconvénient. Au contraire ! C'est au Pneumatic Institute lorsqu'il préparait des vessies de porc pleines de N_2O (en décomposant le nitrate d'ammonium) qu'il a écrit après un essai :

« *Mes sensations sont maintenant très agréables. Je sens une chaleur qui se diffuse... une sensation de gaieté comme si l'on avait pris un petit peu de vin et une disposition des muscles vers le mouvement et la gaieté* » (figure 2).

En 1800, Davy avait publié un livre d'observations sérieuses et systématiques (580 pages) intitulé « *Recherches chimiques et philosophiques concernant N_2O ou l'air déphlogistiqué et sa respiration* », qui était le résumé de son travail de l'année. Toutefois, sa conclusion générale sur l'usage des gaz comme médicaments était au mieux neutre.

Cependant, bien plus importants, furent les cinq papiers scientifiques qu'il publia à la suite de la découverte d'Alessandro Volta en 1800.

Le 20 mars 1800, Volta avait écrit à Sir Joseph Banks, président de la Royal Society (figure 3), pour annoncer que l'électricité pouvait être générée par, comme il disait, « *le simple contact de deux métaux différents* ».

Il ne faut pas dire que la découverte de Volta galvanisa les savants de toute l'Europe, ce serait faux et anachronique. Galvani et Volta étaient rivaux : l'un tenait que l'électricité était d'origine vivante - qu'il fallait avoir une

grenouille - l'autre disait que l'origine était le contact de deux métaux différents. Au fond, ils avaient tous les deux raison et tort. Et c'est seulement, lorsque Faraday en 1832-1833 traita ce problème, que le différend put être réduit. Mais Davy, depuis 21 ans à Bristol, avait déjà trouvé la bonne réponse. C'était l'action chimique, et non pas le contact métallique, qui engendrait l'électricité.

Nous voyons déjà ici un exemple précoce de la vision décisive de Davy. Deux mois après avoir entendu parler de la lettre de Volta à Banks, il avait démontré que c'était l'action chimique - c'est-à-dire la dissolution du zinc et la déposition du cuivre - qui donnait naissance au courant électrique dans une pile de Volta. Il le montra par plusieurs expériences ; l'une d'entre elles utilisait une solution aqueuse acide et de l'étain : remarquez que les métaux n'étaient pas différents, (une autre employait Pt, $Ba(NO_3)_2$ || eau || $Na_2(SO_4)_2$, Pt). Il confirma aussi (toujours à 21 ans) ce que deux de ses compatriotes Carlisle et Nicholson avaient découvert durant l'été 1800, à savoir que l'électrolyse de l'eau donnait seulement de l'hydrogène et de l'oxygène.

Davy pensait que, si la réaction chimique produit vraiment de l'électricité, l'inverse doit être vrai : c'est-à-dire que certains produits chimiques devaient être produits par l'électricité. Et cela le conduisit à la découverte du sodium, du

potassium, du calcium, du baryum, du strontium, du magnésium. Il isola plus tard le bore (et, en France, il établit la nature de l'iode). Grâce à sa vitalité, sa clairvoyance et ses capacités, le laboratoire qu'il installa dans la cave de la Royal Institution fut parmi les meilleures et les mieux équipés du monde.

Il savait aussi persuader les généreux mécènes, et les mots qu'il a employés pour trouver l'argent nécessaire à l'installation de la plus grande batterie du monde (plus de 6 000 volts) sont maintenant employés par les professionnels de la collecte de fonds.

Davy met la science à la mode

Les conférences de Davy à l'Institut Royal devinrent rapidement des activités sociales : elles ont apporté beaucoup au prestige de la science et de l'institution. Il combinait l'élégance de son expression littéraire à la découverte scientifique brillante. Il dit par exemple :

« *Je dirais de la chimie moderne qu'elle commence comme un plaisir, se poursuit par la connaissance, et sa fin est la vérité et l'utilité* » - une définition encore bonne aujourd'hui.

Il faut bien dire que, déjà dans ses jeunes années, Davy avouait un désir de célébrité - « *le besoin honorable des applaudissements des hommes éclairés* », comme il disait ; c'était la passion et le motif dominant de sa vie (ceci est un point important et expliquera pourquoi il s'est conduit comme il l'a fait avec Faraday des années plus tard). Il aimait la célébrité et l'applaudissement des foules.

Il avait aussi le pouvoir d'élever l'esprit de son auditoire et de le remplir de passion esthétique, poétique et scientifique. Apparemment, il était passé sans effort de son état de conteur populaire dans les hameaux de Cornouailles jusqu'à celui d'éminent conférencier dans les amphithéâtres combles de l'Institution Royale au cœur de Mayfair.

Trois mois seulement après son arrivée à la Royale Institution, en 1801, il écrivait à son ami John King à Bristol :

« *La voix de la célébrité murmure encore à mes oreilles - mon esprit a été excité par les applaudissements inattendus de la foule -, je rêve de grandeur et*



Figure 2 - Dessin humoristique contemporain de James Gilbray : conférence présentée à la Royal Institution en 1801, concernant les « recherches pneumatiques ». Rumford se tient à droite et Davy (avec le soufflet) assiste le conférencier.

d'utilité - , je rêve que la science pourra rendre à la nature le luxe que la civilisation lui a pris - des cœurs purs, des formes d'anges, des cœurs superbes et palpitants de joie et d'espoir. Mes travaux terminés pour le moment en tant qu'expérimentateur et auteur public. Ma dernière conférence a eu lieu samedi soir. Il y avait environ 500 personnes. Le thème en était la respiration d'oxyde d'azote : et beaucoup d'applaudissements. Amen. Demain, un groupe de philosophes doit venir à l'Institution pour respirer le gaz hilarant. Cela a produit une grande sensation. Ça ira... J'ai été très bien traité par les dirigeants. Dieu nous bénisse. Je suis un million de fois aussi libre de ma décision qu'à Bristol. Mon temps est même trop libre. Trop pour l'égoïsme - pour l'égoïsme faible, vantard, pitoyable, sublime et vaniteux ».

La Royale Institution était l'arène idéale pour Davy, car elle lui donnait l'occasion de développer les deux côtés de son caractère : l'expérimentateur intuitif, ingénieux et le poète, l'artiste, le raconteur d'histoires qui aimait charmer et captiver son auditoire.

Cet enthousiasme et cette admiration extraordinaires exprimés par son auditoire avaient quelques fâcheux effets. Il était une célébrité très invitée dans les réunions mondaines - il se rendait aux fêtes lors des tontes de moutons dans les propriétés de la noblesse ; il était reçu dans les châteaux des ducs et des duchesses d'Angleterre, le Duc de

Bedford à Woburn, Lord Sheffield dans le Sussex ; il fréquentait toute la société. Lord Byron et lui se connaissaient.

Une conséquence en fut la perte de son charme campagnard. Sa simplicité fut fanée par le souffle de l'adulation. Le temps qui aurait été mieux passé à l'étude, ou avec la société de ses amis intellectuels, fut gaspillé dans les frivolités de la société londonienne, dans les soirées ou les salons de la « jet set » de l'époque. Beaucoup pensèrent qu'il était devenu snob, et il fut accusé d'être vaniteux, arriviste, sans souci intellectuel, et sujet à la dispute et à la « politique politicienne ».

L'héritage scientifique de Davy

Tout ceci était plutôt triste mais ne doit pas nous conduire à oublier l'importance de son œuvre.

- Il a été le premier à proposer que l'électricité est engendrée par une réaction chimique, et qu'inversement l'électricité peut décomposer des substances en éléments fondamentaux (ce qui l'a conduit à découvrir beaucoup d'éléments - le potassium, le 6 octobre 1807 ; le sodium quelques jours plus tard).

- Plus tard, cela le conduisit à l'idée essentielle suivant laquelle les forces chimiques sont fondamentalement de nature électrique, et cette idée a été reprise naturellement plus tard par Faraday, Helmholtz, J. Stoney et J.J. Thomson.

- Cela le conduisit aussi à l'invention de la protection cathodique - la suppression de la corrosion métallique par la dissolution sacrificielle d'un autre métal plus électroactif. Tous les bateaux sur tous les océans de la terre ont maintenant des appareils de protection cathodique, comme d'autres innombrables structures sur terre et les tuyaux souterrains des raffineries.

- Avec sa batterie extrêmement puissante à la Royale Institution, il inventa l'arc électrique (qui a permis l'éclairage des rues au XIXe siècle).

- Il a utilisé cet arc électrique (par sa production de carbone incandescent) pour démontrer que ce que Lavoisier et d'autres appelaient l'acide oxymuriatique était en fait un élément pur, le chlore.

Certaines personnes pensent que c'est le plus grand mérite de Davy que d'avoir montré l'erreur de Lavoisier qui pensait que tous les acides contenaient de l'oxygène. L'acide chlorydrique ne contient pas d'oxygène, malgré son nom d'oxyde muriatique. C'est Davy qui a évité cette erreur à de nombreux chimistes, bien que certaines langues conservent l'erreur d'origine [en allemand l'oxygène s'appelle *sauerstoff* (substance acide)].

Il a aussi inventé la lampe des mineurs (après une longue étude) et des méthodes pour blanchir les tissus basées sur l'usage du chlore et de l'oxygène libéré.

Il a découvert les moyens de reproduire des peintures sur de la céramique.

Il a découvert le moyen de tanner le cuir en utilisant d'autres substances que le tanin (il s'agissait de la quatrième industrie en Angleterre à l'époque).

Il a fondé la science de la chimie agricole en identifiant des constituants minéraux importants dans les engrais naturels et en montrant l'intérêt de l'addition de composés azotés.

Ses conférences à Dublin, chaque année, étaient extrêmement fréquentées et bien payées.

Tous ses écrits témoignent du flair poétique qu'il montrait dans son approche de la science ; de belles illustrations de cette éloquence se trouvent dans les préfaces de ses mémoires. Par exemple au début de « Some considerations and observations on the colours used in paintings by the Ancients » Phil. Trans. (23 février 1815) :

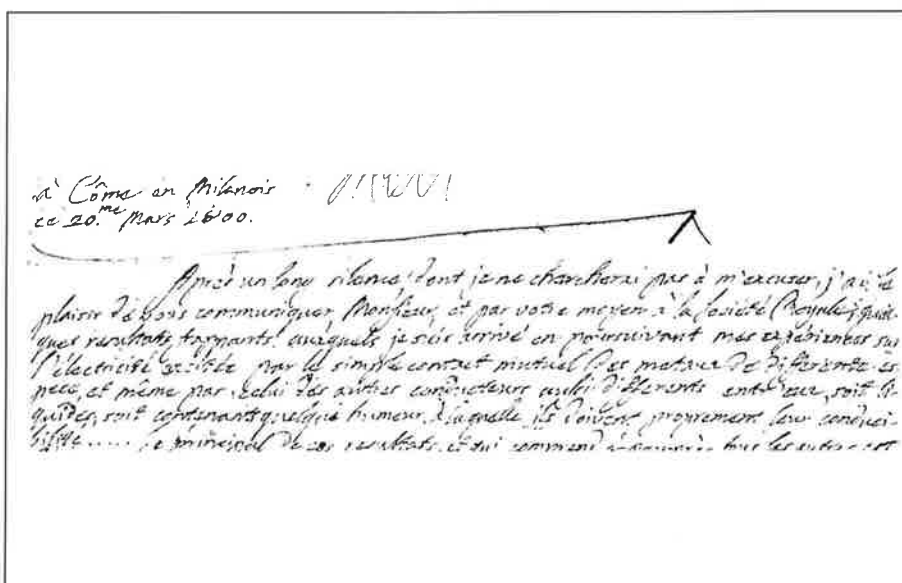


Figure 3 - Extrait de la lettre de Volta au président de la Royal Society (Sir Joseph Banks), mars 1800.

« L'importance que les Grecs attachaient aux peintures, l'estime dans laquelle ils tenaient leurs grands peintres, les prix élevés payés pour les plus fameuses productions et la rivalité existant entre les différents États s'agissant de la possession de ces ouvrages d'art, montrent que la peinture était l'un des arts les plus cultivés dans la Grèce ancienne ; les restes mutilés des statues grecques, et cela malgré les efforts des artistes modernes pendant trois siècles de civilisation, sont encore considérés comme des modèles de perfection en sculpture, et nous n'avons pas de raison de supposer de degré inférieur dans l'art frère, chez un peuple pour lequel le génie et le goût étaient un don de naissance, et qui possédait une perception qui nous paraît instinctive de la dignité, de la beauté et du sublime.

Les œuvres des grands maîtres grecs sont malheureusement complètement perdues. Elles ont disparu de leur pays d'origine pendant les guerres entre les romains et les successeurs d'Alexandre,

et les républiques grecques postérieures ; elles furent détruites par accident, par le temps, ou par les invasions barbares au moment du déclin ou de la chute de l'Empire romain ».

Cet article très intéressant, qui contient l'un des premiers exemples d'application de la science à l'archéologie et l'analyse scientifique des pigments, est plein de références et de citations de Pline, et du *De Lapidibus* de Théophraste (le successeur d'Aristote dans l'École péripatéticienne d'Athènes) et du traité de Vitruvius *De Architectura*.

Le dernier paragraphe de cette introduction très longue et très évocatrice se termine de façon charmante : « Je me flatte d'avoir été capable de donner quelques informations qui ne sont pas dénuées d'intérêt, aux savants aussi bien qu'aux artistes, et pas dénuées non plus d'applications pratiques ».

Il continue, en analysant (et même en synthétisant pour confirmer sa conclusion) des colorants jaune, rouge,

vert et bleu. Il évoque l'origine de la composition du « bleu égyptien » (il ne savait pas grand-chose sur la science de l'Égypte ancienne. Comment aurait-il pu ? Champollion et Young n'ayant pas encore fait leur percée dans le déchiffrement des hiéroglyphes. Mais il reconnaissait que le problème était de trouver la composition et de synthétiser ces anciens pigments).

Pour la dernière partie du premier chapitre de ma conférence, je voudrais développer certains des événements qui sont survenus en 1812. Le 8 avril de cette année, il fut fait chevalier par le Prince-Régent et, trois jours plus tard, il épousa une riche veuve, Jane Apreece, une cousine éloignée de Sir Walter Scott. Dans l'intervalle, il donna sa dernière conférence à la Royale Institution comme directeur. Dieu merci, nous avons un texte détaillé de ces conférences, et j'y reviendrai.

La suite de la conférence de Sir J.M. Thomas sera publiée en avril.


ChemCAD
Spécialiste des logiciels pour la chimie et la biochimie
Plus de 80 logiciels pour répondre à tous vos problèmes scientifiques quotidiens:

 PC
Windows

 Apple
Macintosh

 Stations
Unix

- **Modélisation moléculaire** (AlChem, HyperChem, Spartan, PCModel, CAChe, Chem3D, SciPolymer,...)
- **Calcul ab initio** (PS-GVB & Gaussian 94)
- **Propriétés physico-chimiques** (SciLogP, ProLogD, PKalc, HSC-Chemistry, SciGlass,...)
- **Dessins de molécules** (ChemDraw, ChemWindows/Intosh, Chemistry 4-D Draw, Kekule,...)
- **Bases de données et gestionnaires** (ChemWindows DB, Accord, InfoChem, AntiBase, Color Index,...)
- **Spectroscopie** (Spectool, SpecInfo, HyperNMR, g-NMR, ...)
- **Biochimie** (WinMGM, SciProtein, PeptideCompanion,...)
- **Statistiques, graphiques scientifiques et gestionnaires de bibliographie** (Origin, Unistat, CAD/Chem,...)

Pour recevoir, notre catalogue, des disquettes de démonstration, de la documentation, une offre de prix, un conseil:
ChemCAD - 1, place de l'Etoile - 67210 Obernai - France - ☎: 03.88.95.68.52 - Fax: 03.88.95.07.92 - email: info@chemcad.com

Vous voulez en savoir plus, visitez notre site WEB : <http://www.chemcad.com>

Robert W. Taft (1922-1996)

Robert Wheaton Taft, professeur émérite à l'université de Californie, Irvine, nous a quitté le 10 février 1996, dans sa 74^e année. Selon le *Science Citation Index*, R.W. Taft fait partie des auteurs les plus cités dans le domaine des sciences. L'exceptionnelle audience qu'ont connu ses travaux tout au long de ces quarante dernières années trouve sans aucun doute son origine dans la grande unité d'une œuvre entièrement vouée au développement de paramètres physico-chimiques destinés à l'interprétation et à la prédiction de la réactivité.

Après un bachelor of sciences et un master of sciences à l'université du Kansas, Robert W. Taft prépare un Ph.D. sous la direction de M.S. Newman et F.J. Verhoek (Ohio State University, Columbus) sur la méthanolyse des benzoates de 1-menthyle substitués. Il soutient sa thèse en 1949 et passe une année de stage chez Louis P. Hammett à Columbia University, où il étudie l'hydratation des alcènes. Bien que ce travail postdoctoral ne soit pas en rapport direct avec les effets de substituant et les « constantes σ de Hammett », il développe à cette période les idées, nées durant sa thèse, sur la séparation des effets polaire, stérique et de résonance. Ce sont les constantes de vitesse d'hydrolyse des esters substitués qui lui permettront de définir les paramètres σ^* d'effet polaire et E_s d'effet stérique, à partir desquels il évaluera un premier paramètre de résonance. Cette analyse magistrale va bien au-delà d'une table de données numériques, elle ouvre véritablement la voie de la caractérisation quantitative de l'ensemble des effets structuraux qui gouvernent la réactivité chimique.

Assistant professor of chemistry (1950), puis professor of chemistry (1956) à la Pennsylvania State University, il se consacre à la résonance magnétique nucléaire du fluor, qui lui donne la possibilité de faire avancer les idées sur la séparation des effets de substituant dans le système benzénique, de proposer ses propres valeurs de constantes d'effet inductif σ_I et de résonance σ_R , et d'analyser l'influence du

solvant sur ces paramètres. Il aborde déjà le problème de la réactivité « intrinsèque », c'est-à-dire en l'absence de solvant, en étudiant la formation des ions par spectrométrie de masse.

L'année 1965 est celle de sa nomination à l'université de Californie, au sein de laquelle il participe activement à la création du département de chimie, sur le campus d'Irvine. Il voit dans la toute nouvelle technique de spectrométrie de masse et d'étude de la réactivité des ions qu'est la résonance cyclotronique des ions (ICR) l'opportunité d'analyser les effets structuraux dans les molécules en éliminant les perturbations dues au solvant. Irvine devient alors un des centres pionniers de cette technique. Un grand nombre de données cinétiques et thermodynamiques sur la réactivité en phase gazeuse, principalement des affinités protoniques (basicités intrinsèques de molécules neutres) et des acidités intrinsèques (basicités d'anions), sortent de son laboratoire. L'importante base de données expérimentales qu'il rassemble lui permet de définir une nouvelle constante σ_α mesurant l'effet de polarisabilité du substituant, effet très spécifique à la phase gazeuse : il est en effet très atténué, voire absent, quand la charge développée par un réactif sur le centre réactionnel est largement dispersée par le solvant. Dès lors, son intérêt se focalise sur les relations entre la structure moléculaire et la basicité dans différents solvants. Il jette les bases d'une nouvelle échelle pK_{HB} de basicité de liaison hydrogène des solutés dans le tétrachlorométhane. Il choisira le parafluorophénol comme sonde de mesure pour ce type de basicité. La liaison hydrogène étant une des interactions dominantes des effets de solvant, il est logique que R. W. Taft se soit aussi intéressé à ce domaine, toujours avec la même préoccupation de séparer l'effet global observé en ses composantes élémentaires, et d'évaluer quantitativement chacune d'entre-elles. C'est la naissance d'une approche originale des effets de solvant, et l'apparition des paramètres « solvatochromiques » π^* , δ , α_1 et β_1 mesurant respectivement la dipolarité,



Robert W. Taft (1922-1996).

la polarisabilité, l'effet donneur et accepteur de liaison hydrogène des solvants. Les relations linéaires d'énergie de solvation (LSER) connaîtront des développements importants dans des domaines très divers, s'étendant de la physico-chimie fondamentale aux applications biologiques.

Il consacre les dernières années de sa vie à l'étude de la solubilité et des coefficients de partage. Fidèle à sa méthode de travail, il analyse les nombreuses mesures expérimentales existantes, corrige et enrichit la base de données, et parvient à extraire et à quantifier les principaux effets structuraux qui déterminent le partage d'un soluté entre deux solvants non miscibles. Il montre ainsi que les coefficients de partage sont bien souvent le seul moyen d'évaluer l'acidité et la basicité de liaison hydrogène globale des molécules complexes d'intérêt biologique.

La riche carrière scientifique de « Bob » Taft lui a valu d'être souvent invité et honoré dans son pays comme à l'étranger. Ses qualités humaines, en particulier son écoute et sa modestie vis-à-vis de ses interlocuteurs, étaient appréciées de tous. Avec ses connaissances encyclopédiques et sa mémoire hors du commun, les discussions avec lui étaient toujours un plaisir et un enri-

chissement. Il avait tissé un réseau international de collaborations actives si important qu'il n'est pas possible de citer les noms des coauteurs de ses travaux dans un si bref hommage. Même s'il n'a pas vraiment fondé une « école », on peut dire qu'il a fortement influencé tous ceux qui l'ont côtoyé. Nous croyons pouvoir affirmer qu'il marquera l'histoire des sciences de cette deuxième moitié de siècle.

Cette courte biographie montre l'étendue des contributions de Robert W. Taft à la chimie organique physique, et on imagine peu de domaines de cette discipline qui n'aient pas bénéficié de ses travaux. Sa disparition laisse des travaux inachevés dans divers domaines très ouverts. Citons entre autres : les échelles d'affinité pour les ions métalliques, les échelles de pouvoir donneur et accepteur de liaison

hydrogène et les applications biologiques des LSER.

Michel Berthelot
Laboratoire de spectrochimie,
université de Nantes

Jean-François Gal
Groupe FT-ICR, Laboratoire
de chimie physique organique,
université de Nice-Sophia Antipolis

- PILOTES DE RECHERCHE - UNITES INDUSTRIELLES -

Pour les industries de la chimie, parachimie, pharmacie.

Etude, réalisation et mise en service



ARTEC Ingénierie
99, rue de Gerland
69007 LYON

Tél. : 04 72 73 09 21
Fax : 04 72 73 08 89

Courrier électronique, liste de diffusion, forums Internet : pratique et étiquette

Thomas Ortega*

Summary : *E-mail, mailing-lists and newsgroups : use and etiquette*

One of the most important use of Internet is the electronic mail. The ease of use of this communication medium must not hide its subtleties and the amount of ressources to which it may give access. The e-mail is also the basis of mailing-lists and newsgroups which are great sources of informations and exchanges.

Mots clés : *Internet, courrier électronique, forums de discussion*

Key-words : *Internet, e-mail, mailing-lists, newsgroups, etiquette*

L'une des principales activités sur Internet est certainement le courrier électronique. On estime même que le nombre de ses utilisateurs atteindra plusieurs centaines de millions d'ici l'an 2000. La simplicité d'emploi de ce mode de communication cache parfois des subtilités riches en ressources. Mais le courrier électronique est aussi à la base de l'activité des listes de diffusion et des forums de discussion qui, souvent méconnus, sont une source inestimable d'informations, d'efficacité et d'échanges.

Courrier électronique

Un courrier électronique (e mail), comme un courrier classique (s mail), comporte une enveloppe, un tampon, un papier et un message. Mais l'ordre dans lequel tout cela s'agence est un peu différent. Il faut commencer par remplir l'adresse de l'expéditeur. Comme pour un courrier classique, il est souvent préférable d'indiquer l'adresse complète. On peut cependant, parfois, se contenter d'une partie, si le destinataire se trouve dans le même bâtiment (sur le même réseau !).

Ensuite, une nouveauté par rapport au courrier conventionnel consiste à indiquer un sujet. Il est peu poli d'oublier ce point, car une fois que votre courrier sera rangé, le sujet permettra de le retrouver facilement dans une liste d'archives. Et quand on reçoit

une centaine de messages par jour, y chercher celui portant sur un thème donné est bien plus commode si le sujet est explicite que lorsqu'il faut regarder un à un tous ces courriers.

Votre logiciel de courrier électronique vous demande ensuite souvent deux choses énigmatiques : *Cc:* et *Bcc:*. Cela correspond à deux moyens d'envoyer des copies de ce courrier. Avec *Cc:* (*Carbon copy*), le destinataire sait explicitement que ce courrier a aussi été envoyé à d'autres personnes que lui. Et souvent, il peut envoyer ensuite sa réponse à tous les autres destinataires. C'est pourquoi cette solution n'est pas conseillée si on souhaite centraliser une réponse... ou ne pas envoyer aussi à chaque destinataire la liste des deux cents autres destinataires de sa demande de candidature ;-) (voir encadré 1). Le champ *Bcc:* (*Blind carbon copy*) permet aussi d'envoyer un courrier à plusieurs personnes, mais il ne fera pas figurer de manière explicite la liste des autres destinataires. C'est

plus discret, mais aussi souvent plus agréable (le courrier proprement dit n'est, alors, pas précédé d'une longue liste d'adresses électroniques).

Il est parfois commode de placer sa propre adresse dans un *Bcc:* afin de garder une copie du courrier envoyé pour le classer dans ses archives.

Tous les logiciels de courrier électronique proposent la possibilité d'utiliser des surnoms (*alias*, *nicknames*) qui permettent de lier une (ou plusieurs) adresses électroniques barbares à un nom familier à l'utilisateur. Ainsi, seul le surnom sera entré à la place des adresses, ce qui limite beaucoup les erreurs. Il est aussi possible de créer un surnom contenant une liste d'adresse.

Ensuite, le logiciel de courrier électronique ouvre un éditeur de texte dans lequel il est possible d'inscrire le contenu du message. Il y a là un détail qui n'est pas évident, mais dont les conséquences sont parfois fort gênantes : l'éditeur de texte ouvert est différent d'un traitement de textes classique : l'un a pour objet de préparer un message qui sera plus ou moins interprété par le logiciel du destinataire, l'autre prépare un document écrit qui ne variera pas dans sa forme selon ses lecteurs. Et comme beaucoup de logiciels de courrier électronique sont originaires des pays anglo-saxons, ils sont souvent paramétrés à l'origine pour ne traiter correctement que le format de caractère nommé de manière fort pléonastique « us-ascii », qui est codé sur 7 bits.

* 3, rue Chomel, 75007 Paris.
E-mail : ortega@ccr.jussieu.fr

Ces petits signes qui font la différence

Attention, ce qui suit doit être lu, en partie, la tête de côté ! Ces petits signes, très difficiles à décrire en quelques mots, sont très souvent utilisés pour ajouter le caractère personnel qui manque à un courrier. Une phrase dite avec un sourire :-) n'a pas du tout le même sens que si elle est dite avec une sérieuse rigueur :-| . Ces petits signes ne sont pas limités : il y en a beaucoup d'autres.

:-)	Sourire classique
:-D	Rire
;-)	Clin d'œil
,-D	En pleurer de rire
:-(Triste ou mécontent
;(Très triste
;-C	Très très triste
:-V	Crier (suivi d'un texte en majuscules)
X-(C'est désolant
:-O	Étonnant
8-O	Très étonnant
:-/	Sceptique
:-}X	Tiré à quatre épingles (nœud papillon !)
8:-)	Lunettes sur le front
:#)	Pas tout à fait dans son état normal
:-	Un peu malade
:-*	Bises !
:-#	Je ne dirai rien (sparadrap sur la bouche)
{@:-)}	Génie dans unebouteille

Il y a aussi des abréviations anglo-saxonnes qu'il est utile de connaître :

IMHO : A mon humble avis (in my humble opinion)

ASAP : Dès que possible (as soon as possible)

ROTFL : Se plier de rire (rolling on the floor laughing)

Dans ce cas, il ne se sortira pas des caractères diacritiques (les èêçà et autres particularités du français) qui nécessitent un brin d'information supplémentaire (en fait un huitième bit). Il est donc utile de vérifier, dans ses réglages, s'il travaille bien en Iso-Latin 1 (ou a défaut en *quoted printable*), formats prévus pour interpréter correctement nos chers caractères européens. L'éditeur de texte qui est proposé peut aussi, parfois, ne pas couper les lignes de manière automatique lorsqu'elles dépassent l'écran si on n'appuie pas sur la touche Entrée (Return, Retour Chariot). Et, trahison de l'affichage, votre courrier peut apparaître correctement formaté sur votre écran ! Ainsi trouve-t-on des courriers contenus sur trois lignes de quelques centaines de caractères, chacune correspondant à un paragraphe ! Ce sont là des pièges classiques à surveiller. Si une telle option existe, il est conseillé de forcer le format à 72 caractères par ligne.

Un courrier électronique est en général beaucoup moins formel qu'un courrier classique. Il est courant de citer le

texte auquel on répond. C'est excessivement commode, car on évite ainsi de reformuler la question à laquelle on souhaite répondre. Cette possibilité est en général offerte lorsque l'on indique au logiciel de courrier son intention de répondre au courrier sélectionné. L'usage veut que le texte cité soit automatiquement précédé d'un signe > . Il faut faire un bon usage des citations, éviter de dénaturer le texte d'origine, mais ne pas hésiter aussi à enlever le superflu, afin de ne pas allonger trop le courrier.

En plus du message, il est possible d'attacher au courrier électronique un fichier de traitement de texte, une image, ou n'importe quel fichier informatique. Cependant, comme le courrier électronique ne sait, par nature, traiter que des caractères ascii ordinaires, les fichiers binaires qui lui sont attachés sont d'abord convertis en ascii. Il existe plusieurs systèmes de conversion. Uuencode est une tradition de systèmes Unix et, de ce fait, est très souvent utilisé. BinHex est issu du monde Macintosh, mais il a été popularisé dans

le monde des PC par le logiciel Eudora, dans lequel il est souvent paramétré par défaut. Cependant, Mime est un codage qui est en train de devenir, à juste titre, un standard, et ceci d'autant plus que non seulement il n'est pas attaché à une plate-forme donnée, mais il inclut beaucoup d'autres possibilités que le simple transfert de données. C'est pourquoi, il est recommandé de l'utiliser autant que possible. Il faut noter qu'il est nécessaire de traiter tout fichier exécutable attaché à un courrier électronique avec la même méfiance, vis-à-vis des virus informatiques, que l'on traite les disquettes. Le codage puis le décodage n'a pas altéré le fichier lui-même.

Des outils de compression et de décompression de données existent, qui sont très efficaces et fort répandus tels zip et son complémentaire, unzip ; il est nécessaire d'utiliser une compression lorsque l'on souhaite envoyer un fichier volumineux, tel une image ou une thèse complète. Ces outils permettent souvent de diminuer de plus de moitié la taille des fichiers, et donc le temps de récupération des courriers, mais aussi la charge du réseau.

La plupart des logiciels de courrier électronique permettent d'attribuer, à un message que l'on émet, un niveau de priorité. Il est souhaitable de ne pas en abuser et de réserver cette possibilité aux courriers très urgents. Un courrier possédant un tel attribut de priorité apparaît de manière différente dans la liste des courriers à lire. Il est conseillé que les courriers émis soient, par défaut, affecté d'une priorité normale.

À la fin d'un courrier électronique, il est de bon ton de préciser son nom exact et de rappeler son adresse électronique complète. Comme cette pratique doit être systématique, les logiciels classiques peuvent faire beaucoup pour y aider, et se chargent souvent d'apposer systématiquement une signature préalablement définie à la fin de chaque courrier envoyé. Une signature peut utilement rappeler les coordonnées classiques, qui peuvent être, en cas de panne de réseau, le seul moyen de joindre un correspondant ! La signature est aussi souvent l'occasion de personnaliser un courrier par une citation, un petit dessin en caractères ascii...

Les courriers électroniques vont vite, très vite : de quelques secondes à

quelques heures dans le pire des cas. A une question posée par ce moyen, il est nécessaire de répondre par le même moyen, et très rapidement ! Sans réponse au bout d'un jour ou deux, l'expéditeur pourra légitimement s'inquiéter du fait que son courrier peut s'être perdu. Lorsque l'on part en vacances, certains outils couramment répandus dans le monde Unix (comme *vacation*) peuvent faire usage de répondeur, en avisant toute personne qui vous envoie un courrier de votre absence provisoire.

Cela nous amène à examiner le cas des erreurs : lorsqu'un courrier électronique ne trouve pas de destinataire, il revient pratiquement toujours à son expéditeur, si tant est que celui-ci ait bien indiqué son adresse complète dans les réglages de son logiciel, inclus dans un message d'erreur qui indique la nature du problème rencontré. Il peut s'agir d'une faute de frappe dans le nom du correspondant ou du fait que ce correspondant a changé d'adresse (l'erreur indique alors *Unknown Recipient*), ou que l'erreur porte sur le nom du domaine, c'est-à-dire sur la partie à droite du signe @ (le message indique alors *Unknown Host*). Il se peut aussi qu'il y ait eu un incident de réseau, ou que la machine du destinataire ait été arrêtée (erreur signalée par *Mail can't be delivered*) : il est alors conseillé de recommencer l'opération un peu plus tard.

Il peut être utile de signaler qu'il existe des logiciels de courrier électronique très évolués qui permettent de filtrer les messages arrivant et de les classer par sujet, par origine... dans des « boîtes » différentes, voir d'envoyer des réponses automatiques à des requêtes de bulletin d'inscription... Ce genre de logiciel est excessivement utile lorsqu'on doit gérer une grande quantité de courrier, et en particulier lorsque l'on s'inscrit à une ou des listes de diffusion.

Listes de diffusions

En effet, lorsqu'un groupe de personnes souhaite discuter d'un même sujet entre-elles, il est utile de mettre en place une liste de diffusion. Une liste de diffusion est gérée par un automate (on rencontre souvent des logiciels nommés

majordomo ou *listserv*...) qui renvoie à tous les inscrits le courrier qu'il reçoit à l'adresse électronique de la liste. L'automate gère les inscriptions, et permet d'éviter de traîner dans les courriers la liste des destinataires. Il gère aussi automatiquement les désinscriptions de la liste. C'est une chose très commode d'emploi. Mais un automate gère en général plusieurs listes de diffusion. Il faut donc bien faire la différence entre l'adresse directe de l'automate (en général *majordomo@domaine* ou *listserv@domaine*...), qui est une adresse technique à laquelle on s'inscrit ou se désinscrit, et l'adresse de la liste à laquelle on envoie son courrier pour qu'il soit diffusé (en général, l'adresse de la liste est explicite, par exemple *analyse@domaine* pour une liste traitant de chimie analytique). En effet, une commande de désinscription sera mal accueillie si elle est envoyée à l'adresse de la liste et ainsi répercutée sur tous les inscrits !

Il n'y a pas de règle générale pour s'inscrire à une liste de diffusion, c'est pourquoi la procédure est systématiquement indiquée dans tous ces détails. Derrière les listes de diffusion, il y a des automates : il faut donc suivre les instructions à la lettre et surtout en veillant au respect des majuscules/minuscules. L'automate accuse toujours réception de votre inscription, très rapidement. Il demande parfois une confirmation d'inscription, afin de vérifier que l'adresse indiquée est correcte. Dans ces formalités est systématiquement indiquée la procédure de désinscription. Il est donc indispensable de sauvegarder ou d'imprimer ces courriers. Il y est aussi souvent indiqué des options qui permettent parfois de regrouper tous les courriers de la liste en un seul courrier par jour contenant la totalité des courriers échangés (utile pour ne pas être dérangé par les trompettes annonçant continuellement la venue de courriers !), ou qui permettent de savoir si on souhaite que l'automate de la liste accuse réception des courriers qu'on lui envoie.

Il existe plusieurs sortes de liste de diffusion. Les listes interactives libres et les listes interactives modérées fonctionnent sur le même principe ; dans une liste modérée, les courriers sont d'abord lus par un, ou des modérateurs

qui jugent si ils sont, ou non, dans le sujet de la liste. Cela permet d'éviter les courriers sans intérêt. C'est un gage de qualité, mais cela ralentit les échanges.

Après avoir rempli les formalités d'inscription à une liste, il est très prudent de commencer par l'observer en silence. En quelques jours, il est facile de percevoir le style de la liste et d'éliminer les interventions qui pourraient être mal perçues. Lorsque l'on s'inscrit à une liste, il est utile de garder à l'esprit quelques règles utiles :

- veiller au contenu des courriers : un courrier n'ayant d'intérêt que pour une seule personne doit être envoyé à cette personne, en privé, non pas par la liste,
- toujours citer le courrier auquel on répond, en enlevant les parties sans intérêt : ainsi les autres lecteurs suivront mieux la discussion, qui parfois peut s'étaler sur plusieurs jours,
- ne pas oublier d'être politiquement correct : des personnes très diverses liront le courrier que vous envoyez, qui n'ont pas les mêmes opinions, ni la même profession, ni les mêmes goûts. Et une personne mécontente peut réagir vivement !,
- veiller à l'importance du trafic de la liste : à partir d'une demi-douzaine de courriers quotidiens, il est utile de s'équiper d'un lecteur de courrier doté de fonctions de tris..., afin de séparer les courriers personnels des courriers de la liste, ce qui est non seulement utile pour éviter les impairs (la réponse à un courrier de la liste est en général envoyée à la liste !) mais aussi agréable pour suivre son courrier.

Les listes de diffusion ont parfois une durée de vie brève, et sont en général difficiles à trouver. En effet, une liste qui est trop importante génère un trafic considérable, et ses membres se désinscrivent s'ils ne peuvent suivre les dialogues, ou sont débordés de courriers.

Il existe des listes de diffusion qui ne sont pas interactives : elles fonctionnent selon le principe d'un magazine auquel on s'abonne : il n'est alors pas possible d'envoyer un courrier à tous les autres abonnés. Ces listes sont très utilisées par les éditeurs de logiciels pour fournir aux utilisateurs qui le souhaitent des informations sur le produit, ou pour laisser son adresse pour être averti des modifications de telle ou telle rubrique d'un serveur.

Forums de discussion

Les forums de discussion Internet (*newsgroup*) ressemblent aux listes de diffusion, mais sont organisés à l'échelle mondiale. Il n'y a pas de procédure d'inscription. En effet le serveur de forum (*newsserver*, son nom est du style : *news.domaine.fr*) est abonné à tous les forums.

Un lecteur de forums (*newsreader*) permet de gérer les articles (*posts*) à lire. Vous ne les déplacez vers votre propre machine que si vous voulez lire le message. Lorsque vous postez un courrier dans un forum, votre serveur de news le reçoit, puis le transmet soit au modérateur du forum, si le forum est modéré, soit directement vers les autres serveurs de forums qui se le repassent de l'un à l'autre, jusqu'à couvrir toute la planète.

Les forums ont parfois un trafic très important (jusqu'à plusieurs centaines d'article par jour), mais cela ne doit pas vous effrayer : c'est votre serveur de news qui les reçoit et il ne vous en présente que la liste des titres.

Il y a toute une gamme d'outils pour faciliter le suivi des forums : il est possible de faire classer les titres des messages par sujet, ce qui permet de suivre une discussion sur un sujet particulier. Il est aussi possible d'interdire certains auteurs, ou certains sujets.

Les forums sont lus aussi bien par des experts, des passionnés, des débutants. Ils sont très souvent riches en informations et en entraide. Comme ils sont souvent suivis par des centaines de milliers de personnes, il faut veiller à une stricte politesse ! Les règles de bon usage, citées plus haut, doivent s'appliquer avec une très grande rigueur. Il arrive souvent que l'auteur du logiciel que l'on critique sans modération suive le forum pour en retirer des idées, pour assister ses utilisateurs... !

De plus, il faut veiller à éviter le multipostage, c'est-à-dire à éviter de poster un même article sur plusieurs forums. En effet, non seulement il y aura certainement des personnes qui, lisant ces mêmes forums, manifesteront leur mécontentement d'y découvrir plusieurs fois le même texte, mais les réponses risquent aussi d'être diffusées à la liste complète des forums indiqués dans l'original :-). C'est très fâcheux !

Un article doit être posté dans le forum approprié car bien rares sont les cas qui en justifient l'envoi sur plusieurs.

Ne pas citer un texte plus long que sa réponse est une bonne habitude.

Comment être très poli quand on peste contre *ce fngnar* produit qui ne veut pas cristalliser ? C'est prévu ! Il y a une fonction assez universelle, nommée *rot13* qui permet de coder les injures..., en décalant simplement les lettres de 13 positions : a devient n, b devient o... Il y a aussi son réciproque *unrot13* qui permet de les lire. Et comme *unrot13* doit être appliqué volontairement à un texte, cela signifie que l'on est prêt à lire un texte potentiellement choquant ou impoli, et qu'on en assume les conséquences !

Les forums Internet sont très hiérarchisés dans leur nom même, du général au particulier, selon des normes précises. Citons ainsi les forums commençant par :

alt . qui regroupent les forums non encore officiels, les forums qui débudent, les forums qui ne seront jamais officiels de par leur contenu parfois condamnable. Ces forums ne sont plus disponibles sur le réseau des serveurs des universités françaises.

comp. relatifs à l'informatique.

sci. sont relatifs aux sciences. C'est ici que l'on trouve les forums relatifs à la chimie : *sci.chem*.

fr. regroupe les forums français ou francophones (et *fi.* les forums japonais).

Il existe aussi des forums locaux, par exemple *jussieu.sci.chimie* qui n'est ouvert qu'aux membres des universités de Jussieu.

Les groupes nommés *advocacy* regroupent les discussions souvent mouvementées sur la défense de tel ou tel sujet.

Les forums Internet, à part les forums dits «modérés» (où les articles sont d'abord lus par des modérateurs avant d'être diffusés) ne sont pas contrôlés. Les informations qui y circulent doivent être considérées avec circonspection. Cependant, cette anarchie se régule par elle-même. Une information intentionnellement fautive sera généralement immédiatement démentie par d'autres participants. Et il est très vivement recommandé de vérifier les sources des informations, ou au moins

Noms de domaines des universités françaises

Les noms de domaines Internet des universités françaises sont souvent source d'erreur. En règle générale, leur domaine est de la forme *univ-ville.fr*. Cette liste, qui est loin d'être exhaustive, a pour but de lever quelques doutes que l'on pourrait avoir en relisant une adresse électronique manuscrite !

Règle générale :

univ-angers.fr
 univ-bp.clermont.fr
 univ-brest.fr
 univ-compiegne.fr
 univ-fcomte.fr
 univ-lemans.fr
 univ-lille1.fr
 univ-lr.fr (La Rochelle)
 univ-lyon1.fr
 univ-metz.fr
 univ-montp1.fr
 univ-montp2.fr
 univ-mrs.fr (Marseille)
 univ-mulhouse.fr
 univ-nantes.fr
 univ-paris12.fr
 univ-paris13.fr
 univ-pau.fr
 univ-perp.fr
 univ-poitiers.fr
 univ-reims.fr
 univ-rennes.fr
 univ-rennes1.fr
 univ-rouen.fr
 univ-savoie.fr
 univ-tln.fr (Toulon)
 Autres
 u-bordeaux.fr
 u-bourgogne.fr
 u-cergy.fr
 u-nancy.fr
 u-psud.fr
 u-strasbg.fr
 u-3mrs.fr
 Exceptions
 ups-tlse.fr
 uvsq.fr (Versailles)
 unice.fr (Nice)
 unicaen.fr
 unilim.fr
 ccr.jussieu.fr
 ext.jussieu.fr
 itodys.jussieu.fr
 paris7.jussieu.fr
 ...

d'attendre des éventuels démentis avant de les considérer comme fiables.

Structure des adresses électroniques

Les adresses électroniques obéissent à certaines règles strictes :

Les adresses électroniques sont en général en minuscules. Mais si une adresse est donnée avec des casses différentes, il est toujours préférable de les respecter.

Une adresse électronique ne commence et ne finit jamais par un point.

Les adresses électroniques ne comportent jamais de virgule, mais la virgule sert parfois à séparer deux adresses électroniques dans une liste.

Une adresse Internet ne comporte que des chiffres, des lettres, parfois le signe - ou %, et toujours le signe @ : elle ne comporte jamais d'espace, ni de caractère tels que é&""èçà !

Elles ont une forme précise : elles vont du particulier au général

nom@machine.sousdomaine.domaine.zone

la **zone** est obligatoire

le **domaine** est obligatoire

certains domaines n'ont pas de sous-domaine

la machine est en général facultative

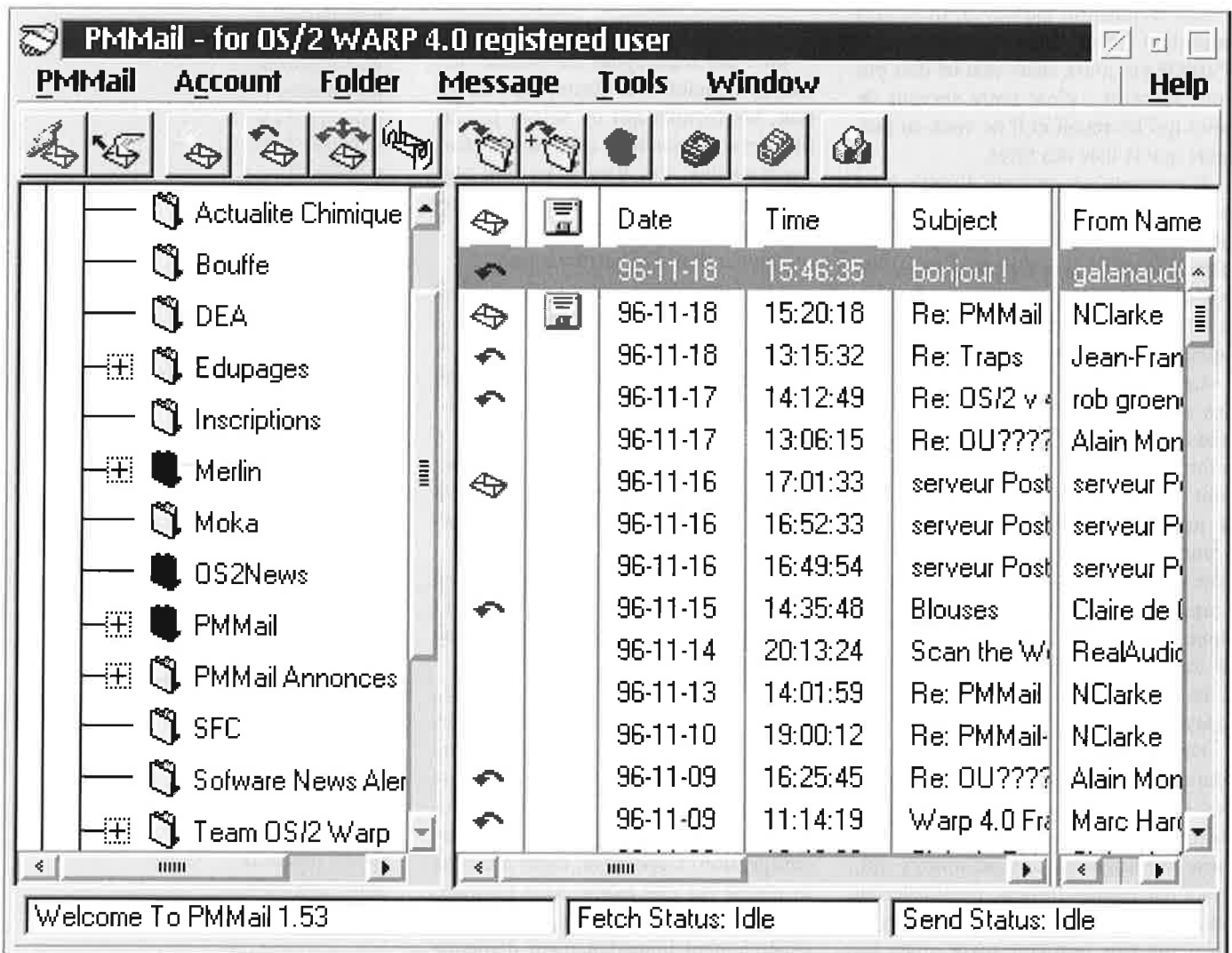
le caractère @ est obligatoire.

l'attribution du **nom** est très variable selon les administrateurs de domaine. Il peut être abrégé, ou obéir à des règles peu intuitives.

Une adresse ne comportant pas les parties en gras est douteuse, et certainement fausse !

Cependant, les forums sont un excellent moyen d'obtenir une information à jour, de résoudre un problème précis... il y aura toujours quelqu'un pour donner la réponse avisée que l'on recherche !

Des escroqueries reviennent périodiquement sur les forums : elles commencent par un article "sujet alléchant" expliquant, par exemple, comment gagner des sommes comportant plus de quatre zéros (!) en une semaine. Ces escroqueries reposent souvent sur des principes de la vente pyramidale qui est non seulement interdite par la loi française, mais aussi par les autres utilisateurs qui réagissent toujours vivement à ce genre de tentative. En effet, tout n'est pas permis sur Internet, et les utilisateurs, de par leur nombre, ont des moyens puissants pour faire cesser de tels abus.



Un logiciel de courrier électronique aux possibilités évoluées : PMMail pour OS/2 Warp.

Aspect de l'écran d'accueil, avec les dossiers alimentés par des filtres qui effectuent des recherches sur les courriers, les déplacent, envoient des messages prédéfinis...

Il faut noter que de nombreux outils de recherche, sur lesquels nous reviendrons dans un prochain article, référencent tous les articles postés dans les forums. Il est ainsi possible de retrouver tous les articles postés par une personne : cet élément est souvent pris en compte par les recruteurs d'outre-Atlantique, qui peuvent ainsi récupérer des informations complémentaires. C'est ainsi que peut être approchée la motivation d'un candidat pour un sujet, de par sa participation constructive au forum relatif. A l'inverse, des articles postés de manière non anonymes (bien rares sont les courriers complètement anonymes !) dans des forums in-

convenants peuvent être préjudiciables.

Nous traiterons prochainement dans ces pages des moyens de recherche d'information sur Internet. Des adresses de listes de diffusions et de forums, ainsi que d'autres informations plus périssables figureront sur le serveur internet de la SFC. N'hésitez pas à contacter l'auteur par courrier électronique pour toute suggestion.

Son logiciel de courrier électronique scrute attentivement tous les courriers qui arrivent et, si vous citez *L'Actualité Chimique*, votre message sera automatiquement rangé dans un dossier prioritaire au nom de cette revue (cf. illustration).

De si nombreuses ressources sont accessibles par une simple adresse électronique, qu'il serait dommage de ne pas les exploiter au mieux. Les forums et les listes de diffusions représentent de manière excellente la philosophie d'entraide réciproque, d'interactivité, d'échange de connaissances et d'efficacité qui fait le quotidien d'Internet.

Références

- Levine J. R., *Internet pour les Nuls*, Sybex, 1995.
 Krol E., *The Whole Internet*, O'Reilly and associate, 1994.
 Godin S., *The Smiley dictionary*, Peachpit Press, 1993.

Congrès de la Société Française de Chimie

SFC 97
 Bordeaux,
 7 - 12 septembre 1997

Renseignements

ISC. Tél. : 05.56.96.83.41. Fax : 05.56.24.99.48

Serveur de la Société Française de Chimie
<http://www.sfc.fr>

Adresse électronique de la Société Française de Chimie
sfc@sfc.fr

Recherche

CONCLUSIONS DU COLLOQUE FONDATEUR DU PROGRAMME PHYSIQUE ET CHIMIE DU VIVANT

Le CNRS a organisé le colloque fondateur de son programme « Physique et chimie du vivant » à Strasbourg, les 16 et 17 décembre 1996. Ouvert par Bernard Bigot, directeur général de la Recherche et de la Technologie, et clôturé par Guy Aubert, directeur général du CNRS, ce colloque, dédié à l'examen des interactions que la physique et la chimie développent actuellement avec la biologie, a rassemblé plus de 400 spécialistes des disciplines concernées. Face aux avancées de la biologie et aux nombreuses interrogations scientifiques qu'elles suscitent, la mobilisation des chimistes et physiciens s'avère non seulement un enjeu capital pour approfondir la connaissance du vivant, mais aussi une opportunité exceptionnelle pour faire évoluer certaines problématiques fondamentales et instrumentales de la physique et de la chimie.

Les développements de la génétique moléculaire et de l'analyse structurale des biomolécules appuyés sur des méthodologies performantes propres à la biologie et le recours à un arsenal technique et mathématique jusque là propre à la physique et à la chimie, ont fait progresser la connaissance du monde vivant de façon spectaculaire. Cette progression illustre tout à fait le potentiel des démarches pluridisciplinaires. Le CNRS, organisme multidisciplinaire, fournit certainement un cadre idéal pour assurer et renforcer la convergence des efforts et, après une réflexion préparatoire de près de deux ans, il a rassemblé tous les éléments nécessaires à la tenue d'un colloque.

Le colloque a été structuré en neuf conférences : transfert

de gènes, ADN, protéines, cellules, etc., et quatre ateliers : physique et chimie des biomolécules, physique et chimie de la cellule et des systèmes biomoléculaires condensés, physique et chimie du médicament et des biotechnologies, formation des jeunes chercheurs. Les trois premiers ateliers ont repris des thèmes élaborés par trois groupes de travail impliquant le Comité national de la recherche scientifique et associant recherches fondamentale et appliquée, réunis afin de dresser un bilan de l'effort français dans ces champs et d'en évaluer l'impact.

L'analyse conjoncturelle menée au terme du colloque en concertation avec les divers acteurs concernés a permis d'identifier les enjeux fondamentaux et appliqués des interactions entre les trois disciplines, les forces et les faiblesses, et de valider un ensemble de directions à soutenir par le futur programme. Des recommandations pour cadrer les actions du CNRS et l'établissement de synergies avec ses partenaires ont été formulées. Le programme devra favoriser le développement de stratégies scientifiques innovantes et d'une instrumentation adaptée dans les trois disciplines. Outre les accroissements des connaissances et des méthodes, des retombées industrielles sont attendues, en particulier dans les secteurs du médicament, du phytosanitaire, des biotechnologies, de l'agroalimentaire et de la sécurité alimentaire, de l'environnement.

• CNRS, 3, rue Michel-Ange,
75794, Paris Cedex 16.
Tél. : 01.44.96.40.00.
Fax : 01.44.96.50.02.

CONGRÈS INTERNATIONAL EUROCORR'96

Eurocorr'96, le dernier congrès* annuel de la Fédération Européenne de la

Corrosion (Nice, 24-26 septembre 1996), a pris une dimension nouvelle.

L'ampleur de la participation est sans précédent et a dépassé largement les frontières de l'Europe ; environ 800 congressistes en provenance de 60 pays différents étaient présents. Ils ont pu assister aux réunions des 15 sessions parallèles et écouter et voir 500 communications orales ou par affiches.

Dès la séance inaugurale, les conférences plénières des professeurs B. Isecke (BAM), D. Landolt (Institut Polytechnique de Lausanne) et H. Mazille (Insa de Lyon) ont donné le ton et l'orientation générale du congrès : apport de la recherche à la résolution des problèmes industriels et à la formation des ingénieurs.

Les thèmes choisis ont tous suivi cette orientation.

La session sur la « Corrosion dans le béton », par exemple, a compté dix-sept communications.

Il s'agissait d'abord d'études sur les mécanismes de la corrosion des armatures et sur les facteurs responsables de celle-ci.

Ensuite, beaucoup de communications ont traité des méthodes non destructives pour contrôler la corrosion des aciers noyés dans le béton et des méthodes électrochimiques de réhabilitation du béton armé : protection cathodique de l'acier, dé-salination et ré-alcalinisation du béton.

Les difficultés liées à la corrosion dans l'industrie nucléaire ont été bien sûr largement traitées : on a beaucoup débattu, en particulier, des remèdes à la corrosion dans le circuit primaire, par exemple par l'ajout de sels de zinc. Le problème bien connu des générateurs de vapeur progresse par une meilleure connaissance des milieux corrosifs du côté secondaire, et des remèdes à apporter.

Des chercheurs et des industriels, spécialistes de revêtements organiques et métalliques ont fait le point

sur la véritable révolution que connaît leur domaine, révolution due en particulier aux contraintes environnementales : on a parlé peintures hydrosolubles et en poudre - suppression du cadmium dans les revêtements métalliques, etc.

Un véritable congrès dans le congrès a rassemblé tous les experts mondiaux du CDI (Corrosion Déformation Interaction) : les récents progrès en matière d'analyse des surfaces permettent aujourd'hui de repérer puis de suivre la corrosion « cristal après cristal » voire « atome après atome ». Ces études à caractère fondamental débouchent sur une des utilisations pratiques immédiates : elles permettent un suivi de la corrosion bien avant qu'il y ait le moindre danger pour l'intégrité des structures... on imagine les applications de ces méthodes dans le domaine de l'aéronautique par exemple.

C'est aussi grâce aux avancées récentes en matière de caractérisation des surfaces que l'on sait éviter la corrosion par piqûre des alliages de magnésium qui redeviennent, de ce fait, utilisables dans les applications transport et électronique.

Au sein de ce congrès s'est tenu la réunion annuelle du NIDI qui a examiné les derniers développements en matière de colaminage.

La session « Corrosion par les gaz chauds » a particulièrement examiné le comportement à haute température de nouveaux alliages et de nouvelles céramiques.

Les sessions « Corrosion marine » et « Corrosion microbienne » ont donné lieu à des contributions originales, par exemple l'utilisation de la spectrométrie d'impédances électrochimique et électrodynamique à l'analyse des structures de dépôt en milieu marin (dépôts calcomagnésiens et biofilms). On a aussi vérifié l'influence du biofilm avec des effets surprenants sur le comportement des aciers inox

en milieu marin et approfondi le rôle des variations de température.

La session consacrée à l'exploration et l'exploitation des gisements de pétrole et de gaz a évidemment fait la part belle aux études sur la corrosion par H₂S, mais on a parlé aussi de protection de réservoirs souterrains entre autres.

Les méthodes de suivi de la corrosion ont été abordées par de nombreux intervenants mais, en outre, une session complète leur a été consacrée.

La session XI « Tribocorrosion » a été consacrée aux interactions frottement-environnement avec des conclu-

sions intéressantes et originales tant aux niveaux scientifique (connaissance des mécanismes) qu'industriel (proposition de méthode d'essai...). L'effet de l'environnement sur les phénomènes de frottement (adhérence, arrachement, usure, fretting...) font l'objet d'études fondamentales (électrochimique, thermodynamique des surfaces, approche mécanique du comportement dynamique du contact...). De même, des techniques pragmatiques à l'usage des industriels sont mises au point afin d'optimiser soit les conditions de frottement, soit la caractérisation des surfaces, et sont

en très bonne voie d'études et de développement ; elles feront d'ailleurs l'objet d'un prochain séminaire centré principalement sur les préoccupations des industriels.

Il faudrait citer également les nombreuses communications traitant des inhibiteurs, de géothermie, etc.

Une session était consacrée aux nouveaux systèmes experts traitant d'anticorrosion... et, bien sûr, à une invitation au voyage sur Internet.

Incorporée au congrès, une exposition (Eurocorr'Expo) a permis à quelque 1000 visiteurs d'assister à des démonstrations, de contacter des

revues, de prendre connaissance d'appareillages de protection cathodique, de contrôle non destructif, de systèmes de galvanoplastie non polluants et de la première installation au monde de galvanisation en continu d'armatures du béton.

*Les résumés des contributions présentées au cours du Congrès international Eurocorr'96 sont disponibles, jusqu'à épuisement des stocks, au prix de 900 francs TTC (frais d'expédition inclus).

- Société de Chimie Industrielle, 28, rue de l'Université, 75007 Paris. Tél. : 01.53.59.02.10. Fax : 01.45.55.40.33.

Industrie

JÜRGEN DORMANN NOUVEAU PRÉSIDENT DU CEFIC

Jürgen Dormann (Hoechst AG) a succédé à Simon de Bree à la présidence du Cefic (Conseil Européen de l'Industrie Chimique). Il a été élu lors de l'assemblée générale du Cefic de juin 1996 pour la période du 1er janvier 1997 au mois de juin 1998.

- Cefic, av. E. Van Nieuwenhuyse 4, bte 1, B-1160 Bruxelles. Tél. : +32 (2) 676 72 23. Fax : +32 (2) 676 73 30.

PEROXYDES ORGANIQUES : ELF ATOCHEM RENFORCE SA POSITION DE LEADER

Elf Atochem et la société chinoise Changshu Jincheng Chemicals ont signé une lettre d'intention en vue de construire une usine de production de peroxydes organiques à Changshu dans la province de Jiangsu.

Elf Atochem serait majoritaire dans l'association ainsi constituée.

La construction de l'usine à Changshu devrait débuter au troisième trimestre 1997 pour permettre le démarrage de la

production fin 1998. La capacité prévue est de 2 500 tonnes par an et les peroxydes organiques seront commercialisés sous la marque Luperox®.

Elf Atochem, qui occupe déjà une position de leader dans la fabrication de peroxydes organiques, renforce ainsi son dispositif international en prenant pied sur le marché chinois. Elle possède déjà des unités de production situées en France, en Italie, en Allemagne, aux États-Unis, au Mexique, au Japon, au Brésil et en Inde.

Les peroxydes organiques sont utilisés principalement comme initiateurs de polymérisation des grands plastiques (PVC, PS, PE, PMMA), agents de réticulation des caoutchoucs et des éthylène-acétate de vinyle (EVA) et durcisseurs des résines de polyesters insaturées.

- Elf Atochem, 2, cours Michelet, La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La-Défense. Tél. : 01.49.00.70.29. Fax : 01.49.00.80.50.

DUPONT DÉVELOPPE SON ACTIVITÉ COPOLYMÈRE ÉTHYLÉNIQUE

DuPont prévoit un investissement de plus de 500 mil-

lions de dollars en faveur de son activité de copolymères éthyléniques, visant à accroître de 25 % sa capacité de production. Cette mesure devrait permettre d'élargir la gamme déjà offerte par DuPont, de renforcer l'amélioration de la qualité et de donner à l'activité tous les atouts pour satisfaire les nouveaux besoins des clients.

Les copolymères éthyléniques de DuPont représentent une production annuelle de 453 600 tonnes, avec des sites de fabrication mondiaux situés au Texas (États-Unis), au Canada, au Japon et aux Pays-Bas. Ces copolymères éthyléniques comprennent des produits tels que les résines ionomères Surlyn®, les résines copolymères acides Nucrel®, les résines EVA Elvax®, les élastomères éthyléniques acryliques Vamac®, et les résines modifiantes Elvaloy®. Ces produits sont employés, notamment, dans le conditionnement alimentaire, les articles de sports et loisirs, l'automobile, les fils et câbles, et le bâtiment. Les copolymères éthyléniques font partie de l'unité d'activité DuPont Packaging and Industrial Polymers, dont les ventes ont dépassé 1,4 milliard de dollars en 1995.

- Du Pont de Nemours (France), 137, rue de l'Université, 75334 Paris Cedex 07. Tél. : 01.45.50.65.50. Fax : 01.47.53.09.65/66.

L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE RENFORCE SON ACTIVITÉ DANS LE DOMAINE DU GÉNIE CHIMIQUE

Un nouveau hall de génie chimique va être construit au Centre d'études et de développement industriel (Cedi) René Navarre à Solaize, près de Lyon. Opérationnel à l'automne 1997, il abritera les maquettes froides utilisées pour le développement de procédés en raffinage-pétrochimie.

Ce hall permettra une mise en œuvre plus simple, plus rapide et moins coûteuse des plates-formes d'essais et des maquettes. En outre, il comportera des installations pour la préparation et le conditionnement des poudres et des catalyseurs utilisés lors des essais.

- Institut Français du Pétrole, échangeur Solaize. Tél. : 04.78.02.20.20. Fax : 04.78.02.10.51.

APPAREILS

RHÉOMÈTRE PERSONNALISÉ
ET ÉVOLUTIF

Mettant à profit les nécessités imposées par la récente application de la norme CE, la société Haake a entièrement repensé sa gamme de rhéomètres. Avec la série RS/RT 97, Haake s'est orientée délibérément vers un système personnalisé qui permet à chacun, à partir d'une base commune, de constituer le rhéomètre idéal pour ses applications, que celles-ci relèvent de la biologie, des peintures, des polymères en solution ou fondus ou encore des bitumes aux très basses températures.

Les 3 systèmes de motorisation RT20, RS75 et RS150 diffèrent par les niveaux de couple et de vitesses maximale et minimale, l'utilisation d'un palier mécanique ou d'un palier fluide, et les 3 capteurs disposent de niveaux de résolution différents. Ces options permettent d'optimiser de manière très précise la structure de base pour un domaine d'application donné.

Les géométries de mesure peuvent être

thermostatées suivant 4 techniques différentes en fonction des gammes de température, des précisions et des cinétiques souhaitées : peltier, fluide caloporteur, effet joule, air pulsé.

Des cellules spécifiques donnent une ouverture sur les nouveaux domaines que sont l'électrorhéologie et la rhéoptique. Une cellule sous pression permet de travailler jusqu'à 40 bar et 300 °C.

- **J. Bouton ou M. Ansermin, Rhéo,**
99, route de Versailles,
91160 Champlan.
Tél. : 01.64.54.01.01.
Fax : 01.64.54.01.87.

UN ANALYSEUR DE LABORATOIRE
POUR LA MESURE DU SOUFRE

L'analyseur de soufre 9600L détecte et mesure à des concentrations en soufre aussi faibles que 10 ppb, dans des échantillons gazeux ou liquides. L'analyse s'effectue sans interférence avec les autres composants présents habituellement.

L'appareil convertit les composés soufrés par hydrogénolisation - réduction chimique de tous les composés soufrés en hydrogène sulfureux. Ce dernier est alors mesuré par un détecteur spécifique et très sensible, qui utilise le principe breveté de détection par Chemcassette technique, employant la colorimétrie sur support papier.

Le 9600L possède une enceinte chromatographique qualitative des variétés de soufre.

Ce nouvel analyseur de laboratoire inclut un puissant calculateur. Fonctionnant sous Windows®, il offre un menu utilisateur particulièrement convivial qui sépare les échantillons pour une analyse.

Applications principales :

- contrôle de la qualité des produits,
- protection des catalyseurs.

- **Marielle Weiss, Zellweger Analytics,**
33, rue du Ballon,
93166 Noisy-Le-Grand Cedex.
Tél. : 01.48.15.80.80.
Fax : 01.48.15.80.00.

PRODUITS

UN DÉTECTEUR DE SALMONELLES
POUR L'AGRO-ALIMENTAIRE

Issu des laboratoires de recherche de Perscorp Analytical, le Path Stik a été développé pour la détection spécifique des salmonelles dans les produits agro-alimentaires.

Récemment validé par l'AOAC (Association of Official Analytical Chemists), ce test immunoenzymatique, innovant et très simple à utiliser, se présente sous la forme d'une bandelette que l'on plonge pendant quelques secondes dans l'échantillon préalablement enrichi. Le résultat s'affiche en 10 minutes seulement, sous la forme d'une ligne violacée apparaissant sur la bande. La position de cette ligne, par rapport à deux repères, confirme ou infirme la présence de salmonelles.

Ce test simple et rapide respecte la procédure Iso 6579 pour la recherche de salmonelles.

- **Perscorp Analytical France,**
1, rue Jean Carrasso, 95870 Bezons.
Tél. : (1) 34.23.38.38. Fax : (1) 34.23.39.03.

UNE NOUVELLE GÉNÉRATION DE
CARTOUCHES FILTRANTES EN PTFE

Les nouvelles membranes PTFE de Parker offrent un débit et une capacité de rétention élevés qui optimisent la performance de la cartouche. Elles sont disponibles dans des tailles et configurations variées pour filtrer la plupart des gaz et liquides dans de nombreux processus de fabrication.

La gamme PTFE Méga-Pure répond aux exigences de filtration dans la fabrication de composants micro-électroniques. La gamme Ultra-Pure est plus particulièrement destinée aux industries pharmaceutique, chimique et agro-alimentaire.

Les cartouches ont des embouts qui leur permettent d'être montées dans la plupart des corps de filtres. Les capsules filtrantes jetables équipées de membranes sont des filtres prêts à l'emploi faciles à remplacer.

- **Parker Hannifin, Filter Division, Morley,**
Leeds, LS27 8EL, Grande-Bretagne.
Tél. : +44(113) 253 7921.

MINI-COLONNES POUR TESTER AU
LABORATOIRE LES TECHNIQUES
CHROMATOGRAPHIQUES

Les mini-colonnes Express-Ion que propose Whatman International permettent aujourd'hui de tester en laboratoire, de façon simple et rentable, les méthodes chromatographiques d'échange d'ions et d'optimiser ces méthodes avant de passer à la phase d'industrialisation.

Ces mini-colonnes contiennent des milieux qui peuvent s'utiliser dans le cadre de procédés industriels mais qui peuvent également être employés en laboratoire en utilisant tout simplement une seringue. Elles permettent également de filtrer ou purifier des échantillons bruts. Enfin, elles peuvent servir dans le cadre d'applications nécessitant une mise au rebut fréquente des colonnes comme, par exemple, en présence d'échantillons toxiques.

- **Helen Evans, Whatman International,**
St Leonard's Road, 20/20 Maidstone,
Kent ME16 0LS, Royaume-Uni.
Tél. : +44 (1622) 676670.
Fax : +44 (1622) 677011.

LE MONTAGE DE CHIMIE ORGANIQUE

Tome 1
Stanislas Antonik
Cartonné, 192 p.
Ellipses

Après la présentation de l'ouvrage de S. Antonik, celui-ci nous a demandé de publier la lettre réponse suivante :

L'analyse de ce livre dont je suis l'auteur, présentée par M. Jean-Noël Verpeaux, chercheur CNRS à l'École Normale Supérieure, parue dans *L'Actualité chimique* (octobre-novembre 1996) comporte à mes yeux un certain nombre d'affirmations erronées et contestables.

1) En premier lieu, M. Verpeaux y voit : « un risque de privilégier le bachotage par rapport à la réflexion personnelle du candidat ».

Bien au contraire, l'existence d'un tel ouvrage permettra de supprimer définitivement le bachotage qui règne en force au niveau de ces concours. En effet, j'assure la préparation du Capes depuis 25 ans ; tous les ans seulement dix à douze montages sont choisis parmi les trente cinq titres développés dans le manuel. En l'absence d'ouvrages à caractère expérimental, les candidats très motivés me demandent de leur fournir des solutions détaillées de tous les montages proposés et lorsqu'ils sont admissibles, ils apprennent tous ces montages par cœur.

Ce livre leur permettra donc de porter leurs efforts sur la manipulation ; en effet, les étudiants, trop nombreux, manipulent de moins en moins pendant leur cursus universitaire ; leur principal souci est de combler leurs lacunes sur le plan pratique au cours de leur année de préparation au concours.

2) En second lieu, M. Verpeaux prétend que : « l'objectif de combler une lacune d'ordre expérimental » n'est pas atteint pour plusieurs raisons : - le découpage proposé en 35 « sujets de montage, ne peut prendre en compte ni l'évolution du libellé ni le renouvellement des thèmes par le Jury ».

Il me semble que M. Verpeaux fait preuve d'un manque total d'objectivité. Ainsi, le découpage en 35 sujets de synthèse correspond pratiquement aux 35 sujets proposés au Capes depuis sa création, c'est-à-dire depuis 1959. D'une part, je prends en compte l'évolution du libellé

et le renouvellement des thèmes par le jury de 1959 à 1982 ; d'autre part, j'introduis le sujet intitulé : « Synthèse des colorants » sorti en 1994, et donc unique nouveauté depuis 1982.

Selon M. Verpeaux dans cet ouvrage « les expériences proposées ne sont pas originales et proviennent principalement de deux livres que l'auteur cite abondamment : celui de F. Souil et al (Bréal, Montreuil 1991) et l'excellent livre de R. Faucher (Hatier, Paris) qui remonte tout de même à 1958 ».

M. Verpeaux aurait dû en toute objectivité mentionner également le livre de R. David et J. Benoit, *Chimie pratique*, Vuibert, Paris 1973, que je cite tout autant que les deux précédents. Mais surtout il aurait dû vérifier ses affirmations.

Malgré son utilisation par les étudiants jusqu'en 1973, l'ouvrage de R. Faucher illustre, de manière très parcellaire, les expériences de cours portant sur les monographies (le méthane, l'éthylène, l'alcool...), et de manière très insuffisante, les montages plus synthétiques comme par exemple : les expériences sur les alcènes, sur les aldéhydes et les cétones... Je reconnais toutefois qu'il répond assez correctement au montage intitulé : « Estérification - hydrolyse - saponification », seul titre parmi les 35 mentionnés dans mon livre.

Quant à l'ouvrage de R. David et J. Benoit, bien qu'il développe un plus grand nombre de monographies que celui de R. Faucher, il ne permet cependant d'illustrer aucun montage de synthèse.

Manquant de données expérimentales durant mes années d'enseignement au Capes et à l'agrégation, il m'a fallu m'adapter, concevoir et tester plus des deux tiers des expériences décrites dans ce recueil non sans l'aide de nombreux étudiants. Ce travail de longue haleine s'est pratiquement achevé en 1982 puisque depuis cette date, les sujets en chimie organique sont restés les mêmes. L'ouvrage de F. Souil et al (Bréal, 1991) ne propose que seize solutions sur les trente cinq citées. Ces seize montages également inédits puisque mes collègues ont procédé à leur conception de leur côté, différent des miens de part leur nombre, leur interprétation et leurs modes opératoires. Sur ces seize montages, mon livre constitue tout au plus un travail complémentaire, mais en aucun cas, il ne peut s'agir d'un plagiat, comme

le prétend M. Verpeaux.

Le contrat d'édition a été par ailleurs signé sur la présentation des documents accumulés depuis les années 1970.

- Toujours selon M. Verpeaux : « Les expériences sont mal exploitées : l'auteur ne fait pas suffisamment ressortir l'aspect démonstratif et pédagogique de telles manipulations ».

Dans ce manuel, seules les expériences permettant de corroborer un fait expérimental ont été retenues, par exemple : l'obtention d'un précipité, un changement de coloration, la mise en évidence de fonction par un test simple, l'identification des composés par la mesure de leur point de fusion... Les expériences dans lesquelles on ne peut rien caractériser de manière simple ont été systématiquement écartées.

D'ailleurs, le numéro 291 de *La Recherche* d'octobre 1996, mentionne que mon livre est : « Spécifiquement conçu pour la préparation de l'oral du Capes et de l'agrégation ». De plus, il : « décrit correctement les expériences et les produits mis en œuvre. Il sera aussi fort utile aux candidats qui auront réussi pour illustrer leurs cours avec des expériences qui marchent... ».

- Enfin, selon M. Verpeaux, le livre : « compte un grand nombre d'erreurs (confusion entre Ph_3CH et PhC^+) ou d'imprécisions. Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne l'écriture des formules semi-développées. Outre une typographie peu précise sur la position des liaisons entre atomes, des atomes dans ou en dehors d'un cycle..., on relève une grande confusion entre l'écriture ionique et covalente qui peut conduire à des formulations erronées impardonnables dans un ouvrage destiné à former les futurs formateurs ».

Après avoir consulté mes collègues organiciens, j'ai contacté M. Verpeaux pour lui expliquer qu'il s'agissait de fautes de frappe dues à la transcription du manuscrit sur disquettes Macintosh, transcription exigée par les éditeurs, qui comportera par la suite davantage d'imperfections que les petits dessins obtenus également sur ordinateur.

Il n'y a pas de confusion entre l'écriture ionique et l'écriture covalente lorsqu'il s'agit de sels organiques.

3) Enfin, M. Verpeaux conclut que : « l'usage d'un tel ouvrage lui paraît peu opportun pour les enseignants et dange-

reux pour les candidats aux concours de recrutement qui n'ont pas nécessairement le sens critique - le discernement - indispensable ».

Je laisse mes lecteurs en juger. Cependant, je tiens à rassurer M. Verpeaux : il existe effectivement une erreur dans cet ouvrage dans le paragraphe intitulé : « réaction du biuret » (p. 114) : la formule du complexe est erronée. Cette erreur m'a été signalée par un étudiant de maîtrise...

S. Antonik

FRANCE-PLASTIQUES 1996

environ 1 500 p., 670 F
CEPP Publications, 1996

La nouvelle édition 1996 de France-Plastiques est publiée sous l'égide de la Fédération de la Plasturgie. Cet annuaire présente le marché complet de l'indus-

trie des plastiques en France : matières premières (plastiques, adjuvants, demi-produits), équipements (machines, matériels, outillages, fournitures), services, transformation (classement des transformateurs), marques de fabrique et documentation.

INVENTAIRE DES GRANULOMÈTRES ET COMPTEURS DE PARTICULES

environ 130 p., 300 F
IFTS, 1996

Le premier chapitre de cet inventaire édité par l'Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives rappelle les notions de base de la granulométrie et du comptage et expose tous les principes physiques adaptés à cette mesure : absorption, diffusion, diffraction. Quatre tableaux de synthèse permettent ensuite d'identifier le principe de mesure de chaque appareil, de connaître son fabri-

cant et son distributeur et enfin son spectre dimensionnel.

La troisième partie est constituée d'une centaine de fiches techniques présentant chaque instrument : principe et domaine d'application, conditions et résultats de mesure et description.

LE PVC : DONNÉES TECHNIQUES

Dossier de 28 fiches
Syndicat des Producteurs de Matières
Plastiques, 1996

Ce dossier, réalisé par un groupe d'experts, aborde les questions les plus importantes, et souvent médiatisées, sous un angle concis et argumenté. Réalisé pour les professionnels de la filière PVC, il a pour but de servir de sources documentaires.

Au sommaire : production, utilisation, valorisation, généralités.

Abonnement à *L'Actualité Chimique* 1997

11 numéros par an

Nom.....Prénom.....

Adresse.....

Code Postal.....Ville.....Pays.....

• Je désire m'abonner à *L'Actualité Chimique* pour 1997

Particuliers/institutions

France.....10 50 F

Étranger.....1 260 F

Étudiants*

France.....420 F

Étranger.....630 F

• Je désire adhérer à la Société Française de Chimie et recevoir un bulletin d'adhésion

• Je désire m'abonner à *L'Actualité Chimique* pour 1997 en tant que membre de la Société Française de Chimie :

Personnes physiques

Sociétaire en activité.....525 F

Autres catégories.....265 F

Personnes morales

France.....895 F

Étranger.....1 050 F

Joindre obligatoirement un chèque bancaire ou postal à l'ordre de la SFC ou bon de commande.

Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

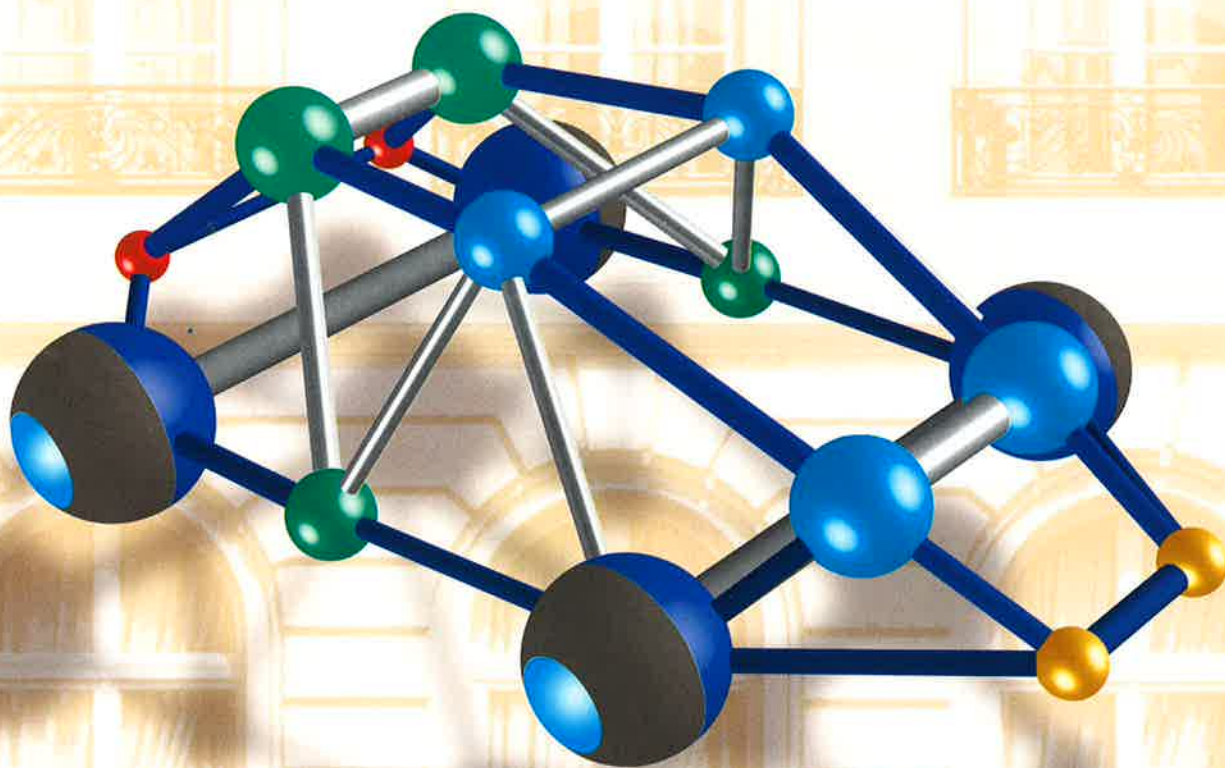
Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

e.mail : sfc@sfc.fr

MAISON DE LA CHIMIE

Chimie et ... automobile

Vendredi 18 avril 1997 à 9 heures



*Colloque scientifique organisé par
la Fondation de la Maison de la Chimie*

placé sous la présidence effective de Monsieur François d'AUBERT,
Secrétaire d'Etat à la Recherche

Personnalités intervenantes :

B. DAMIN (Elf Antar) - J.M. FOLZ (PSA) - C. JANIN (Michelin) - S. KULIK (ARCO Chem.)
G. MAEDER (Renault) - K. MUND (Siemens) - J.J. PAYAN (Renault) - M. PRIMET (CNRS)

ALBACORE 01 47 37 13 13



MAISON DE LA CHIMIE
28 RUE SAINT DOMINIQUE - 75007 PARIS
TÉL. 01 40 62 27 00 - FAX 01 45 55 98 62

Synthétiseur Organique Multiple



- ⇒ Automate à 2 bras pouvant réaliser jusqu'à 96 composés simultanément
- ⇒ Plan de travail fermé sous atmosphère contrôlée
- ⇒ Réactifs sous atmosphère inerte
- ⇒ Bloc de réaction en téflon de 96 cavités frittées indépendantes
 - ⇒ Sous atmosphère inerte
 - ⇒ thermostaté de -70 à 150°C
 - ⇒ muni d'une agitation orbitale à vitesse variable
- ⇒ Clivage automatique
- ⇒ Logiciel sous Windows d'utilisation très facile et très flexible permettant le contrôle total de la synthèse par l'utilisateur

La Révolution en Synthèse Organique

Exemples de réactions en phase solide réalisées avec l'ACT496 :

- Réaction de Suzuki
- Réaction de Grignard
- Synthèse d'urées et uréthanes
- Condensation d'énolates
- Oxydations
- Réductions

Pour recevoir votre copie des articles publiés par Advanced ChemTech, ou pour recevoir une présentation personnalisée des produits Advanced ChemTech contactez nous par téléphone ou renvoyez nous une copie de cette page.

Advanced ChemTech France
Rue Pablo Picasso Batterie 100
59309 VALENCIENNES-CEDEX

Tel.: + 33 3 27 19 32 25
Fax: + 33 3 27 21 06 26

- Envoyez moi le catalogue des produits Advanced ChemTech
- Je voudrais de plus amples informations sur
- le modèle 496 Synthétiseur Organique Multiple
 - d'autres Synthétiseurs
- Contactez moi pour une présentation personnalisée des produits Advanced ChemTech

Nom, Prénom :

Fonction :

Société :

Address :

Tel Général :

Fax Général :