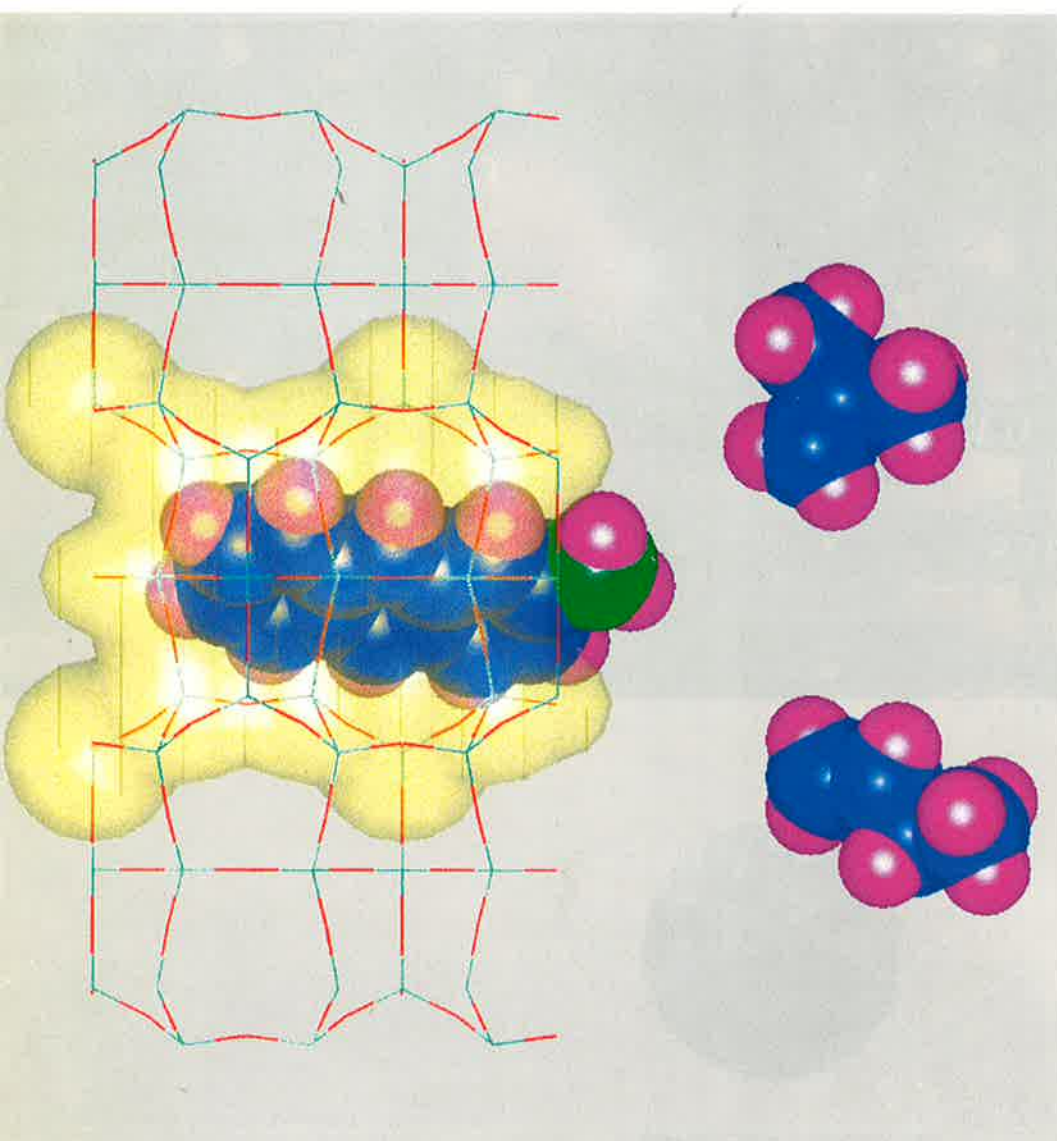


# l'actualité chimique

enseignement - industrie - recherche

Avril  
1997

n° 4



- Valorisation des coupes  $C_4$  : industrie et recherche
- Didactique et chimie organique (II)
- Davy et Faraday (II)

# IFP BAILLEUR DE LICENCES



**RAFFINAGE**

**PÉTROCHIMIE**

**TRAITEMENT DU GAZ**

**BIOTECHNOLOGIES**



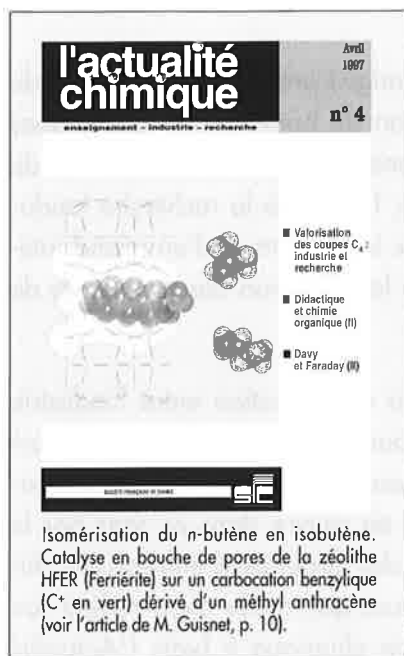
**PLUS DE 1 200 UNITÉS  
DANS LE MONDE**



INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

DIRECTION INDUSTRIELLE  
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU - BP 311  
92506 RUEIL - MALMAISON CEDEX - FRANCE  
TÉL 01 47 52 60 00  
TELEX IFP 634 202 F - FAX 01 47 49 27 98

# SOMMAIRE



## É D I T O R I A L

- Une nouvelle clé du progrès, par G. Montel ..... 2

## I N D U S T R I E

- La valorisation du butadiène et des coupes C<sub>4</sub>. Relations avec les déficits en isobutène et en propylène, par B. Torck ..... 3

## R E C H E R C H E

- Nouveaux modes d'activation des hydrocarbures C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> sur catalyseurs zéolithiques, par M. Guisnet ..... 10
- Les Journées de décembre de la division Chimie de coordination, par H. Amouri, E. Samuel ..... 16

## E N S E I G N E M E N T

- Les statuts du savoir et la transposition didactique en chimie organique. Exemple des additions des halogénures d'hydrogène sur les composés éthyléniques (fin), par R. Le Goaller, A. Loumouamou ..... 18
- Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie. Chapitre 7 : L'analyse chimique médicale (fin) ..... 25

## H I S T O I R E

- Davy et Faraday : Le contraste de deux génies (2e partie), par Sir J.M. Thomas ..... 29

## E N B R E F

## N O U V E A U T É S

## L I V R E S

### Rédaction

Rédacteur en chef : Gérard Montel

Rédacteur en chef adjoint : Thérèse Chaudron

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

Comité de rédaction : J. Buendia (Roussel Uclaf), P. Caro (Cité des Sciences), M. Carréga (div. Matér. polym.), J.-C. Depezay (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. org.), 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<sup>er</sup> 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 : avril 1997

### Index des annonceurs

• Clabo Conseil ..... p. 24	• Laboratoire L. Lafon ..... IV <sup>e</sup> de couv.
• De Boeck Université ..... p. 17	• Merck-Clevenot ..... p. 15
• Gaz de France ..... III <sup>e</sup> de couv.	• SGE France ..... p. 34
• Institut Français du Pétrole ..... II <sup>e</sup> de couv.	

## Une nouvelle clé du progrès

Ce numéro de *L'Actualité Chimique* présente deux articles du même thème - la valorisation du butadiène et des coupes  $C_4$  - l'un où l'industrie expose les problèmes difficiles de production qu'elle rencontre, l'autre où la recherche fondamentale fait état des travaux importants et d'un grand intérêt théorique en catalyse, entrepris à l'université pour contribuer à la résolution des problèmes de l'industrie pétrolière.

Nous sommes heureux de pouvoir illustrer ainsi la fécondité de la collaboration entre l'industrie et la recherche de base. Cette collaboration ne date pas d'aujourd'hui, mais elle est toujours actuelle ; elle prendra certainement à l'avenir une importance croissante, et sans doute une dimension nouvelle : en témoignent par exemple les réalisations mises en œuvre dans ce sens par le département des Sciences chimiques du CNRS en liaison avec des groupes d'entreprises chimiques, ou les efforts accomplis par l'Union des Industries Chimiques qui, après avoir rédigé son très intéressant rapport « *Science et technologie pour l'Industrie chimique* » (voir *L'Actualité Chimique*, 1996, 4, p. 27), a constitué avec la Société Française de Chimie des groupes de travail mixtes industrie-recherche publique destinés à dégager les sujets de recherche fondamentale de nature à apporter des solutions aux problèmes qui freinent ou qui bloquent actuellement l'évolution et le développement de l'industrie chimique.

Le gouvernement a d'ailleurs repris cette démarche à son compte en lançant les programmes Reactif et Technologies-clés (voir *L'Actualité Chimique*, 1996, 6, p. 23), qu'il assortit d'un important soutien financier.

La nouveauté de ces différentes et heureuses initiatives réside dans la recherche d'*objectifs communs à plusieurs entreprises et à plusieurs laboratoires*. Cette mise en commun de problématiques - certes suffisamment éloignées des préoccupations immédiates de production pour éviter les problèmes de confidentialité -, de ressources intellectuelles et d'équipements expérimentaux traduit, en tous cas en France, une véritable révolution dans les conceptions. Des collaborations ponctuelles entreprise-laboratoire, certes souvent fructueuses, on passe à la constitution de réseaux, aux objectifs beaucoup plus ambitieux se situant dans le moyen ou le long terme. Mais, comme l'ont souligné à plusieurs reprises de hauts responsables de l'industrie chimique, cette révolution s'impose : l'industrie est à la croisée des chemins. Ou bien les habitudes antérieures sont conservées telles quelles, et l'industrie ne pourra plus faire face aux conséquences de l'accélération de l'innovation, à l'obsolescence de plus en plus rapide des produits industriels, aux contraintes de la compétition internationale, aux problèmes considérables que soulève l'accroissement des populations et la recherche du bien-être pour chacun. Ou bien elle transcende les problèmes de gestion à court terme et trouve ainsi un soutien puissant dans notre potentiel remarquable de recherche publique, et elle a toutes les chances de rester dans le peloton de tête de la production industrielle mondiale.

Il est, je crois, fort satisfaisant pour les laboratoires de recherche de percevoir le rôle clé qu'on leur demande de jouer dans la résolution des grands problèmes de notre société, tout en y trouvant des sujets de recherche présentant le plus souvent un grand intérêt au plan fondamental.

**G. Montel**  
Rédacteur en chef

# La valorisation du butadiène et des coupes C<sub>4</sub>

## Relations avec les déficits en isobutène et en propylène

**Bernard Torck\*** expert à la direction stratégie-économie-programme

**Summary :** *Upgrading of butadiene and crude C<sub>4</sub> stream - Connections with shortages in isobutene and propylene.*

*The evolution of the outlets for C<sub>4</sub> cuts from ethylene plants shows quite contradictory results. On one hand, European and Asiatic petrochemists are more constrained to recycle this type of effluent, which contains butadiene and isobutene, to the steam cracker.*

*Likewise, the demand for isobutene for MTBE<sup>1</sup> production is such that it has to be produced by the dehydrogenation of isobutane.*

*This situation is effectively caused by the surplus of butadiene, a by-product of ethylene, and for which the demand is not increasing as fast as the demand for ethylene.*

*To improve cracking performances during the recycling of the C<sub>4</sub> cut, butadiene is more and more selectively hydrogenated. Under these conditions, rather than cracking it, the new processes could make it possible to better upgrade it.*

*Indeed, after selective hydrogenation, most of the cut can be transformed into MTBE by implementing the new n-butene isomerisation process into isobutene.*

*Another upgrading scheme consists in transforming isobutene into MTBE and n-butenes into propylene by metathesis with ethylene.*

*In a context in which its price has dropped sharply, butadiene should find new applications by its conversion into high-value added products.*

**Mots clés :** *MTBE, butadiène, propylène, métathèse, isomérisation.*

**Key-words :** *MTBE, butadiene, propylene, metathesis, isomerization.*

L'évolution du marché des coupes C<sub>4</sub> laisse apparaître actuellement des faits assez contradictoires. D'une part, le surplus de butadiène contraint les pétrochimistes européens et asiatiques à recycler au vapocraqueur de plus en plus de coupes C<sub>4</sub>, contenant du butadiène et de l'isobutène. D'autre part, la demande en isobutène pour la production de MTBE<sup>1</sup> est telle qu'on est obligé de l'obtenir par la voie coûteuse de la déshydrogénation de l'isobutane.

Le vapocraquage représente la principale source de coupe C<sub>4</sub> pour la chimie. Historiquement cette coupe, obtenue par craquage de naphta, présentait beaucoup d'intérêt pour l'Europe du fait de sa haute teneur en butadiène et du marché important aux États-Unis qui permettait d'écouler les surplus européens. La modification progressive des charges de steam cracking aux États-Unis, de l'éthane vers des charges plus lourdes telles que le naphta, a engendré, dès 1986, un surplus de butadiène au niveau mondial conduisant à une dépréciation de ces coupes telle qu'elles sont de plus en plus recyclées au craqueur.

Les opérations de craquage catalytique et thermique dans les raffineries conduisent à des quantités beaucoup

plus importantes d'oléfines en C<sub>4</sub>. Ces coupes présentaient beaucoup moins d'intérêt du fait de l'absence de butadiène.

Toutefois, par suite du développement considérable des essences sans plomb et des mesures du Clean Air Act concernant l'introduction de composés oxygénés dans les essences, les butènes sont largement utilisés pour la production de MTBE et d'alkylats.

L'ensemble de ces oléfines et dioléfines en C<sub>4</sub> est donc caractérisé par une demande globale relativement faible et surtout par des excédents de butadiène et par une demande très forte en isobutylène pour le MTBE.

### Disponibilités

Les butènes sont pour l'essentiel issus des coupes C<sub>4</sub>, soit de craquage catalytique, soit de vapocraquage (tableau I).

\* Institut Français du Pétrole, Direction Stratégie-Économie-Programme, BP 311, 92506 Rueil-Malmaison Cedex. Tél. : 01.47.52.66.19. Fax : 01.47.52.70.14.

Le développement important des demandes en éthylène et propylène, et celui non moins notable, et en pleine croissance du craquage catalytique, ont eu et auront pour conséquences immédiates une disponibilité accrue en sous-produits oléfiniques, tels que les coupes C<sub>4</sub>.

**Tableau I** - Butènes : production, consommation (1 000 t/an).

	États-Unis	Europe de l'Ouest	Japon	Total	%
<b>Production</b>					
Craquage catalytique	15 600	4 500	1 250	21 350	69
Vapocraquage	1 500	2 000	1 400	4 900	16
Autres	3 700	1 000		4 700	15
<b>Total</b>	<b>20 800</b>	<b>7 500</b>	<b>2 650</b>	<b>30 950</b>	<b>100</b>
<b>Importation</b>					
<b>Total</b>	<b>950</b>			<b>950</b>	
<b>Total</b>					
<b>Total</b>	<b>21 750</b>	<b>7 500</b>	<b>2 650</b>	<b>31 900</b>	
<b>Consommation carburants</b>					
MTBE	13 600	4 300	1 100	19 000	59
Alkylation	6 800	1 600	150	8 550	27
Autres (essence, GPL)	250	600	700	1 550	5
<b>Consommation chimie</b>					
<i>n</i> -butènes	500	500	300	1 300	4
Isobutène	600	500	400	1 500	5
<b>Total</b>	<b>21 750</b>	<b>7 500</b>	<b>2 650</b>	<b>31 900</b>	<b>100</b>

Dans une moindre mesure, les butènes peuvent provenir d'opérations plus ponctuelles telles que l'oligomérisation ou la dimérisation de l'éthylène en ce qui concerne le butène-1 (procédé alphanutol), la déshydrogénation de l'isobutane ou la déshydratation de l'alcool *t*-butylique dans le cas de l'isobutène. Dans ce dernier cas, l'alcool est le co-produit de la fabrication de l'oxyde de propylène par oxydation du propylène à l'aide de l'hydroperoxyde de *t*-butyle, provenant lui-même de l'oxydation de l'isobutane. Cette production à partir d'alcool est relativement importante aux États-Unis et en Europe par suite de la demande en MTBE.

La composition des coupes C<sub>4</sub> dépend du type de craquage. Le *tableau II* fournit des compositions types des coupes C<sub>4</sub> obtenues d'une part par vapocraquage de naphta en fonction de la sévérité<sup>2</sup> d'autre part par craquage catalytique (FCC)<sup>3</sup>.

Ces coupes contiennent de 15 à 30 % d'isobutène. Lorsqu'elles proviennent du vapocraqueur, elles se caractérisent par des teneurs élevées en butadiène (de 35 à 50 %) et faibles en butanes. Après extraction du butadiène, la coupe contient de 45 à 50 % d'isobutène. Les coupes de craquage catalytique se distinguent par la quasi-absence de butadiène, par une teneur relativement faible en isobutène, et par des teneurs relativement élevées en isobutane. Elles sont donc intéressantes pour la production d'alkylats.

**Tableau II** - Compositions typiques des coupes C<sub>4</sub> (% poids).

Sévérité	Vapocraquage		FCC
	moyenne	élevée	
C <sub>3</sub>	0,3	0,3	0,5
<i>n</i> -Butane	5,2	2,8	11,0
Isobutane	1,3	0,6	33,0
Butène-1	16,0	13,7	12,0
Butènes-2	11,9	10,6	25,0
Isobutène	27,4	22,2	18,0
Butadiène	37,0	47,5	0,1
Acétyléniques	0,4	1,8	
C <sub>5</sub>	0,5	0,5	0,4

Les quantités disponibles de butènes sont de 32 millions de tonnes par an pour les trois grandes régions industrialisées (*tableau I*). Ils sont produits essentiellement (69 %) par le craquage catalytique.

Les disponibilités en isobutène sont de ce fait relativement faibles et de l'ordre de 11 millions de tonnes pour les trois régions industrialisées considérées. Ses possibilités d'utilisation sont toutefois fortement conditionnées par les débouchés du butadiène. En effet, si ce dernier n'est pas extrait, l'ensemble de la coupe est recyclée au vapocraquage et l'isobutène n'est plus disponible.

Par ailleurs, les quantités de coupe C<sub>4</sub> et de butadiène que l'on peut obtenir par vapocraquage dépendent de la charge utilisée. Le *tableau III* présente l'influence de la nature de la charge sur les rendements des différentes coupes obtenues par craquage : l'éthylène et le propylène, qui sont recherchés pour les polymères, les coupes C<sub>4</sub> contenant le butadiène et les essences de pyrolyse qui sont de moins en moins appréciées du fait de leur nature oléfinique et du faible indice d'octane moteur qui les caractérisent.

**Tableau III** - Rendements du vapocraquage (% poids).

Charge	Éthane	Propane	<i>n</i> -Butane	Butanes	Naphta	Gazole
Éthylène	80,0	42,0	40,0	30,0	33,8	26,0
Propylène	1,9	15,7	19,0	20,0	14,4	16,1
Coupe C <sub>4</sub>	2,6	4,3	9,5	17,0	10,5	11,0
(butadiène)	(1,8)	(3,0)	(3,5)	(6,2)	(4,1)	(5,5)
Essence	1,6	6,7	7,1	8,0	21,2	22,2
C <sub>3</sub> =/C <sub>2</sub> =	0,02	0,37	0,47	0,67	0,43	0,62

Les capacités de production de butadiène sont, au niveau mondial, égales à 8,7 millions de tonnes par an (*tableau IV*).

Le butadiène est en majeure partie (81 %) obtenu par extraction au solvant des coupes C<sub>4</sub>. Aux États-Unis et en Europe de l'Est, il a été également produit par déshydrogénation de butane (ou de butènes) et les possibilités de production par cette voie représentent encore 15 % des capacités mondiales.

Tableau IV - Butadiène : capacités mondiales et production (1 000t/an).

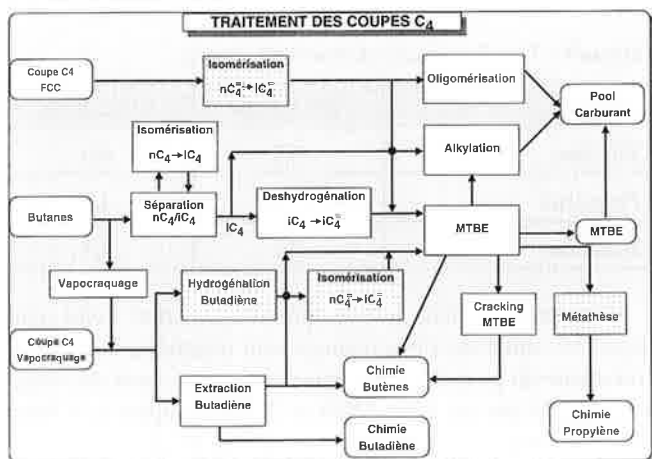
Région	Capacité	Production	% utilisation	Export. net	Import. net
États-Unis	2 330	1 840	79		435
Europe de l'Ouest	2 320	1 879	81	240	
Asie	2 120	1 844	87	100	
Europe de l'Est	1 770	832	47	2	
Moyen-Orient	130	105	81	93	
Total	8 670	6 500	75		

## Utilisations et demande

### Traitement des coupes C<sub>4</sub> de vapo-craquage

La chimie utilise essentiellement les coupes C<sub>4</sub> des vapo-craqueurs pour les dérivés du butadiène et de l'isobutène et pour la production de butène-1 de haute pureté. Un schéma de séparation de ces composés est donné dans la figure 1. Le butadiène est extrait par distillation extractive avec des solvants très sélectifs, tels que la méthylpyrrolidone, la diméthylformamide ou l'acétonitrile, de manière à respecter les spécifications très sévères en acétyléniques pour la qualité polymérisation. La coupe C<sub>4</sub> débarrassée de butadiène, appelée raffinat 1, est utilisée comme source d'isobutène. Ce dernier est extrait par production de MTBE ou d'alcool *t*-butylique, laissant une coupe C<sub>4</sub> résiduelle contenant butène-1 et butènes-2, appelée raffinat 2. L'isobutène de haute pureté, utilisé en polymérisation, est obtenu par craquage du MTBE ou déshydratation de l'alcool *t*-butylique.

Le butène-1 est produit à partir du raffinat 2 par simple fractionnement, par distillation extractive ou par adsorption sur tamis moléculaire.

Figure 1 - Traitement des coupes C<sub>4</sub>.

### Traitement des coupes C<sub>4</sub> de raffinerie

Les coupes C<sub>4</sub> sont en général utilisées à l'intérieur de la raffinerie pour la production de composants d'essence à haut indice d'octane tels que MTBE ou alkylats. Lorsqu'il n'y a

pas suffisamment d'isobutane pour l'alkylation, les coupes C<sub>4</sub> sont polymérisées pour la production d'essences où elles sont additionnées directement au carburant. Elles peuvent être également tout simplement mélangées au GPL ou parfois brûlées comme fuel. Comme ces coupes sont beaucoup moins riches en butènes, particulièrement en isobutène, elles sont relativement peu utilisées pour la chimie, sauf pour la production d'oligomères.

Globalement, les utilisations chimiques des butènes ne représentent que 9 % de la consommation totale.

### Butadiène

L'utilisation principale du butadiène est le caoutchouc synthétique avec environ 70 % pour les différentes formes de caoutchouc : styrène-butadiène, polybutadiène, nitrile et polychloroprène.

La demande en butadiène aux États-Unis a été relativement forte, présentant un taux de croissance de 4,5 % par an entre 1985 et 1989. La production de pneus y a augmenté, du fait de l'augmentation du nombre de voitures. Toutefois, la demande sera moins importante à l'avenir. La croissance prévue est de 1,2 %/an d'ici 2005. En Europe, elle est attendue se stabiliser aux environs de 2 %/an, du fait de la stagnation du marché des pneumatiques, tandis qu'au Japon une croissance de 0,8 % par an seulement est envisagée d'ici 2005. La demande doit toutefois être beaucoup plus élevée dans la région Asie/Pacifique où les taux de croissance seront supérieurs à 8 %/an. Ces pays devraient avoir, en 2005, un poids dans la production aussi important que les États-Unis.

Historiquement, l'Europe est la région qui a souvent eu des excédents de butadiène. En 1983, ses exportations représentaient environ 80 % du marché interrégional. Les États-Unis ont importé jusqu'à 400 000 tonnes par an. En 1985, les importations américaines ont considérablement diminué par suite d'un alourdissement des charges de vapo-craqueurs. Les pourcentages des charges naphtha et éthane sont passées respectivement de 10 et 47 % à 17 et 43 %. Par ailleurs, le Japon qui était importateur de butadiène est devenu exportateur en 1987. Depuis 1994, les États-Unis sont à nouveau de gros importateurs. Mais le taux d'utilisation des capacités reste peu élevé, puisqu'il est en moyenne égal à 75 %. La production mondiale progresse relativement peu, à 6,5 millions de tonnes par an.

Du fait de l'apparition de surplus de butadiène au niveau mondial, les prix ont été considérablement revus à la baisse. Historiquement, aux États-Unis le rapport des prix du butadiène et de l'éthylène était compris entre 1,5 et 1,8, tandis qu'en Europe et au Japon il se situait entre 1,2 et 1,3. En 1986, les prix sont tombés en-dessous de celui de l'éthylène, pour atteindre des valeurs 0,5 à 0,7 fois plus faibles. Ces prix sont également influencés par les cours du caoutchouc naturel, fortement conditionnés par les conditions climatiques.

### Isobutène

La demande en isobutène a considérablement changé ces dernières années par suite, en particulier, de la demande très forte en MTBE. Jusqu'en 1989, l'évolution des capacités mondiales de production de MTBE est directement liée à

celles des essences sans plomb. Le Clean Air Act, adopté en 1990 aux États-Unis, définit un nouveau plan de lutte contre la pollution atmosphérique qui envisage entre autres l'introduction de composés oxygénés dans les essences pour lutter contre la pollution dans les grandes villes par l'oxyde de carbone et l'ozone. Pour les 40 agglomérations américaines ne respectant pas les teneurs en oxyde de carbone, les essences doivent contenir 2,7 % p. d'oxygène, ou 15 % de MTBE, durant les 4 mois d'hiver depuis novembre 1992. En ce qui concerne les agglomérations ne respectant pas les teneurs en ozone, des essences reformulées contenant 2 % p. d'oxygène, sont utilisées toute l'année depuis 1995. Actuellement, ces essences reformulées représentent 30 % de la totalité des essences consommées aux États-Unis.

La mise en application du Clean Air Act a contribué à favoriser l'introduction dans les essences, de composés tels que l'éthanol ou le MTBE. Ces composés qui étaient recherchés jusqu'alors comme composants à haut indice d'octane pour les essences sans plomb, voient s'ouvrir à eux un nouveau champ d'application dans les essences reformulées grâce à leurs propriétés antipollution.

Dans ce contexte, la demande en MTBE a augmenté avec des taux supérieurs à 15 %/an.

L'installation des capacités de production de MTBE (figure 2) qui atteignent actuellement 20 Mt/an (10 millions de tonnes installées depuis 1990) pour satisfaire la demande due au Clean Air Act, s'est ralenti mais pourrait connaître un nouveau développement si les spécifications attendues en Europe pour les carburants devenaient plus sévères et si le supercarburant sans plomb de qualité 98 conservait en Europe une part de marché importante.

Les disponibilités en isobutène des vapocraqueurs (SC)<sup>4</sup> dans le raffinat 1 ne seront pas suffisantes pour répondre à une telle demande. Le MTBE sera produit de plus en plus à partir d'isobutène de raffinerie (figure 2). Dans ce cas encore, il ne sera pas toujours possible de disposer de cet isobutène parce que les quantités disponibles sont trop faibles

ou déjà utilisées en alkylation. En ayant recours uniquement à l'isobutène produit dans les unités de craquage, la production potentielle de MTBE serait de l'ordre de 13 Mt/an. Il est donc nécessaire de recourir à d'autres sources telles que l'isobutane. Déjà actuellement 38 % du MTBE est produit à partir de butanes et 19 % à partir d'alcool *t*-butylique (TBA).

Puisque la production de raffinat 1 est directement liée à celle de butadiène, le déficit en isobutène de vapocraquage pourrait encore être accru si la coupe C<sub>4</sub> continuait à être recyclée directement au vapocraqueur par manque de débouchés pour le butadiène, entraînant une diminution de 15 à 20 % des disponibilités en isobutène.

### *n*-Butènes

En dehors de l'isobutène, dont la demande s'accroît également pour les applications chimiques, caoutchouc Butyl et lubrifiants, seulement une faible partie des butènes sont séparés pour la chimie.

Le butène-1 est utilisé comme comonomère dans les polyéthylènes. Les butènes-2 servent à la production de méthyléthylcétone via l'alcool *s*-butylique, ou à l'obtention d'octènes pour plastifiants par dimérisation par exemple par le procédé Dimersol. Une partie des butènes résiduels trouvent des applications dans les carburants, soit après alkylation par l'isobutane, soit par addition directe bien que ce débouché devrait avoir tendance à diminuer par suite des réglementations sur les tensions de vapeur des essences.

## Nouveaux développements

L'évolution des surplus potentiels de butadiène au niveau mondial est directement liée au fait que ce dernier est essentiellement obtenu comme coproduit de l'éthylène et du propylène dans le vapocraquage.

Les prévisions sur les taux de croissance concernant la consommation des principales oléfines sont données dans le tableau V.

Tableau V - Taux de croissance du marché (% par an).

	1983-1994	1995-2000
Éthylène	5,3	4,0
Propylène	6,0	4,8
Butadiène	2,2	3,3

Bien que l'éthylène reste le produit principal, celui pour lequel les unités de vapocraquage sont installées, les taux de croissance du propylène sont plus élevés que ceux de l'éthylène, 4,8 % par an entre 1995 et 2000, comparé à 4 %/an pour l'éthylène ; mais l'on prévoit surtout un développement assez faible du butadiène, avec un taux, 3,3 %/an, inférieur à celui de l'éthylène et a fortiori du propylène.

Il faut donc s'attendre à un déficit en propylène et à une augmentation des surplus de butadiène dans les pays où les charges des vapocraqueurs sont constituées essentiellement par le naphta, principalement en Europe et en Asie.

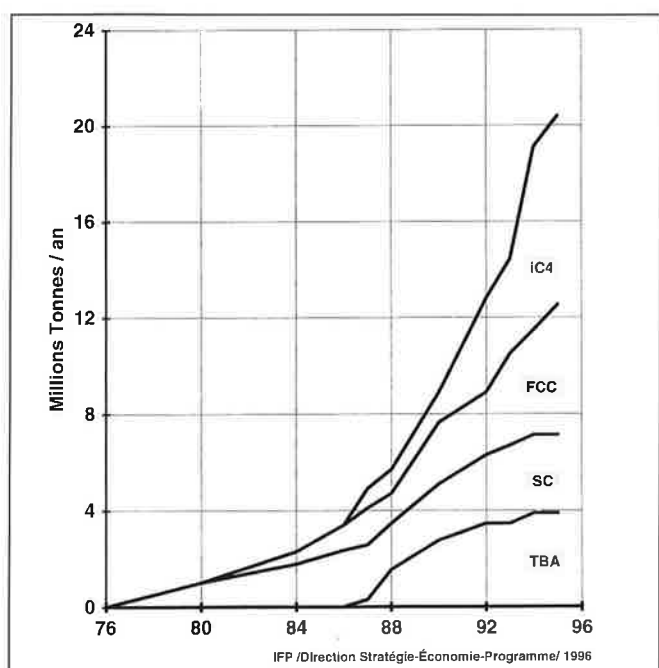


Figure 2 - MTBE : capacités mondiales.



Pour disposer au mieux du butadiène et de la coupe C<sub>4</sub> dans laquelle il se trouve, il existe diverses possibilités telles que : le cocraquage avec ou sans hydrogénation, mais aussi leur transformation en MTBE ou en propylène.

## Cocraquage

Le cocraquage de la coupe sans traitement a été une solution à court terme pour se débarrasser des surplus de butadiène dans les années 80, principalement en recyclant la totalité de la coupe C<sub>4</sub> au craqueur. C'est un moyen peu onéreux qui ne nécessite pas d'investissements importants, mais il peut entraîner des problèmes de polymérisation et de cokage si l'on ne prend pas garde d'injecter correctement la coupe dans le four. Ces problèmes peuvent également dépendre des conditions de fonctionnement du craqueur et de la teneur de la coupe dans la charge à l'entrée du four, teneur qui ne devrait pas dépasser 10 %.

La coupe C<sub>4</sub> est au plus valorisée au prix du naphta, excepté si la demande en éthylène est limitative, auquel cas la valorisation pourrait être inférieure à celle du naphta.

Le principal inconvénient du cocraquage de la coupe C<sub>4</sub> réside dans le fait que d'une part l'isobutène est perdu pour la production de MTBE et que, par ailleurs du fait de la présence d'isobutène et de butadiène dans la charge du vapocraqueur, les rendements en propylène et en éthylène ne sont pas optimisés. La présence d'isobutane dans une charge de butanes conduit en effet à des rendements plus élevés en coupe C<sub>4</sub> et moins élevés en éthylène (*tableau III*).

## Hydrogénation

L'hydrogénation de la coupe C<sub>4</sub> est un moyen qui permet de résoudre un bon nombre des problèmes qui sont apparus avec le craquage de ces coupes contenant du butadiène. Elle a pour objectif non seulement d'hydrogéner les acétyléniques et le butadiène en butènes, mais également de modifier la répartition des butènes obtenus et éventuellement d'hydrogéner ces derniers. C'est la solution qui est de plus en plus adoptée dans les années 90 en Europe et en Asie.

L'hydrogénation totale conduit à un mélange de butanes. Elle est envisagée lorsqu'il y a un déficit en naphta et un excédent d'hydrogène sur le site. Le mélange de butanes peut alors être recyclé sans problèmes au vapocraqueur ou être vendu sur le marché des GPL. 17 unités d'hydrogénation totale ont été démarrées entre 1990 et 1995, particulièrement en Corée du Sud, au Japon, en Australie... où les demandes en éthylène et propylène sont très grandes, où les débouchés du butadiène et des butènes ne sont pas considérables et où il existe un déficit de charges de vapocraqueur (*tableau VI*).

L'hydrogénation est partielle lorsqu'elle transforme le butadiène en butènes 1 et 2 avec une hydrogénation minimale des butènes en butanes. Au cours de l'hydrogénation, les acétyléniques sont éliminés, l'isobutène est pratiquement inerte et l'on peut orienter la répartition des butènes soit vers le butène-1, soit vers les butènes-2.

L'hydrogénation partielle peut donc être une étape intermédiaire pour une meilleure valorisation des butènes vers le MTBE, le propylène ou le butène-1.

Tableau VI - Unités d'hydrogénation de butadiène.

Région	Nombre d'unités		Total
	partielle	totale	
Europe de l'Ouest	11	1	12
Asie	3	14	17
Autres	1	2	3
Total	15	17	32

En effet, le principal objectif de l'hydrogénation du butadiène est la récupération de l'isobutène contenu dans ce raffinat-1 bis pour la production de MTBE. Du fait de la très forte demande en MTBE, les producteurs européens ont tendance à s'orienter vers une telle voie.

L'ensemble des capacités d'hydrogénation, présentées dans le *tableau VI*, devraient totaliser en l'an 2000, en Europe, 600 000 t/an de butadiène hydrogéné, et sur le reste du monde environ 850 000 t/an.

Les nouveaux craqueurs de naphta en Arabie Saoudite, Inde, Malaisie et Indonésie ont reporté l'installation des unités d'extraction de butadiène et démarreront avec des unités d'hydrogénation. Au Japon, dans le nouveau vapocraqueur de Maruzen, une partie de la coupe C<sub>4</sub> est totalement hydrogénée et les butanes sont recyclés au craquage. Les vapocraqueurs de naphta en Corée qui sont en construction, possèdent à la fois les unités d'extraction et d'hydrogénation de butadiène.

Les procédés d'hydrogénation sont proposés essentiellement par IFP et Lummus. IFP a licencié une vingtaine de ces unités.

Lorsque le butadiène est hydrogéné et après extraction de l'isobutène par synthèse MTBE, l'effluent que l'on pourrait appeler raffinat 2 bis, contient 90 % de *n*-butènes, soit 55 % de butène-1, soit 80 % de butènes-2 selon le type d'hydrogénation. L'optimisation de l'hydrogénation vers un maximum de butène-1 peut contribuer à mieux rentabiliser l'extraction de butène-1 recherché comme comonomère de l'éthylène pour la production de certains polyéthylènes linéaires basse densité (LLDPE). Cette extraction est assez concurrencée par d'autres voies de production d'alphaoléfinés : les procédés de production d'alphaoléfinés linéaires (C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>) par oligomérisation de l'éthylène et le procédé IFP alphanol de dimérisation de l'éthylène.

Les butènes contenus dans le raffinat 2 bis, bien que n'ayant pas de débouchés très importants, peuvent trouver néanmoins de bonnes valorisations, grâce à de nouvelles technologies récemment mises au point :

- l'isomérisation des butènes,
- la métathèse.

## Isomérisation des *n*-butènes

Du fait du taux de croissance très élevé de la demande en MTBE d'ici l'an 2000, un grand nombre de sociétés ont mis au point des procédés de transformation des *n*-butènes en isobutène par isomérisation à haute température. Parmi ces sociétés, on peut citer : Lyondel Petrochemical, IFP, Mobil/BP et UOP.

La production de MTBE à partir de butènes consiste à extraire l'isobutène par réaction avec le méthanol et isomériser les *n*-butènes résiduels en un mélange *n*-isobutène. Dans cette alternative, il faut remarquer que l'ensemble des insaturés de la coupe C<sub>4</sub>, butadiène et butènes peuvent être transformés en MTBE. La présence de butanes dans la coupe nécessite toutefois d'effectuer une purge de manière à éviter leur accumulation. L'isomérisation des butènes s'effectue avec cokage et il est donc nécessaire de régénérer le catalyseur.

Cette nouvelle voie entre en compétition avec la chaîne de production de MTBE à partir d'un mélange de butanes, où il faut séparer l'isobutane du mélange de butanes, isomériser le *n*-butane en isobutane, et déshydrogéner l'isobutane en isobutène (figure 1). Cette dernière opération s'effectue également avec cokage et régénération du catalyseur.

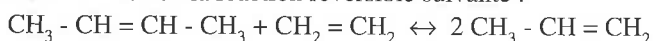
Une analyse économique comparative de ces deux procédés d'obtention de MTBE montre que, pour des capacités identiques, les investissements seraient deux fois moins importants dans le cas de l'isomérisation des butènes et que le coût de production, hors matière première, serait de 30 à 40 % moins élevé.

La rentabilité et la compétition des deux voies dépendent en majeure partie du prix des matières premières, butanes et raffinat 2 ou 2 bis, qui représente environ 70 % du coût de production. Dans un contexte où la valorisation du raffinat 2 est faible en cocracking avec du naphta, où le prix des butanes est soutenu et où le rapport des prix MTBE/supercarburant est au voisinage de 1,5, il est plus intéressant de produire du MTBE à partir de *n*-butènes qu'à partir de butanes et la valorisation des *n*-butènes est supérieure à celle qu'ils trouveraient dans le vapocraquage.

### Métathèse - Procédé MÉTA-4

La métathèse est une autre voie de valorisation des butènes vers le propylène. La coupe C<sub>4</sub> est tout d'abord hydrogénée pour transformer le butadiène en butènes et pour hydroisomériser le butène-1 en butènes-2 (figure 3). Les teneurs en isobutène et butènes-2 sont respectivement égales à 22 et 62,5 % mole. Ce raffinat 1 bis est tout d'abord envoyé dans une unité pour extraire l'isobutène par réaction avec le méthanol pour donner du MTBE. Le raffinat 2 bis ainsi obtenu peut alors être transformé par métathèse en propylène, selon par exemple le procédé MÉTA-4 (IFP/CPC).

La métathèse du raffinat 2 permet d'augmenter la quantité de propylène obtenue dans les vapocraqueurs. Le rendement en propylène est relativement faible si le raffinat 2 est seul à réagir. Il est considérablement augmenté si l'éthylène est mis en réaction selon la réaction réversible suivante :



La coupe C<sub>4</sub> résiduelle contenant les butanes peut ensuite être recyclée au vapocraqueur.

La composition de la charge et les quantités de produits obtenues, en particulier propylène et MTBE, données en pourcentage de la coupe C<sub>4</sub>, sont présentées dans le tableau VII.

Le tableau VIII présente la distribution des principaux produits d'un vapocraqueur fonctionnant à basse sévérité ou à haute sévérité avec ou sans le procédé MÉTA-4.

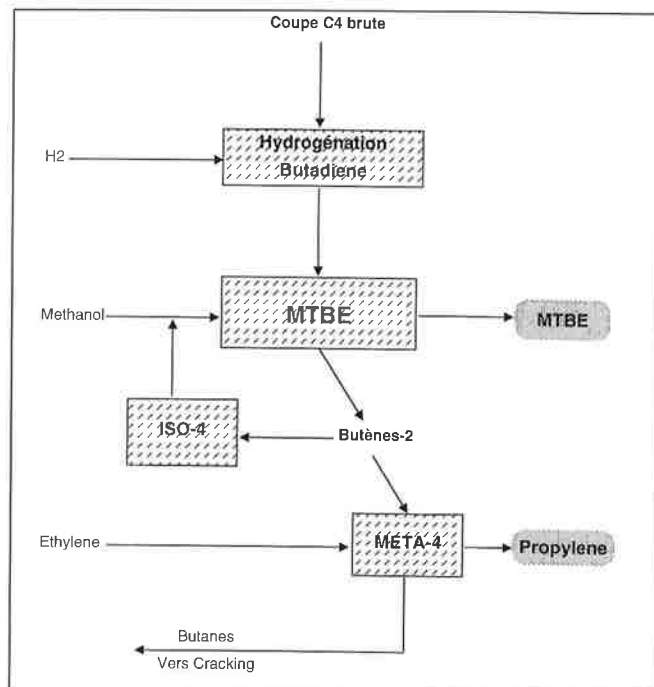


Figure 3 - Valorisation coupe C<sub>4</sub> brute en MTBE et propylène, via hydrogénation, isomérisation et métathèse.

Tableau VII - Procédé MÉTA-4 : transformation de la coupe C<sub>4</sub> en MTBE et propylène (% poids).

	Charge	Produits
Butanes	5,1	
Isobutène	27,8	
Butadiène	39,2	
Butènes	27,4	
Acétyléniques	0,5	
<b>Total</b>	<b>100,0</b>	
Hydrogène	2,5	
Éthylène	25,0	
Méthanol	15,0	
Fuel gaz		4,0
Propylène		76,5
Coupe C <sub>4</sub>		17,0
MTBE		42,5
C <sub>5</sub> +		8,5

Tableau VIII - Vapocraquage de naphta : intérêt du procédé MÉTA-4.

	Haute sévérité	Basse sévérité	Haute sévérité avec MÉTA-4
Éthylène	33,8	27,7	31,2
Propylène	14,4	16	22,4
Coupe C <sub>4</sub>	10,5	12,6	0
C <sub>3</sub> =/C <sub>2</sub> =	0,43	0,6	0,72

La diminution de la sévérité du craquage permet, certes, d'augmenter le rendement en propylène et le rapport propylène/éthylène mais au détriment du rendement en éthylène. En mettant en œuvre le procédé MÉTA-4 sur un craqueur fonctionnant à haute sévérité, le rendement en propylène est augmenté de 55 % et le rapport propylène/éthylène passe de 0,43 à 0,72 pour une baisse du rendement en éthylène relativement faible. Par ailleurs, il a été possible de produire du MTBE. Cette chaîne de procédés : hydrogénation du butadiène, synthèse MTBE et procédé MÉTA-4 est donc très adaptée pour répondre simultanément aux demandes accrues de MTBE et de propylène.

## Nouvelles applications

Si le cocraquage était et reste une solution à court terme, l'hydrogénation peut être considérée comme une solution à moyen terme et la solution à plus long terme devrait être l'utilisation de cette molécule, particulièrement active, parce que possédant deux doubles liaisons, pour sa transformation en produits à haute valeur ajoutée, surtout si le prix du butadiène continuait à être bas.

En dehors des nouvelles compositions de résines où le butadiène trouve un débouché, le butadiène a commencé à trouver de nouvelles applications par exemple dans la production de cyclododécatriène utilisé pour la fabrication de nylons spéciaux.

Mitsubishi a mis au point un procédé de synthèse de butanediol-1,4 par acétoxylation du butadiène. Le diacétate intermédiaire peut conduire au butanediol ou au tétrahydrofurane.

L'application de la réaction de Diels-Alder permet de transformer le butadiène en vinylcyclohexène, intermédiaire pour l'obtention de styrène. Dans le procédé Dow, le vinylcyclohexène est transformé directement en styrène par une déshydrogénation oxydante, tandis que, dans le procédé DSM, la déshydrogénation conduit à l'éthylbenzène, qui peut alors être converti en styrène par les procédés conventionnels.

La réaction du butadiène avec le cyclopentadiène conduit à l'éthylidène norbornène, de plus en plus utilisé comme comonomère dans la production d'élastomère éthylène/propylène (EPDM). Un autre comonomère ayant la même utilisation est le hexadiène-1,4 obtenu par réaction de l'éthylène avec le butadiène.

Le diméthyl-2,6 naphthalène dicarboxylate est utilisé comme comonomère pour la production de polyéthylène-naphthénate (PEN). Appartenant à la famille des polyesters, le film PEN possède, par rapport au PET (polyéthylène

téréphtalate) une meilleure stabilité et une grande résistance thermique. Le diméthyl-2,6 naphthalène carboxylate est synthétisé par oxydation du diméthyl-2,6 naphthalène dont la fabrication est réalisée par un nouveau procédé en trois étapes dont la première est la réaction entre le butadiène et l'orthoxyène.

Une nouvelle utilisation qui pourrait voir le jour prochainement consiste en la dimérisation du butadiène pour produire soit du *n*-octanol selon le procédé Kuraray, soit de l'octène-1, selon le procédé Shell.

Enfin, l'acide adipique pourrait être produit par carbonylation du butadiène selon des brevets de BASF.

## Conclusion

La valorisation des coupes C<sub>4</sub> de vapocraquage a été, depuis quelques années, affectée par les surplus de butadiène, occasionnés par une forte demande en éthylène et une régression relative du marché des pneumatiques.

Le cocraquage de ces coupes, avec ou sans hydrogénation, s'est trouvé être une solution à court terme pour éliminer l'excédent de butadiène.

Dans le même temps, on accroissait le déficit en isobutène dont les quantités disponibles à la sortie des craqueurs ne sont déjà pas suffisantes pour répondre à la forte demande en MTBE consécutive à la pénétration des essences sans plomb dans le monde et aux mesures du « Clean Air Act » aux États-Unis.

Pour améliorer la valorisation de ces coupes, et compte tenu que l'excès de butadiène est le plus souvent hydrogéné, diverses solutions peuvent être avantageusement mises en œuvre :

- soit les *n*-butènes sont isomérisés en isobutène pour augmenter la production de MTBE,
- soit ces *n*-butènes sont transformés en propylène de manière à augmenter le rapport propylène/éthylène des vapocraqueurs, dans un contexte où la demande en propylène est plus forte que celle en éthylène.

A plus long terme, le butadiène devrait trouver, compte tenu de sa réactivité, de sa disponibilité et de son prix, de nouveaux débouchés, en particulier le styrène, le *n*-octanol, l'EPDM et le polyéthylène-naphthénate (PEN).

## Notes

1. MTBE : methyl-tetra-butyl ether.
2. FCC : fluid catalytic cracking (craquage catalytique fluide).
3. SC : steam cracking (vapocraquage).
4. Dans le vapocraquage du naphtha, la sévérité est fonction des conditions opératoires pour obtenir plus ou moins d'éthylène.

# Nouveaux modes d'activation des hydrocarbures C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> sur catalyseurs zéolithiques

Michel Guisnet\* professeur

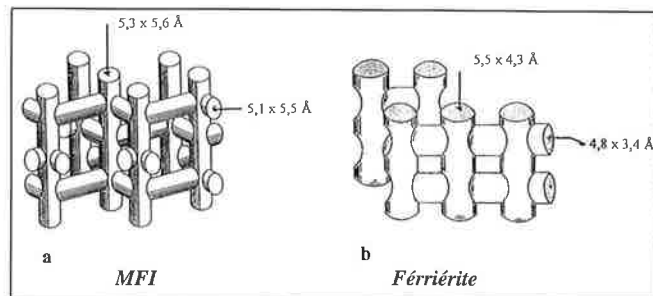
**Summary :** *New modes of activation of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons over zeolite catalysts*

*New modes of activation of short-chain hydrocarbons have been discovered over zeolite catalysts. Thus, a « superacid » mechanism (protolytic scission of C-H and C-C bonds) would be responsible for alkane dehydrogenation and cracking over protonic zeolites at high temperatures (500 °C). The aromatization of short-chain alkanes over Ga/HZSM5 industrial catalysts occurs through a classical redox-acid process with participation in the various successive steps of protonic sites or of dehydrogenating sites. However, these latter sites are bifunctional, associating gallium species and protonic sites. Skeletal isomerization of n-butenes occurs selectively in the pore mouth of the H Ferrierite zeolite, the active sites being benzylic carbocations blocked in these pores.*

**Mots clés :** *Mécanismes ; zéolithes ; alcanes, aromatisation, craquage, déshydrogénation ; isomérisation squelettale des butènes.*

**Key-words :** *Mechanisms ; zeolites ; alkane, aromatization, cracking, dehydrogenation ; butene skeletal isomerization.*

Les catalyseurs acides jouent un rôle clé dans les transformations industrielles des hydrocarbures. Récemment, de nouveaux catalyseurs ont été développés pour isomériser les *n*-butènes (zéolithe HFER) ou les alcanes légers (Pt/HMAZ) ou encore pour aromatiser les alcanes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (Ga/HMFI). La composition et la structure poreuse de ces catalyseurs sont précisées dans la figure 1. Tous ces catalyseurs sont zéolithiques, la structure poreuse de ces tamis moléculaires leur conférant une grande sélectivité (appelée sélectivité de forme [1]). Ces applications industrielles ont initié une recherche fondamentale particulièrement active, qu'atteste la parution récente de numéros spéciaux d'*Applied Catalysis* [2] et de *Catalysis Today* [3]. Cette recherche s'est révélée très novatrice amenant le transfert de concepts d'autres domaines (tels que celui des milieux « superacides ») et même l'émergence de nouveaux concepts : sites bifonctionnels pour la déshydrogénation des alcanes légers sur Ga/HMFI ; catalyse en bouche des pores de la zéolithe HFER, les sites actifs étant des produits polyaromatiques (« coke ») bloqués dans ces pores.



**Figure 1** - Catalyseurs zéolithiques utilisés pour la valorisation des hydrocarbures C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> :

- Zéolithe HFER : Ferrière sous forme protonique
- Ga/MFI : catalyseur préparé par mélange d'oxyde de gallium Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de la zéolithe MFI (ou ZSM5) sous forme protonique, par imprégnation de la zéolithe HMFI par des sels de gallium etc.
- Pt/HMAZ : mazzite sous forme protonique ayant dans ses pores du platine métallique sous forme dispersée (environ 0,5 % poids). La mazzite présente des canaux linéaires de diamètre égal à 7,4 Å réunis par des canaux plus petits inaccessibles aux molécules organiques.
- a) Structure poreuse de la zéolithe MFI (adapté de la référence 1).
- b) Structure poreuse de la zéolithe FER (adapté de la référence 4).

## Activation des alcanes légers sur zéolithes protoniques : mécanisme « superacide » ?

La transformation des alcanes légers sur des zéolithes protoniques a été étudiée dans une très large gamme

\* Laboratoire de catalyse en chimie organique, URA CNRS 350, faculté des sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex. Tél. : 05.49.45.39.05. Fax : 05.49.45.34.99. E-mail : guisnet@hermes.univ-poitiers.fr

de conversion, de pression partielle et de température [5-9]. A température élevée ( $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$ ), les produits hydrocarbonés directement formés (produits primaires) sont les suivants :

- éthylène + méthane à partir de l'éthane,  $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_2^= + \text{C}_1$
- éthylène + méthane en quantités équimolaires et propène à partir du propane,  $\text{C}_3 \rightarrow \text{C}_3^= + \{\text{C}_2^= + \text{C}_1\}$
- éthylène + éthane, propène + méthane en quantités équimolaires et butènes à partir du *n*-butane,  $\text{C}_4 \rightarrow \text{C}_4^= + \{\text{C}_2^= + \text{C}_2\} + \{\text{C}_3^= + \text{C}_1\}$
- propène + méthane en quantités équimolaires et butènes à partir de l'isobutane  $\text{iC}_4 \rightarrow \text{C}_4^= + \{\text{C}_3^= + \text{C}_1\}$

La formation simultanée d'hydrogène est également détectée. Tous ces produits, à l'exception du méthane formé à partir de l'éthane, résultent de réactions simples de déshydrogénation ou de craquage.

Quel que soit le réactif, les rendements en produits primaires oléfiniques passent par un maximum, ce qui démontre leur transformation secondaire. La figure 2 montre, à titre d'exemple, l'évolution des produits primaires de transformation du propane en fonction de la conversion de cet alcane sur une zéolithe HMFI à  $530\text{ }^\circ\text{C}$  [9]. Les alcènes initialement formés subissent de nombreuses réactions : alkylation, craquage, cyclisation, transfert d'hydrogène, les produits ultimes étant des hydrocarbures aromatiques (*cf.* schéma global de transformation du propane sur HMFI représenté dans la figure 3).

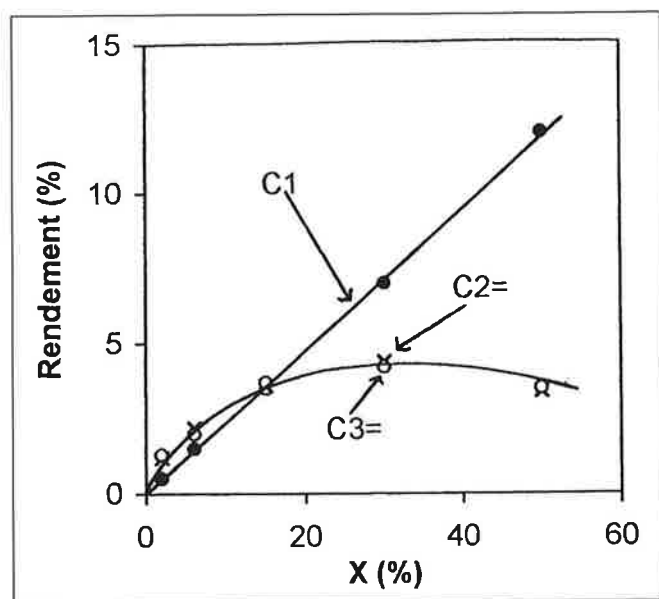


Figure 2 - Transformation du propane à  $530\text{ }^\circ\text{C}$  sur la zéolithe HMFI. Rendements (%) en méthane ( $\text{C}_1$ ), éthylène ( $\text{C}_2^=$ ) et propène ( $\text{C}_3^=$ ) en fonction de la conversion du propane : X (%).

Les produits primaires observés étant typiques d'une réaction radicalaire, Mc Vicker *et al.* [10] suggèrent pour leur formation un mécanisme invoquant la scission de carbocations radicaux résultant de l'adsorption des molécules d'alcane sur des sites accepteurs d'électrons. Toutefois, le mécanisme proposé par Olah *et al.* [11] pour la transformation des alcanes en milieu superacide : protonation des molécules d'alcane pour former des ions carbonium pentacoordinés suivie de leur scission, permet également d'expli-

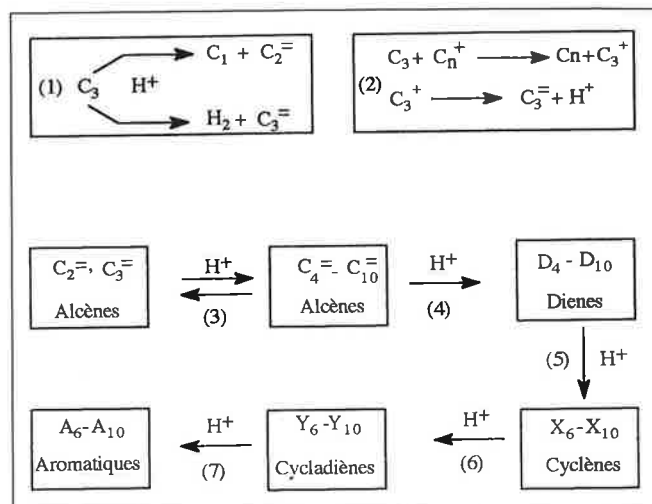
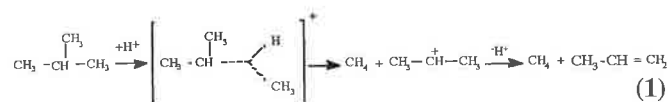


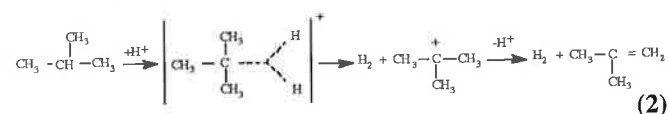
Figure 3 - Schéma réactionnel de l'aromatization du propane sur HMFI.

quer la formation de ces produits primaires. La coupure protolytique d'une liaison C-C permet le craquage des alcanes :

Exemple :

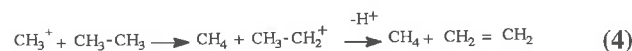
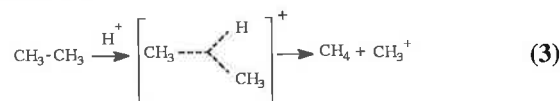


tandis que la coupure protolytique d'une liaison C-H permet leur déshydrogénation :



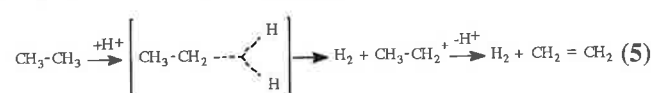
Les zéolithes étant des catalyseurs acides très forts, le mécanisme « superacide » est le plus probable. La transformation des alcanes légers est d'ailleurs empoisonnée par la pyridine [6] alors que, contrairement à ce que l'on attendrait d'une catalyse par des centres redox, l'hydrogène n'a aucun effet [7].

Des différences importantes de vitesse sont observées entre les diverses réactions de craquage et de déshydrogénation. La réaction la plus lente est la formation de méthane à partir de l'éthane. Ceci n'est pas étonnant si l'on considère son mécanisme :



En effet, cette réaction fait intervenir des carbocations très instables ; de plus, la transformation du carbocation méthyle en méthane nécessite le transfert d'un ion hydrure d'une molécule d'éthane.

La déshydrogénation de l'éthane, qui fait aussi intervenir des carbocations primaires (réaction 5), est 30 fois plus rapide que la formation du méthane.



Un ordre inverse des réactivités a été trouvé [12] avec HF-SbF<sub>5</sub> à basse température : (CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ≈ 15). Toutefois, la valeur de ce rapport dépend des conditions opératoires et du superacide utilisé ; il est voisin de 1 avec FSO<sub>3</sub>H-SbF<sub>5</sub>.

Pour les autres alcanes, la coupure protolytique des liaisons C-C est 2 à 3 fois plus rapide que celle des liaisons C-H [9]. En milieu superacide, ceci était observé pour l'isobutane mais l'inverse était trouvé pour les alcanes linéaires [12]. Les vitesses de déshydrogénation et de craquage augmentent avec la stabilité des ions carboniums et carbéniums intermédiaires ; ainsi, la déshydrogénation de l'isobutane (réaction 2), qui ne fait intervenir que des carbocations tertiaires, est 30 fois plus rapide que celle de l'éthane (réaction 5) qui ne fait intervenir que des carbocations primaires.

Si, à température élevée (≤ 500 °C) et faible conversion, les alcanes légers sont transformés par protolyse des liaisons C-H et C-C, le transfert d'hydrure aux ions carbéniums résultant (étape 2, figure 3) joue un rôle important à forte conversion [13]. A température plus basse (300 °C), ce rôle devient d'ailleurs prédominant, et la protolyse des liaisons C-H et C-C n'est plus que l'étape d'initiation du mécanisme en chaîne par ions carbéniums responsable des transformations d'alcanes observées (dismutation et isomérisation) [8].

## Conclusion

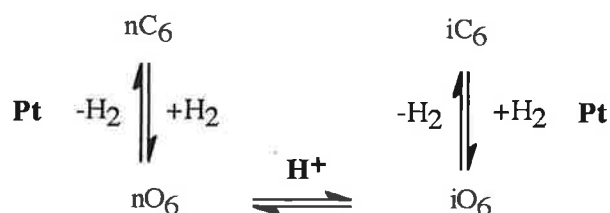
Il existe de grandes similitudes entre les transformations primaires des alcanes en milieu superacide et sur les zéolithes protoniques. Ces similitudes ont conduit de nombreux auteurs à conclure à une identité du mécanisme d'activation des alcanes : attaque protolytique des liaisons C-H et C-C. Cette possibilité d'un mécanisme « superacide » de craquage et de déshydrogénation des alcanes sur zéolithes peut sembler surprenante, la force acide de ces solides n'étant généralement pas supérieure à celle de l'acide sulfurique pur. Ceci peut toutefois s'expliquer si on considère la différence importante des températures de réactions, souvent inférieures à 0 °C en milieu superacide, généralement plus élevées que 250 °C sur les zéolithes protoniques.

### Aromatisation des alcanes légers sur les catalyseurs Ga/HMFI. Un nouveau type de catalyse bifonctionnel redox-acide ?

Les catalyseurs bifonctionnels redox/acide sont utilisés dans de nombreux procédés du raffinage du pétrole et de la pétrochimie : hydrocraquage, reformage, hydroisomérisation des alcanes, hydroisomérisation de la coupe C<sub>8</sub> aromatique etc. L'intérêt de ces catalyseurs est très grand car ils permettent de réaliser en une seule étape apparente des transformations multiétapes ; les sites redox (Pt, sulfures mixtes de Ni et de Mo, etc.) catalysent les réactions de déshydrogénation ou d'hydrogénation qui conduisent à des intermédiaires oléfiques très réactifs (et les étapes inverses), les sites acides (protons de l'alumine, de zéolithes, etc.) catalysent les réactions d'isomérisation, de cyclisation ou de craquage de ces

intermédiaires [14-16]. Généralement, l'activité hydrodéshydrogénante des catalyseurs industriels est grande et les réactions acides sont cinétiquement limitantes [15].

A titre d'exemple, les étapes chimiques impliquées dans l'isomérisation du *n*-hexane (nC<sub>6</sub>) en isohexanes (iC<sub>6</sub>) sur le catalyseur Pt HMAZ (Pt bien dispersé dans les pores d'une zéolithe très acide, la mazzite protonique), sont décrites ci-dessous. L'étape cinétiquement limitante est l'isomérisation acide des *n*-hexènes (nO<sub>6</sub>) en isohexènes (iO<sub>6</sub>).



Dans les conditions opératoires (250 °C, p<sub>H<sub>2</sub></sub> d'environ 30 bar) les intermédiaires oléfiques *n*-hexènes (nO<sub>6</sub>) et isohexènes (iO<sub>6</sub>) ne peuvent apparaître qu'en traces car ils sont très défavorisés devant les alcanes à l'équilibre thermodynamique. Tout se passe donc comme si le *n*-hexane était directement transformé en isohexanes.

Il est à noter que le composant acide et le composant redox du catalyseur bifonctionnel sont parfois capables à eux seuls de catalyser les transformations souhaitées (par ex l'isomérisation du *n*-hexane) mais ils sont beaucoup moins actifs, beaucoup moins stables et généralement moins sélectifs.

L'utilisation de mélanges intimes des composants redox et acide permet souvent de démontrer l'existence d'une catalyse bifonctionnelle redox-acide avec intermédiaires desorbés [14, 15]. C'est ce qui a été fait pour l'aromatisation du propane [17].

i) L'activité aromatisante de mélanges intimes de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de zéolithe HMFI est très nettement supérieure à la somme des activités de leurs composants (effet de synergie, figure 4). L'activité de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur est d'ailleurs presque nulle et celle de la zéolithe HMFI 7 à 10 fois plus faible que l'activité du catalyseur optimal.

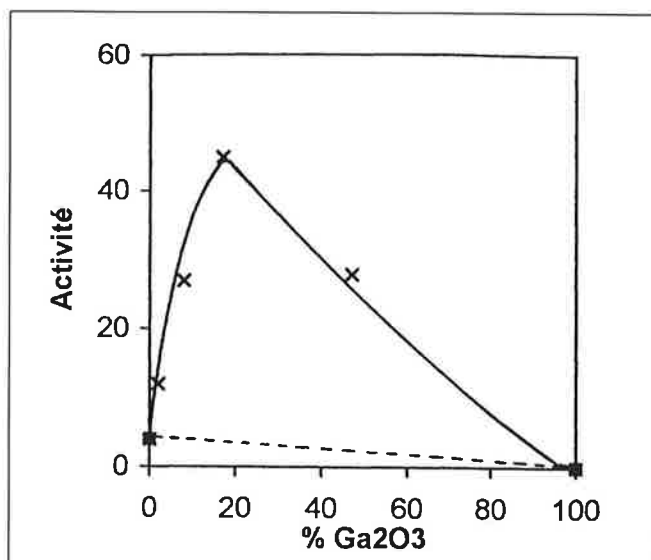


Figure 4 - Aromatisation du propane sur des mélanges intimes de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de zéolithe HMFI. Activité (mmol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>) en fonction du pourcentage de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le mélange.

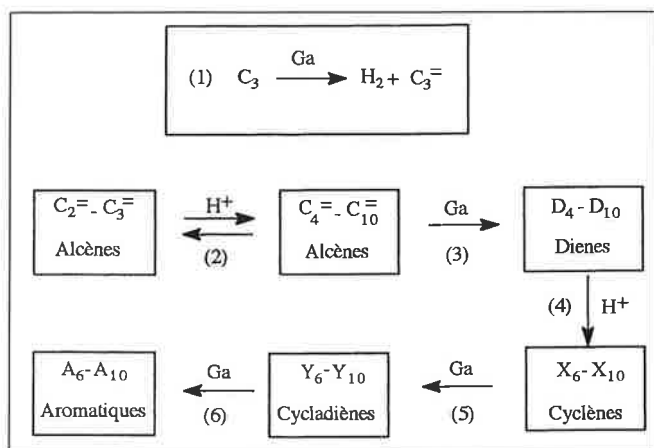


Figure 5 - Schéma réactionnel de l'aromatization du propane sur Ga/HMFI

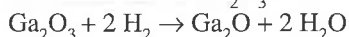
ii) Par ailleurs,  $Ga_2O_3$  pur se révèle actif en déshydrogénation (par exemple du propane en propène et du méthylcyclohexène en toluène) mais inactif en oligomérisation du propène tandis que la zéolithe HMFI est très active pour la condensation des alcènes (oligomérisation, etc).

Des expériences complémentaires avec d'autres hydrocarbures modèles et la modélisation cinétique de l'aromatization ont permis de conclure au mécanisme bifonctionnel redox-acide décrit dans la figure 5. Les espèces gallium catalysent les étapes de déshydrogénation du propane en propène, des oléfines  $C_4-C_{10}$  en diènes, des oléfines cycliques en dioléfines cycliques et des dioléfines cycliques en aromatiques tandis que les sites acides protoniques de la zéolithe HMFI catalysent l'oligomérisation du propène et la cyclisation des diènes. Cette transformation bifonctionnelle du propane se superpose à la transformation (plus lente) catalysée par les seuls centres acides protoniques de la zéolithe HMFI [13].

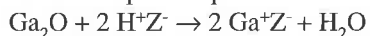
Toutefois, l'analyse de la littérature concernant l'aromatization du propane sur les catalyseurs Ga/HMFI met en évidence des complications qui n'existaient pas pour les autres réactions de catalyse bifonctionnelle [3].

**1** - Quel que soit le catalyseur (préparé par mélange, par imprégnation de la zéolithe, etc.), l'étape cinétiquement limitante est la déshydrogénation du propane (réaction 1, figure 5) et non les réactions acides (réactions 2 et 4) [18]. La substitution de l'oxyde de gallium par un composé déshydrogénant plus actif tel que le platine permet de modifier l'étape limitante mais le catalyseur obtenu est moins stable et moins sélectif que Ga/HMFI.

**2** - A la température élevée de la réaction (500 °C) l'hydrogène formé provoque des modifications importantes des espèces gallium et une diminution de l'acidité protonique [19]. Il y a en effet réduction de  $Ga_2O_3$  :



migration de  $Ga_2O$  dans les pores de la zéolithe et réaction de celui-ci avec les sites protoniques :



Le catalyseur en état de régime ou prétraité par l'hydrogène est par conséquent moins acide mais son activité déshydrogénante est trouvée un peu plus élevée que celle du catalyseur neuf, ce qui se traduit par une activité aromatisante plus grande.

**3** - Enfin, et surtout, les réactions de déshydrogénation font intervenir à la fois les sites protoniques et les espèces gallium et sont donc des réactions de catalyse bifonctionnelle [2]. Un effet de synergie est en effet observé : la déshydrogénation du propane est 200 fois plus rapide sur la zéolithe HMFI imprégnée au gallium (Ga/HMFI) que sur la zéolithe Ga/NaMFI. L'échange au sodium de Ga/HMFI diminue 80 fois son activité déshydrogénante tandis que l'échange protonique de Ga/NaMFI augmente 150 fois son activité [20]. Deux types de mécanismes bifonctionnels ont été proposés pour expliquer cet effet de synergie. Certains auteurs proposent que les espèces gallium augmentent la vitesse de déshydrogénation du propane sur les sites protoniques, alors que pour les autres ce sont les sites protoniques qui favorisent la déshydrogénation du propane sur les espèces gallium [18].

## Conclusions

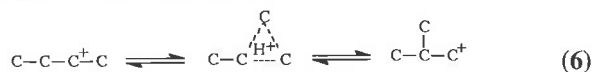
Sur les catalyseurs Ga/HMFI les alcanes légers se transforment en hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes, etc.) par un mécanisme bifonctionnel redox-acide classique, les sites redox catalysant la déshydrogénation des alcanes légers, des alcènes  $C_6-C_{10}$  et des cyclènes tandis que les sites acides catalysent l'oligomérisation des alcènes légers et la cyclisation des diènes  $C_6-C_{10}$ . L'étape cinétiquement limitante est la déshydrogénation des alcanes légers. Toutefois, la complexité de ce système bifonctionnel est singulièrement accrue : i) par l'effet de l'hydrogène produit par aromatisation sur la nature et la dispersion des espèces gallium et sur l'acidité, et ii) par la complexité des sites déshydrogénants, bifonctionnels car associant des espèces gallium et des sites acides protoniques.

## Isomérisation squelettale des butènes sur HFER. Un nouveau mécanisme d'isomérisation ?

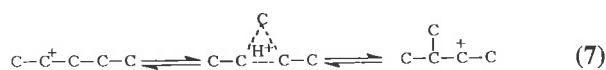
L'isomérisation squelettale des *n*-alcènes et *n*-alcanes par catalyse acide peut se faire par deux voies :

– un mécanisme intramoléculaire faisant intervenir des ions carbénium se transformant par l'intermédiaire de cyclopropanes protonés,

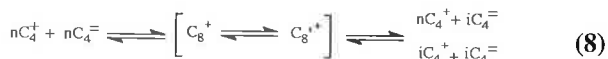
– un mécanisme intermoléculaire avec formation, isomérisation et craquage d'ions carbénium en  $C_8$ . L'importance relative de ces deux voies dépend des conditions opératoires et notamment de la nature du réactif (alcane ou alcène) et de sa pression partielle, mais elle dépend aussi du nombre de carbones du réactif [21]. Les hydrocarbures en  $C_4$  constituent en effet un cas particulier [22] car leur isomérisation intramoléculaire fait nécessairement intervenir un ion carbénium primaire donc très instable :



ce qui n'est pas le cas pour l'isomérisation des hydrocarbures plus lourds :



Cette isomérisation monomoléculaire des  $C_4$  est donc très lente, voire ne se produit pas en absence de sites « superacides », et les  $C_4$  se transforment généralement par le mécanisme intermoléculaire indiqué ci-dessous :



Une des caractéristiques de cette isomérisation intermoléculaire est d'être peu sélective : les ions carbénium en  $C_8$  conduisent à l'iso  $C_4$  mais aussi à un mélange équimolaire de  $C_3$  et de  $C_5$  (dismutation). Toutefois, certains auteurs considèrent que ces hydrocarbures  $C_3$  et  $C_5$  résultent d'un processus totalement indépendant de l'isomérisation squelettale. Seule l'utilisation de molécules marquées au  $^{13}C$  permet donc de distinguer le caractère intra- ou intermoléculaire de l'isomérisation des  $C_4$ .

Sur le catalyseur HFER frais, à 350 °C, l'isomérisation squelettale des  $n$ -butènes est accompagnée d'une formation importante de propène et de pentènes (dismutation), ce qui est caractéristique d'une réaction intermoléculaire avec formation, isomérisation et craquage d'ions carbénium en  $C_8$  (réaction 8) [23]. Le caractère intermoléculaire de l'isomérisation est confirmé par l'étude de la transformation de butènes marqués au  $^{13}C$  [24]. La vitesse de dismutation diminue très rapidement (figure 6), ce qu'on peut lier à la formation et au blocage dans les pores de la zéolithe de composés polyaromatiques. Ceux-ci bloquent l'accès du réactif aux pores donc aux sites acides protoniques de la zéolithe. En dépit de ce blocage, l'isomérisation ne subit aucune désactivation initiale mais au contraire une activation (figure 6). Ce comportement étrange ne peut s'expliquer que si la transformation intermoléculaire des  $n$ -butènes, observée sur le catalyseur frais, est remplacée par une réaction aux caractéristiques totalement différentes [23] :

i) cette réaction conduit sélectivement à l'isobutène sans formation simultanée de propène et de pentènes. Cette sélectivité est typique du mécanisme intramoléculaire.

ii) elle ne se produit pas dans les pores, l'accès de ceux-ci étant bloqué par des composés polyaromatiques.

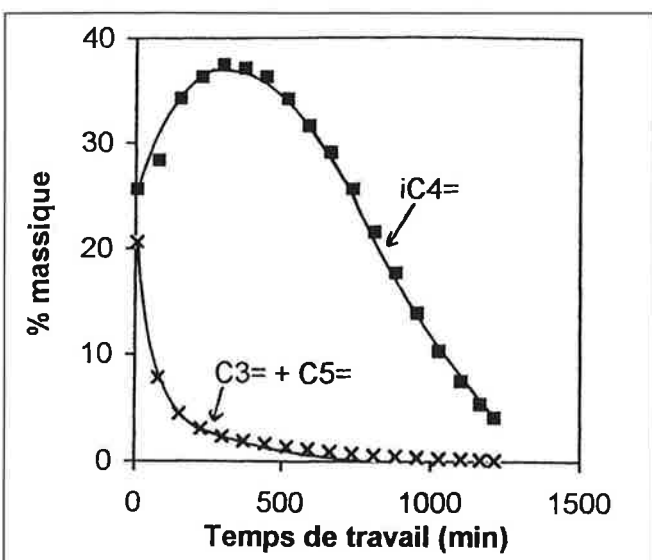


Figure 6 - Transformation des  $n$ -butènes à 350°C sur la zéolithe HFER. Influence du temps de travail (min) sur la conversion des  $n$ -butènes en isobutène (isomérisation) et en propène + pentènes (dismutation).

iii) elle n'est pas catalysée par des sites présents sur le catalyseur frais mais vraisemblablement sur les composés polyaromatiques bloqués dans les pores au voisinage de la surface des cristallites.

Les composés polyaromatiques, récupérés dans le chlorure de méthylène après dissolution de la zéolithe dans une solution d'acide fluorhydrique, sont identifiés par couplage chromatographie phase vapeur-spectrométrie de masse à des méthylpolyaromatiques (ayant de 2 à 4 cycles).

Le mécanisme de la figure 7 permet à la fois d'expliquer la très grande sélectivité de l'isomérisation et le rôle joué par les molécules polyaromatiques bloquées dans les pores [25]. Les sites actifs seraient des carbocations benzyliques formés à partir de méthylpolyaromatiques bloqués en bouche de pore. L'alkylation par le  $n$ -butène de ces carbocations stables conduit à des carbocations secondaires qui s'isomérisent par sauts d'hydrure et de méthyle en ions carbénium tertiaires. Ceux-ci se craquent en isobutène avec régénération des carbocations benzyliques initiaux. Toutes les étapes de cette réaction pseudomonomoléculaire (elle ne fait intervenir qu'une molécule de butène) sont connues comme très faciles, ce qui explique sa rapidité en dépit du nombre relativement faible de carbocations benzyliques accessibles au réactif. Par ailleurs, ce mécanisme ne permet pas la formation de propène ou de pentènes ce qui explique la grande sélectivité en isobutène. Le caractère monomoléculaire de cette réaction a été confirmé par transformation de butènes marqués au  $^{13}C$  [24].

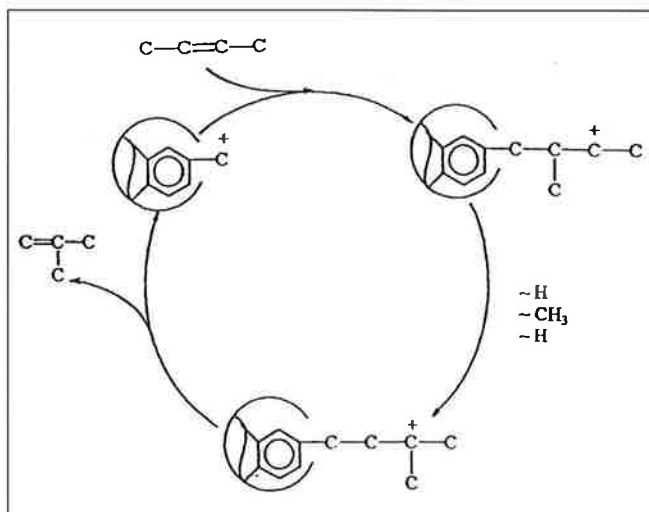


Figure 7 - Mécanisme d'isomérisation des  $n$ -butènes en isobutène sur les carbocations benzyliques résultant de l'adsorption de méthyl polyaromatiques bloqués à la bouche des pores de la zéolithe HFER (adapté de la référence 25).

## Conclusions

Un nouveau mécanisme d'isomérisation des  $n$ -butènes en isobutène a été découvert. L'isomérisation se produit très sélectivement sur une zéolithe HFER dont les pores sont bloqués par des méthylpolyaromatiques, les sites actifs étant vraisemblablement des carbocations benzyliques formés à partir de méthylpolyaromatiques localisés dans les pores voisins de la surface externe des cristallites de zéolithe (catalyse en bouche de pores). Cette catalyse par des molé-



cules bloquées dans les pores pourrait être responsable de la sélectivité particulière d'autres réactions catalysées par la ferriérite et par des zéolithes de structures voisines, telles que l'hydroisomérisation et l'hydrocraquage d'alcane [26].

## Références

- [1] Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G., *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Chemical Industries, vol. 36, M. Dekker, Inc, New York and Basel, **1989** (303 pages).
- [2]  $C_2-C_5$  alkane activation, édité par J. Sommer, *Appl. Catal.*, A. General, **1996**, 146, p. 1 à 247.
- [3] *Gallium-loaded zeolites and related systems*, édité par K.M. Dooley et G.L. Price, *Catalysis Today*, **1996**, 31, p. 189 à 344.
- [4] Jacobs P.A., Martens J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 33, Elsevier, Amsterdam, **1987**, p. 219.
- [5] Haag W.O., Dessau R.M., *Proceedings 8th International Congress on Catalysis*, Berlin, 1984, vol. 2, Verlag Chemie, Weinheim, **1984**, p. 305.
- [6] Giannetto G., Sansare S., Guisnet M., *J. Chem. Soc.*, Chem Commun. **1986**, p. 1302.
- [7] Lombardo E.A., Hall K., *J. Catal.*, **1988**, 112, p. 565.
- [8] Shigeishi R., Garforth A., Harris I., Dwyer J., *J. Catal.*, **1991**, 130, p. 423.
- [9] Guisnet M., Gnep N.S., Aittaleb D., Doyemet Y.J., *Appl. Catal. A. General*, **1992**, 87, p. 255.
- [10] Mc Wicker G.B., Kramer G.M., Ziemiak J.J., *J. Catal.*, **1983**, 83, p. 286.
- [11] Olah G.A., Prakash S.K., Sommer J., *Superacids*, Wiley, New York, **1985**, (371 pages).
- [12] Olah G.A., Halpern Y., Shen J., Mo Y.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, p. 4960.
- [13] Lukyanov D.B., Gnep N.S., Guisnet M.R., *Ind. Eng. Chem.*, **1995**, 34, p. 516.
- [14] Weisz P.B., *Advances in Catalysis*, vol. 13, Academic Press, New York et Londres, **1962**, p. 137.
- [15] Guisnet M., Pérot G., *Nato ASI Series Ser. E*, vol. 80, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, **1984**, p. 397.
- [16] Maxwell I.E., Stork W.H.J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 58, Elsevier, Amsterdam, **1991**, p. 571.
- [17] Guisnet M., Gnep N.S., *Appl. Catal. A. General*, **1992**, 89, p. 1.
- [18] Guisnet M., Gnep N.S., *Catalysis Today*, **1996**, 31, p. 275.
- [19] Price G.L., Kanazirev V., *J. Catal.*, **1990**, 126, p. 267.
- [20] Meriaudeau P., Naccache C., *J. Mol. Catal.*, **1990**, 59, p. L31.
- [21] Guisnet M., Andy P., Gnep N.S., Benazzi E., Travers C., *J. Catal.*, **1996**, 158, p. 551.
- [22] Brouwer P.M., *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, **1968**, 87, 1435.
- [23] Guisnet M., Andy P., Gnep N.S., Travers C., Benazzi E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, p. 1685.
- [24] Meriaudeau P., Bacaud R., Ngoc Hung L., Vu A.T., *J. Mol. Catal.*, **1996**, 110, p.L177.
- [25] Guisnet M., Andy P., Gnep N.S., Travers C., Benazzi E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 105, Elsevier, Amsterdam, **1997**, p. 1365.
- [26] Martens J.A., Souveryns W., Verrelst W., Parton R., Froment G.F., Jacobs P.A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, p. 2528.

# MERCK-Schuchardt

- **Semibulk / bulk quantities**  
*of standard quantities up to ton lots*
- **Special grades**
- **Development of synthesis and custom synthesis**
- **Solutions / mixtures**
- **Filling / packaging**
- **Customer services**
- **Reliability of delivery**
- **Guarantee of quality**
- **Scientific information**  
*such as MS-INFO, MERCK-SFC Meeting*
- **News about our program**  
*such as MS-News*
- **Brochures / catalogues**

**fast**  
**safe**  
**reliable**

Schuchardt  
Performance  
at a glance !



**Laboratoires MERCK-CLÉVENOT**  
**Service Schuchardt**

5 à 9, rue Anquetil • 94736 Nogent/Marne Cedex  
Tél. : 01 43 94 54 00 • Télécopie : 01 48 76 58 15 / 57 86

04 31 31

# Les Journées de décembre de la division Chimie de coordination

Paris, 11-12 décembre 1996

**L**es journées annuelles de la division Chimie de coordination se sont déroulées en 1996, le 11 et 12 décembre dans les locaux de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Ces journées coïncidaient avec la célébration du centenaire de cette École. Elles ont rassemblé plus d'une centaine de participants.

Le programme comportait six conférences - dont celle du lauréat du prix de la division, Jean-Marc Latour - 21 communications « flash » qui ont connu leur succès habituel, et une cinquantaine de posters. Presque tous les laboratoires concernés par la chimie de coordination ont participé. Le directeur de l'ENSCP, Mme D. Olivier a prononcé une allocution d'accueil.

**R. H. Crabtree**, de l'université de Yale (États-Unis), dans sa conférence d'ouverture « *Un nouveau type de liaison hydrogène* » a parlé de l'existence d'une interaction hydrogène intermoléculaire de type X-H...H-Y entre un H protonique et un H de type hydrure, non décrite jusqu'à présent, qui explique, entre autres, l'état solide inattendu de  $\text{BH}_3\cdot\text{NH}_3$  ( $F = 104^\circ\text{C}$ ), alors que son analogue isoélectronique  $\text{C}_2\text{H}_6$  est un gaz. Cette interaction est faible mais non négligeable (4-6 kcal/mole pour une distance H-H de 1,8 Å). Elle a été mise en évidence par des méthodes spectroscopiques, et par diffraction des RX en particulier. Elle existe aussi dans des complexes de métaux de transition comme ReH-HN ou IrH-HO. Un nouveau type de réactivité pourrait être envisagé autour de ce type de liaison.

**J. M. Latour**, du Commissariat de l'Énergie Atomique (Grenoble), dans sa conférence « *La catalase à manganèse : propriétés magnétiques et structurales des deux formes actives* », se situe à la frontière de la chimie de coordination et de la biologie. Il étudie des phénomènes physiologiques complexes tels que l'implication des catalases à manganèse dans la dismutation du peroxyde

## Jean-Marc Latour, prix 1996 de la division Chimie de coordination

Jean-Marc Latour, né en 1951, est ancien élève de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (1973). Sa carrière s'est déroulée au sein du département de recherche fondamentale du CENG, devenu maintenant département de recherche fondamentale sur la matière condensée du CEA-Grenoble. Il a obtenu son doctorat en 1980 au Laboratoire d'électrochimie analytique à l'université de Grenoble (Prof. Cauquis) sous la direction de J.C. Marchon. La thèse avait pour sujet l'interaction des porphyrines de titane avec l'oxygène moléculaire en relation avec les propriétés de l'hémoglobine et du cytochrome P450. Il a effectué ensuite un séjour post-doctoral en 1982 à l'université de Southern California à Los Angeles (Prof. C.A. Reed). De 1987 à 1991, il a siégé en tant que membre élu au Comité National de la Recherche Scientifique du CNRS (section 18). Parallèlement à ses activités de recherche, il a enseigné en maîtrise et en DEA, et il dirige actuellement un groupe autonome dont la thématique concerne la structure et l'activité de protéines à fer et à manganèse, qui sont étudiés en associant la modélisation chimique des sites actifs et l'analyse approfondie de propriétés spectroscopiques et magnétiques.



d'hydrogène par les bactéries. Il a utilisé les techniques d'aimantation à saturation à température et à champ magnétique variables pour étudier la structure des formes actives de cette enzyme dont le site actif comprend une paire d'ions manganèse. L'utilisation des corrélations magnéto-structurales établies avec des composés modèles lui a permis d'identifier les ligands pontants et terminaux. En outre la présence d'une nouvelle forme Mn(III)-Mn(III) inactive en RPE a été mise en évidence.

L'ensemble des résultats permet de proposer un schéma réactionnel décrivant les transformations de la protéine.

**K. M. Smith**, de l'université Davis (Californie), dans sa conférence intitulée « *Some new chemistry of porphyrin and metalloporphyrin systems* » a décrit une chimie fascinante qui concerne la préparation de macrocycles de type porphyrines et l'étude de leur complexation par des métaux de transition tel que le fer ou le nickel. L'auteur a utilisé le ligand tétrapyrrole pour

construire (sur mesure) des monoporphyries complexées par des métaux de transition. L'oxydation de ces espèces permet par couplage radicalaire d'obtenir des dimères tétrapyrrole-porphyrine complexés par du nickel. K. M. Smith a aussi préparé des tétra- et hexamères en utilisant le principe d'oxydation suivi d'un couplage radicalaire  $C_{10}-C_{10}$ . La chimie de coordination de ces nouvelles porphyrines a été discutée.

**C. Sanchez**, de l'université P. et M. Curie (Paris), a présenté une conférence intitulée « *Matériaux hybrides organo-minéraux synthétisés par voie sol-gel* ». Ses travaux qui se situent aussi à la frontière de deux disciplines ont pour objectif d'utiliser les composés organo-métalliques comme les alcoxydes  $M(OR)_n$  ( $M = Si, Ti, Zr, Al, Sn$ ;  $R = C_nH_{2n+1}$ ) en chimie des matériaux. L'hydrolyse et la polycondensation en milieu organique conduisent à un réseau macromoléculaire de polymétallates. Cette manière de procéder permet l'introduction des molécules organiques dans un réseau inorganique. On accède ainsi à un large éventail de matrices de formes et de structures géométriques variées comme des films, des fibres ou des formes moulées adaptables à toutes sortes d'utilisations. Ainsi les propriétés mécaniques et thermiques des composés inorganiques sont modulées par les polymères organiques qui apportent leurs propriétés propres. Il s'agit d'un véritable système hybride qui ouvre la voie à des matériaux complètement nouveaux.

La conférence de **D. Gatteschi**, de l'université de Florence, avait pour titre « *From coordination chemistry to nanomagnets* ». Si l'étude de propriétés magnétiques des complexes s'est pendant longtemps limitée à l'élucidation

de leurs structures électroniques, l'attention s'est vite déplacée vers les propriétés des paires d'ions en interactions magnétiques en raison de leur intérêt en biologie. Depuis quelques années, on s'intéresse aux propriétés magnétiques des entités polynucléaires ou des clusters dans le but d'accéder à des propriétés magnétiques à l'échelle nanométrique. C'est ce dernier aspect que M. Gatteschi a traité en montrant plusieurs exemples d'ions métalliques. Certains clusters se comportent à basse température comme des aimants monomoléculaires pour lesquels la magnétisation présente une hystérésis semblable à ce qui est observé dans les systèmes ferromagnétiques macroscopiques.

**J.F. Harrod**, de l'université McGill à Montréal, dans sa conférence intitulée « *Quand un silane rencontre un titanocène...* », a tracé l'historique de sa collaboration avec E. Samuel au sein de l'équipe G. Jaouen à l'ENSCP (URA-403). A l'origine était la découverte inattendue de l'activité catalytique des complexes métallocènes du groupe 4 et du diméthyltitanocène en particulier dans des réactions de couplage déshydrogénant des silanes, d'hydrosilylation et de disproportionation des alcoxysilanes, propriété complètement inconnue jusqu'alors. Parallèlement à cette activité catalytique remarquable, un nombre important de complexes bien définis comportant des liaisons métal-silyle ont été isolés dans des conditions stoechiométriques. Ces complexes ont permis d'élucider les mécanismes de cette catalyse, dont celui de la métathèse par liaison sigma préconisé par D. Tilley.

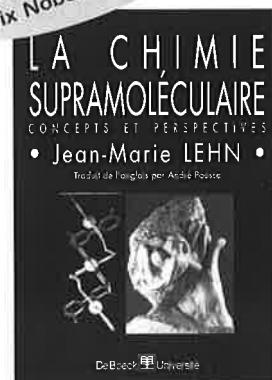
**H. Amouri**  
**E. Samuel**



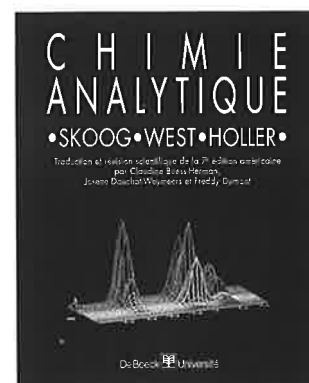
De Boeck  
Université

171, Rue de Rennes • F-75006 PARIS  
39, Rue des Minimes • B-1000 BRUXELLES

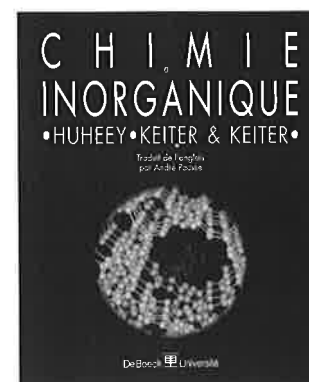
Jean-Marie LEHN  
Prix Nobel de Chimie



165 F



350 F



395 F

### 3 NOUVEAUTÉS

en vente chez votre libraire habituel ou,  
à défaut, chez notre distributeur :

ÉDITION BELIN  
8, Rue Férou • 75278 Paris Cedex 06  
Tél. (0)1 46 34 21 42 • Fax (0)1 43 25 18 29

# 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

### Deuxième partie : Les statuts du savoir\*\*

#### Le savoir savant

L'ensemble des publications (environ 500) parues sur le sujet depuis Markovnikov constitue un corpus important mais assez bien délimité de résultats, appelé « **savoir savant** », dont nous avons essayé d'extraire les points les plus significatifs, faisant référence dans le domaine. Les publications sont extrêmement fouillées, parfois contradictoires, voire conflictuelles, ne prétendant nullement à la généralisation mais au contraire, présentant chacune des faits précis sur un objet de savoir bien défini, observé dans des conditions expérimentales bien déterminées, décrites avec précision dans une partie expérimentale documentée (sauf communications). Elles gardent en mémoire l'ensemble des travaux réalisés sur le sujet (bibliographie). Elles n'apportent pas de vérités atemporelles et absolues. Certaines d'entre elles ont subi « un effet de vieillissement » tel qu'elles sortent du champ de référence scientifique, par exemple les études de régiosélectivité antérieures à 1930 dont on ne sait pas si elles ont été réalisées en l'absence ou non d'initiateurs radicalaires. C'est ainsi que Kharasch [17] rapporte que son équipe, confirmant les travaux de Lucas [54] observe que l'addition de HBr sur le pent-2-ène obtenu à partir du 3-bromopentane conduit à 98 % au même 3-bromopentane dans  $\text{CCl}_4$  et à 78 % dans l'acide acétique, alors que Sherril [55] obtient 95 % (en l'absence de solvant) et 85 % (dans l'acide acétique) de 2-bromopentane en utilisant du pent-2-ène obtenu à partir du 2-bromopentane. Ces résultats ont suggéré l'idée d'un phénomène que quelques années plus tard on aurait pu appeler « mémoire du carbone », mais qui se réduit sans doute à un effet de milieu. Les travaux

niant l'effet « peroxyde » dans les années 1931-1938, ont également rapidement disparu des références plausibles. Il arrive que les attributions de structure restent incertaines faute de techniques performantes. L'interprétation peut dépendre du temps historique et certaines observations ne peuvent être expliquées immédiatement, par exemple celles de Maas (1925) et celles de Mayo (1940) concernant les réactions dans les solvants apolaires qui, rapidement « démodées », ne seront expliquées et reconsidérées que vers les années 1980. Il est probable que les carbocations complexés de Hammond et de Fahey ne pourraient plus être utilisés aujourd'hui pour expliquer à la fois les réactions dans l'acide acétique et dans le pentane. L'historique permet de retrouver les grandes idées qui ont fait avancer la discipline : la théorie électrique des réactions chimiques des années 30, les effets de solvants des années 60 et, plus près de nous, l'importance de la complexation et des interactions faibles entre espèces prenant en compte la « sociologie moléculaire ». Les faits expérimentaux étudiés ne constituent pas un continuum et se présentent en réalité comme des pièces d'un puzzle fournissant de cette partie de la chimie une perception globale, un peu confuse, syncrétique au sens du savoir syncrétique de l'enfant. Ce savoir savant est discontinu, laisse l'impression de non terminé et révèle encore un potentiel d'exploration. Peut-on même le qualifier de « savant », puisqu'il n'autorise pas l'élaboration d'une théorie applicable dans un large domaine ? Il ne permet pas à ce jour, de répondre à la question : quel est le mécanisme des additions électrophiles des halogénures d'hydrogène sur les composés éthyléniques ? Il est néanmoins « savant » au sens académique du terme, c'est-à-dire : produit dans les laboratoires et communiqué aux sociétés savantes. Les recherches effectuées depuis vingt ans démontrent que la réaction n'est pas réductible à un seul mécanisme, qui dépend notablement des conditions opératoires.

\* 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.

\*\* La 1re partie : Le savoir scientifique, a été publiée dans le numéro de mars 1997 de *L'Actualité Chimique*, p. 12-18.

« *Je ne doute point*, écrivait Markovnikov en 1870 [11], *que, quand nous serons en état de changer à volonté l'influence des conditions, nous posséderons aussi le moyen de diriger la réaction dans un sens déterminé* ».

La science commence peut-être à les distinguer, mais il faut ajouter que pour mieux les masquer, plusieurs mécanismes peuvent intervenir simultanément, ce qui explique assez bien que les études cinétiques donnent rarement une réponse simple et facilement interprétable. On peut noter un fort effet de solvant, qui rend difficile et hasardeuse la comparaison des résultats obtenus sans solvant à ceux obtenus dans les hydrocarbures. Peut-on tirer des conclusions légitimes du fait que le 1-phénylpropène, dans des conditions non précisées, fixe l'atome de brome en  $\alpha$  du cycle alors que le 1-phényl,2-méthylpropène, en l'absence de solvant, le fixe en  $\beta$  ? De même, les résultats stéréochimiques semblent, pour l'instant, résulter du pur hasard : certains substrats donnent en solution une addition *trans* pure (acides, esters et cétones  $\alpha$ - $\beta$  éthyléniques, cycloalcènes et alcènes conjugués), d'autres donnent une addition *syn* (alcènes aromatiques, composés cycliques ou polycycliques contraints), mais le solvant et la température peuvent jouer un rôle déterminant comme l'a montré Fahey dans le cas du 1,2-diméthylcyclohexène, sans que rien ne permette (actuellement) de rationaliser ces résultats.

De ce fait, tel qu'il se présente, le savoir savant est manifestement inenseignable. Il faut d'ailleurs noter qu'il n'est pas élaboré dans ce but (aucune publication en tout cas ne signale cet objectif) : il est établi dans une situation a-didactique.

Comment dès lors envisager sa communication à des fins de formation ? Sommes nous condamnés à enseigner l'enseignable ? C'est la problématique de la transposition didactique.

### Le savoir enseigné

Le savoir enseigné, assez bien identifié par l'ensemble des livres d'enseignement et les programmes aux concours des grandes écoles, reprend, dans une version extrêmement simplifiée, des objets de savoir précis : la réaction d'un halogénure d'hydrogène sur un composé comportant une double liaison est une réaction d'addition électrophile, elle est régiosélective et non stéréospécifique. La régiosélectivité est prédite par la règle de Markovnikov et expliquée à l'aide du principe de Hammond, par la formation intermédiaire du carbocation correspondant le plus stable, dont la planéité conduit à postuler la non-stéréospécificité de la réaction, à l'inverse de la réaction d'halogénéation. A l'appui de ce mécanisme, Ingold [56] a introduit en 1953, l'exemple *anti*-Markovnikov de l'addition de HBr au trifluoropropène, fréquemment utilisé par la suite pour montrer la pertinence et la force de ce raisonnement : le sens de l'addition est bien corrélée à la stabilité du carbocation, donc il y a formation du carbocation. A notre connaissance, ce savoir enseigné a peu évolué depuis 1950, époque à laquelle il intégrait bien l'essentiel des savoirs et des idées du monde savant. La proposition de Ingold a rapidement et fortement marqué l'enseignement : tous les ouvrages, par la suite, utilisent la même séquence consistant à énoncer la règle de

Markovnikov, justifiée par celle du carbocation le plus stable. Il en résulte un modèle simple, logique et convaincant, ce qui lui attribue une qualité pédagogique certaine :

addition du proton  $\rightarrow$  carbocation le plus stable  $\rightarrow$  régiosélectivité et non stéréospécificité.

Son application se limite à l'addition sur un alcène simple. Si le substrat possède d'autres fonctions, notées Z, Isenberg et Grdinic [63] ont édicté des règles permettant de prévoir leur influence sur la stabilité du carbocation : si Z est électrodonneur, il stabilise le carbocation en  $\alpha$ , s'il est électroaccepteur, le carbocation en  $\beta$  est le plus stable. Il s'agit d'une technique pédagogique efficace, mais qui ne décrit pas le comportement chimique de ces fonctions : leur éventuelle interaction avec HX n'est jamais considérée. Les exemples de  $\text{CF}_3$  et  $\text{CCl}_3$  montrent que l'argument n'est pas pertinent [4].

Par la suite, certains auteurs ont bien signalé l'existence d'exemples de réactions stéréospécifiques justifiées à l'aide des carbocations complexés, mais selon une enquête récente [57], il ne semble pas que cela soit réellement enseigné : cette information supplémentaire - hors modèle - apporte manifestement une difficulté pédagogique telle, quelle ne s'est pas généralisée. La possibilité de mécanisme moléculaire n'est pas signalée, l'influence des conditions réactionnelles (hormis la présence éventuelle de peroxydes expliquant l'effet Kharasch) non abordée : les effets de solvants pourtant introduits dans l'étude des substitutions nucléophiles et des éliminations, ne sont pas considérés. Contrairement aux publications savantes, le discours pédagogique ne considère pas l'historique du concept, les débats qui lui ont donné naissance (sauf Markovnikov évidemment) et occulte les résultats scientifiques qui ne s'adaptent pas bien au modèle enseigné (par ex. les travaux de Maas vers 1920, ceux de Mayo vers 1940, ou ceux de Seergéev vers 1980).

Enseigner les additions des HX sur alcènes ne consiste donc ni à transmettre le savoir savant, ni à décrire les raisonnements suivis par les spécialistes de la discipline. Quel est donc le réel enjeu d'une séquence qui ne respecte pas le principe de vigilance épistémologique [58, p. 41] ?

### L'évaluation

L'évaluation du savoir prend en compte les transformations que l'enseignement a provoqué chez l'étudiant et son analyse peut fournir des informations sur les objectifs réels de l'enseignement. A l'université, le cloisonnement des enseignements rend impossible les sujets de synthèse et les questions posées sont nécessairement des exercices de simple application, concernant en fait les problèmes de stabilité du carbocation intermédiaire. Les concours d'entrée aux grandes écoles ainsi que ceux du Capes et de l'agrégation pourraient autoriser des sujets de synthèse. L'examen (peut-être non exhaustif) des sujets de chimie présentés aux concours des grandes écoles depuis 1975 nous a permis de relever 24 questions sur le sujet, limitées à l'addition des halogénures d'hydrogène à l'exclusion des autres réactifs habituels :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{X}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , etc. Elles reviennent toutes à prévoir le produit obtenu par addition d'un HX sur un composé porteur d'une double liaison en se basant unique-

ment sur des considérations structurales, en dehors de toute description expérimentale hormis la présence ou non de peroxydes. Les substrats concernés sont : le propène (8 fois), le *n*-butène (2 fois) ou *n*-pentène (2 fois), divers alcènes substitués de façon dissymétrique afin de faire apparaître un nombre d'atomes d'hydrogène différent sur chaque carbone (5 fois), un effet Kharasch concernant HCl et le propène, 2 exemples de doubles liaisons conjuguées (1-phényl-propène + HI et  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + \text{HBr}$ ), un exemple dans lequel le substrat comporte le même nombre d'atomes d'hydrogène sur les 2 carbones ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ) et 2 autres comportant dans la même molécule une fonction alcool et une double liaison ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  pour lequel le contexte indique manifestement que HBr ne « doit » réagir que sur l'alcool primaire en ignorant la double liaison,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  pour lequel HBr en présence de peroxydes ne « doit » réagir que sur la double liaison à l'exclusion de l'alcool tertiaire. Dans la plupart des cas, on peut supposer qu'il s'agit de situations non réelles, fictives, inventées pour vérifier un savoir bien précis, conforme au savoir enseigné. Il semble clair que l'évaluateur veut vérifier l'apprentissage de la régiosélectivité et sa justification classique par étude de la stabilité du carbocation : c'est sans doute là le véritable enjeu de cet enseignement.

Dans dix-neuf cas sur vingt-quatre, ce sont des exercices simples, dans 5 autres ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), les problèmes sont plus délicats et nécessitent une réflexion à plusieurs variables, soit parce que l'étude de la stabilité du carbocation résulte de l'analyse de plusieurs critères, soit parce que les molécules peuvent présenter plusieurs sites d'interaction avec HX. Les questions concernant la stéréosélectivité ne sont posées que deux fois et les réponses considérées comme justes (non-stéréosélectivité) sont manifestement celles qui semblent inexacts au regard du savoir savant, qui perd donc ici son statut de savoir de référence : l'application du modèle prime sur le savoir scientifique.

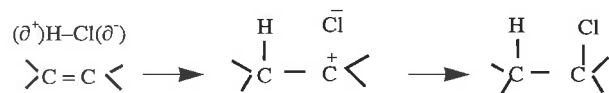
La consultation des sujets de Capes et d'agrégation, montre que ce sujet y est rarement abordé (trois fois au cours de ces quinze dernières années) et, au cas échéant, au même niveau qu'à bac + 2 : il est donc considéré comme un sujet de premier cycle.

### Les caractéristiques de la transposition didactique

La comparaison du savoir enseigné avec le savoir savant permet d'identifier les modifications apportées à ce dernier pour le transformer en objet d'enseignement. La transposition didactique [59] s'accompagne nécessairement d'une transformation des faits : il est impossible de résumer en quelques lignes (et en une ou deux heures) les quelques cents publications qui peuvent faire autorité en la matière, même si nombre d'entre elles sont considérées comme obsolètes. A l'évidence, elle implique une forte simplification conceptuelle au point de faire abstraction de la majorité des problèmes étudiés par les chercheurs, notamment les problèmes de stéréosélectivité, les études cinétiques, les effets de solvants, les mécanismes moléculaires, les complexations mises en jeu, etc., qui sont à la base de l'élaboration des

mécanismes proposés. Elle débouche de ce fait sur des affirmations dogmatiques, incomplètes et quelquefois inexacts : le savoir qui s'enseigne est incontestablement très différent de celui qui se fait.

Cette simplification s'accompagne inévitablement d'une perte de scientificité, puisqu'elle revient à cacher que des problèmes restent pour l'instant non résolus ou insuffisamment clairs. Elle induit ce que les didacticiens appellent un « glissement métacognitif » [61] consistant, dans ce cas, à confondre la réalité avec une justification modélisatrice proposée initialement par Ingold [1] dans un article intitulé « *Principles of an electronic theory of organic reactions* » qui disait simplement : « *The hydrogen halides are classified as electrophilic, the proton being the reactive center, e.g.  $(\delta^+)H \rightarrow Cl(\delta^-)$ . Their addition to olefins, like the additions of halogens themselves, are considered to be initiated by the binding of the positive atom* ».



Par la suite, la mise en texte du savoir à enseigner a consisté à énoncer des règles [63] pour identifier le carbocation le plus stable. Cette façon de procéder permet de généraliser à toutes conditions réactionnelles et à tout produit porteur d'une double liaison, les observations réalisées dans des conditions bien particulières et parfois très « pointues » de température, catalyseurs, solvants, pression etc. sur des produits bien particuliers, choisis en fonction de critères qui échappent à l'enseignement, tels que leur accessibilité ou la facilité d'analyse des produits obtenus (par exemple tous les produits ne se prêtent pas à l'identification d'une *trans* ou d'une *syn* addition : les raisons pour lesquelles un chercheur a choisi un problème, un substrat, des conditions réactionnelles précises ne sont pas souvent transférables à l'enseignement). Or, les résultats dépendent de très faibles variations de ces conditions. Ce dérapage conduit à une sorte de fiction didactique tendant à considérer comme identiques des phénomènes très différents. L'exemple de l'addition *anti*-Markovnikov sur le 1,1,1-trifluoropropène en est une bonne illustration : le carbocation envisagé n'est manifestement pas un intermédiaire raisonnable et les conditions réactionnelles, oubliées au cours de la transposition, ont même servi de base à la critique du mécanisme proposé et de point de départ à la recherche d'une autre explication qui aboutira vingt ans plus tard et qui reste pour l'instant la dernière référence scientifique. L'addition de HBr sur le styrène [27] est un autre bon exemple de l'importance des conditions réactionnelles (*vide supra*). En milieu polaire, cette réaction met en jeu des interactions très différentes de celles de l'addition de HBr sur un acide (ou une amine) éthylénique et, bien que donnant la même orientation, il est certain qu'elle procède de façon distincte de celle du méthanol ou d'un thiol en milieu apolaire. Ignorant les résultats en désaccord avec le modèle sélectionné, le savoir enseigné présente ces faits de façon syncrétique au sens de fusion de plusieurs doctrines apparemment inconciliables (alors que le savoir savant est syncrétique au sens de ce qui est imaginé ou perçu globalement à partir de quelques exemples clairs et précis) [64].

Les raisons de cette situation, également observée dans d'autres disciplines [60] sont certainement nombreuses. Le passage d'une problématique de recherche (a-didactique) à une problématique d'enseignement (didactique, c'est-à-dire avec intention d'enseigner) nécessite incontestablement une autre présentation des faits, une autre logique, tenant compte de nombreuses contraintes : temps, volume, possibilité d'évaluation significative des changements survenus chez les étudiants, progression pédagogique intégrant leur capacité à utiliser l'argumentaire scientifique. Ces contraintes aboutissent nécessairement à un cloisonnement des savoirs : les mécanismes sont étudiés en chimie organique, les équilibres en thermodynamique, la cinétique dans un autre chapitre, un autre module, peut-être une autre année. L'enseignement des additions électrophiles s'inscrit, lui, dans le cadre de l'étude des mécanismes en chimie organique et, de ce fait, les arguments utilisés résultent de la seule analyse structurale du problème : la possible interaction double liaison C=C → HX s'étudie sur un alcène simple et est facilement formalisée par le classique jeu de flèches baptisé « mécanisme » qui désigne bien « l'objet d'enseignement » sur lequel l'enseignant veut attirer l'attention de l'étudiant et constitue une image mentale prégnante.

La désyncrétisation du savoir [59, p. 195], c'est-à-dire la séparation du concept à enseigner, des conditions qui lui ont donné naissance pour l'enseigner dans un champ conceptuel limité est une nécessité. Elle aboutit à la décontextualisation et au cloisonnement qui sont donc des contraintes didactiques incontournables. Le paradoxe est que, plus le message est isolé de son contexte, déshabillé, débarrassé de sa gangue conceptuelle, afin de le faire apparaître plus pur et plus clair, convaincant, logique et facilement mémorisable, plus il risque d'induire - en oubliant les conditions expérimentales par exemple - le glissement métacognitif, pouvant conduire de façon apparemment logique à des conclusions incorrectes.

Dans cet exemple, l'enseignement désigne efficacement l'objet de savoir à acquérir (addition électrophile), mais induit des inexactitudes en laissant penser, par exemple, que la règle du carbocation s'applique dans tout milieu, que la réaction est nécessairement non stéréospécifique et que la cinétique doit être d'ordre 2. N'indiquant pas les limites du domaine d'utilisation du concept ni même leur existence, il s'avère incapable de montrer les raisonnements typiques du monde savant qui, à l'inverse du monde enseignant, part d'observations expérimentales et tente de les interpréter en faisant la synthèse de toutes les données. Le cloisonnement de l'enseignement porte manifestement une forte responsabilité dans cet état de choses, le décroisement étant habituellement (et sans doute abusivement) laissé à la charge de l'étudiant. L'actuelle tendance à la « modularisation » de l'enseignement est sans doute un facteur aggravant, en chimie organique, science carrefour, plus peut-être que dans d'autres domaines.

Le risque est donc grand de donner une fausse idée de la science : l'étudiant est en effet conduit à penser qu'elle a réponse à tout de façon simple, qu'il ne subsiste aucun problème et qu'une simple relation monocausale permet une prédictibilité parfaite : la route est parfaitement lisse et droite, la

visibilité excellente. De ce fait, le processus même du raisonnement demandé à l'étudiant est totalement différent de celui du raisonnement du scientifique. Celui de l'étudiant repose sur un modèle théorique simple, linéaire et monocausal (habituellement les substrats proposés ne présentent qu'un site réactif et au cas échéant, le modèle proposé apprend à ne pas considérer les autres) ; il aboutit à une certitude. Celui du scientifique est complexe, polycasual, nécessite l'intégration d'informations provenant de divers champs scientifiques et aboutit à une proposition d'une hypothèse dont il sait que le sort habituel est la falsification. Il doit choisir un problème à résoudre (par ex. régiosélectivité ou stéréospécificité), les conditions opératoires, les substrats susceptibles de permettre une réponse à la question, il doit analyser les aspects structuraux, cinétiques, thermodynamiques, spectrographiques du problème (qui peuvent d'ailleurs apporter des informations apparemment contradictoires) :

Choix du problème → Analyse des conditions permettant une réponse éventuelle → Résultats → Analyse des résultats → Conclusions

L'écart entre les deux processus conduit à se poser la question de la pertinence de l'enseignement du concept et celle de ses objectifs. Jusqu'à quel point l'enseignement peut-il être en désaccord avec le savoir savant ? Quelle est la question centrale que l'on veut aborder par cet enseignement ? Modifie-t-il réellement les savoirs des étudiants et leur façon d'apprendre ? Peut-on concevoir un autre discours autorisant, dans le respect des contraintes habituelles de l'enseignement, un message plus proche du savoir académique et plus fidèle au raisonnements des experts ?

## Le savoir enseignable

Il est possible d'extraire du champ de connaissance considéré quelques concepts émergeant de façon suffisamment nette pour constituer un « **savoir enseignable** », c'est-à-dire explicable avec méthode, autorisant l'apprentissage de faits et de raisonnements caractéristiques de la discipline, dans le respect des connaissances fournies par le savoir de référence. Il doit en outre, nous semble-t-il, être compatible avec une évaluation objective permettant d'apprécier les changements provoqués chez l'étudiant, c'est-à-dire l'évolution de ses savoirs et de ses capacités.

En l'occurrence, il est possible de proposer (à titre d'exemple et de façon non exhaustive) la prise en compte des observables et les raisonnements sur lesquels s'appuient habituellement les chimistes.

## Les observables

- Dans la très grande majorité des cas (sauf en phase gazeuse à haute température), nous avons vu que les réactions sont d'ordre élevé (souvent 2 ou 3) par rapport à HX.

- Les réactions montrent un effet de milieu très important allant jusqu'à un changement d'orientation dans les hydrocarbures par rapport aux solvants polaires.

- Les énergies d'activations sont élevées en phase gazeuse haute température et en milieu liquide polaire, et faibles, voire négatives, en phase gazeuse basse température, en milieu apolaire et en phase solide.

– Les réactions sont habituellement stéréosélectives, quelquefois stéréospécifiques, mais de façon imprévisible.

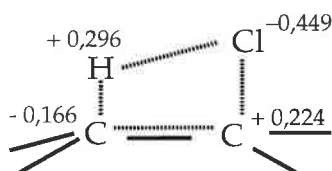
– En milieu polaire, les réactions sur les alcènes suivent la règle de Markovnikov, mais en milieu peu ou pas polaire, il est possible de modifier leur régiosélectivité.

### Les raisonnements typiques résultants

Il apparaît manifestement nécessaire de distinguer plusieurs conditions réactionnelles :

#### En phase gazeuse

– A haute température : la réaction d'addition, considérée comme la réaction inverse de la réaction d'élimination, a été étudiée par Benson [43] entre 1960 et 70. Elle est d'ordre 2, l'énergie d'activation est très élevée et par conséquent la vitesse très faible à basse température et la réaction très déplacée vers l'élimination à haute température. Un intermédiaire asymétrique à 4 centres semble accepté [53].



– A basse température : [47] et autant que possible sous fortes pressions, la réaction est moléculaire et intervient entre un dimère de l'acide et une molécule d'alcène : la réaction est rapide, l'énergie d'activation faible, l'ordre par rapport à HCl égal à 2 permet de supposer un dimère de l'acide, ce qui est cohérent avec les données cinétiques et l'influence de la pression.

#### En solution

– Dans les solvants polaires, la réaction se caractérise par des fortes énergies d'activations, une stéréosélectivité réelle mais imprévisible. Elle suit la règle de Markovnikov. Les résultats sont en accord avec la formation d'un ion complexe de molécularité variable. De tels complexes ne sont évidemment pas justifiables dans les solvants apolaires.

– Dans les solvants apolaires, elle présente à peu près les mêmes caractéristiques qu'en phase gazeuse à basse température : énergies d'activations faibles ou négatives, vitesse surprenante, en accord avec la formation de complexes moléculaires, dont la nature, fonction du caractère donneur du solvant, de la concentration et de la température, détermine l'orientation de la réaction.

#### En phase solide

– En phase solide et à basse température, une seule publication nous est facilement accessible (les autres sont en russe dans des revues russes) qui montre que la réaction est possible et interprétable par les mêmes arguments que dans les solvants apolaires à basse température.

Les « objets de savoir » concernant les résultats eux mêmes sont en nombre limité : la réaction d'un halogénure d'hydrogène sur un composé comportant une double liaison est une réaction d'addition, elle est régiosélective, elle est

stéréospécifique ou stéréosélective. La bonne compréhension de ces résultats, par contre, fait appel à toute une panoplie de concepts qu'il faut aller puiser dans des domaines variés : propriétés moléculaires, influence du solvant, complexations, cinétique chimique, thermodynamique etc. ce qui peut autoriser le décloisonnement des savoirs.

### Tentative de transposition alternative

On peut faire l'hypothèse que certains des faits évoqués ci-dessus sont réellement enseignables moyennant une transposition adaptée à des finalités précises et comportant des enjeux didactiques déclarés. Nous avons mis en place les conditions d'une recherche - action conduite simultanément à Grenoble par le professeur M. Barelle dans un module de licence, et à l'université Caddi Ayyad de Marrakech, par les professeurs M.A. Chlyeh et A. Alagui en première année de deug chimie-biologie (équivalent deug B). Nous les remercions de leur aimable contribution. Les enjeux retenus sont les suivants :

– Respecter une meilleure vigilance épistémologique : depuis 1960 des faits nouveaux et importants sont apparus notamment l'effet de solvant et les additions moléculaires dans les hydrocarbures. Ils permettent d'exploiter les conséquences des observations cinétiques : énergies d'activation, ordre élevé par rapport à l'halogénure d'hydrogène, mécanisme moléculaire. Leur transfert dans le savoir enseigné semble nécessaire.

– Amener les étudiants à comprendre les problèmes actuellement étudiés dans le domaine. Le titre même de la référence [3] : « Stepwise electrophilic addition. Some novel synthetic ramifications of an old concept » montre bien que le sujet a une actualité et un avenir.

– Contribuer à la formation à la démarche scientifique des étudiants par le décloisonnement des savoirs et la préconisation d'une attitude de résolution de problèmes.

L'identification de ces enjeux définit la nature de cet enseignement qui insistera sur les faits suivants : la réaction d'un halogénure d'hydrogène sur un composé éthylénique est une réaction d'addition dont les caractéristiques peuvent être très différentes selon le milieu : dans un solvant polaire et ionisant tel que l'acide acétique, les observations sont en accord avec un intermédiaire de type carbocation complexé et dans un solvant apolaire tel que le pentane (ou à l'état gazeux et à basse température) ; elles suggèrent un mécanisme moléculaire (moins « onéreux » dans ces conditions) entre espèces complexées. Dans le cas de substrats poly-fonctionnels, il est nécessaire de considérer toutes les espèces présentes à la suite des différents équilibres qui peuvent s'établir. Bien évidemment « l'apprent didactique » définitif, fruit de leur créativité, appartient aux professeurs eux mêmes, seuls responsables devant leurs étudiants. La démarche rencontre de nombreux obstacles, notamment la représentation des intermédiaires (le carbocationoïde et les complexes moléculaires), l'analyse des espèces présentes dans le milieu et surtout l'évaluation future des étudiants dans des concours externes (le capes par exemple) où les questions seront, très logiquement, posées dans le registre classique, et nécessairement différentes. Les problèmes d'évaluation, impliquant le respect du contrat didactique,



peuvent constituer un frein à la novation pédagogique. Que le lecteur ne se trompe pas : l'outil ainsi expérimenté n'est pas a priori meilleur mais simplement différent de celui traditionnellement utilisé et susceptible de montrer une autre face de la chimie, par le jeu d'une transposition différente du savoir, conduisant à d'autres savoirs acquis et capacités, évalués autrement. Nous publierons plus tard les conclusions auxquelles cette expérience nous aura conduit et qui nous permettront peut-être de préciser les caractéristiques de « l'enseignant ».

Il est clair notamment que cette approche ne peut concerner, pour l'instant, les classes préparatoires aux grandes écoles, pour lesquelles le savoir à enseigner est bien décrit, ce qui fige également la nature de l'évaluation.

## Conclusion

Ce travail a été réalisé dans le but de tenter une analyse didactique des phénomènes mis en jeu au cours du transfert de l'information scientifique de la sphère savante à la sphère pédagogique, y compris celle de l'étude du savoir acquis par l'étudiant sur lequel nous reviendrons par ailleurs. Elle nous a permis de faire le point sur le savoir de référence qui présente des caractéristiques très différentes du savoir savant dans d'autres domaines (la physique ou les mathématiques, par exemple). Il s'agit d'une somme d'observations particulières, discontinues, ne permettant pas l'élaboration d'une théorie simple, mais laissant transparaître confusément suffisamment de points de clarté pour constater que le modèle actuellement enseigné ne correspond pas aux connaissances accumulées : pour l'instant, la science ne peut tout expliquer des phénomènes observés, mais elle peut dire que ce qui est enseigné ne traduit pas correctement ses observations. Nous avons essayé d'identifier les transformations impliquées par ce transfert et dégagé du savoir savant quelques informations qui nous apparaissent enseignables et que nous allons tester dans une recherche - action actuellement en cours et mettant en jeu une approche différente.

« Sciences physiques telles qu'on les enseigne... et telles qu'elles se font : un divorce nécessaire ? » tel était le titre d'un article de B. Wolff [61]. Notre étude de cas montre à l'évidence qu'en ce qui concerne ce chapitre de la chimie organique, la réponse est affirmative. Manifestement une grande partie du savoir savant ne nous semble pas se prêter à l'enseignement. Pour autant, la nécessaire transposition didactique doit, à notre avis, sauvegarder, sous peine d'apparaître archaïque, la référence aux idées actuellement débattues par les spécialistes, peut-être parce que le pouvoir formateur du discours doit plus aux raisonnements typiques des chimistes qu'à la connaissance des résultats eux mêmes, trop dépendants des conditions réactionnelles.

Une réflexion sur le processus transpositif permettant l'utilisation des savoirs à des fins de formation, nous semble donc nécessaire et peut donner lieu à de nombreuses études dans le domaine de la chimie organique. Ce processus implique non seulement une simplification des faits, mais encore une sélection des résultats à la fois probants et exploitables au niveau considéré, une présentation adaptée aux objectifs et enjeux alloués à l'enseignement et à la façon

dont l'évaluation est envisagée. Dans le travail en cours, nous privilégions l'hypothèse (pouvant constituer un obstacle pédagogique) que le plus important n'est pas de savoir quel produit on va obtenir, mais de comprendre pourquoi on l'a obtenu dans telles conditions : en chimie organique, le modèle a souvent un caractère plus explicatif que prédictif. Nous pensons également qu'il est nécessaire de favoriser le décloisonnement des savoirs : les mécanismes réactionnels sont déduits de raisonnements complexes nécessitant des informations provenant de plusieurs champs disciplinaires et ce fait même doit transparaître dans la formation du scientifique. La difficulté trouve son origine dans la double nécessité de désynchronisation du savoir permettant d'isoler un concept pour l'exposer clairement et de sa réinsertion dans un réseau de problématiques : la résolution d'un problème de chimie organique fait souvent appel à des informations d'origines variées dont il faut faire la synthèse. La transposition doit en outre insister sur les problèmes de langage qui semblent à l'origine de quelques difficultés et mauvaises compréhensions. L'étude du « savoir acquis » par les étudiants, montre en effet qu'ils accentuent encore la sursimplification qui leur est proposée et que des réponses « apparemment justes » peuvent résulter de raisonnements faux au regard du savoir enseigné lui-même.

*Nous remercions vivement le professeur M.A. Chlyeh de la lecture de ce manuscrit et des pertinentes observations qui ont contribué à l'enrichir.*

## Références

- [1] R. Robinson, *Outline of an electrochemical (electronic) theory of the course of organic reactions*, The Institute of Chemistry of Great Britain and Ireland, **1932**; C. K. Ingold, *Chem. Rev.*, **1934**, *15*, p. 225.
- [2] F. R. Mayo, C. Walling, *Chem. Rev.*, **1940**, *27*, p. 351.
- [3] Cité par W. A. Smit, R. Caple, I.P. Smolia kova, *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, p. 2359.
- [4] R. Le Goaller, A. N. Loumamou, *Bull. Un. phys.*, **1996**, *90*, 785, p.27.
- [5] A. L. Henne, S. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, p. 3369.
- [6] P. C. Myrhe, G. D. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, p. 7596.
- [7] V. Markovnikov : *Ann. Der Chem.*, **1870**, *153*, p. 228.
- [8] L. Henry, *C.R.Acad. Sc.*, **1874**, *79*, p. 1203 ; **1875**, *82*, p. 1266 et 1390 ; **1902**, *134*, p. 1070.
- [9] J. R. Shelton, L. H. Lee : *J. Org. Chem.*, **1958**, *23*, p. 1876 et **1959**, *24*, p. 1271.
- [10] E. Reboul, *C.R. Acad. Sc.*, **1872**, *74*, p. 614 et **1873**, *76*, p.1270.
- [11] V. Markovnikov, *C.R. Acad. Sc.*, **1875**, *81*, p. 668 et 728.
- [12] S. H. Bayles, S. H. Nickelson, *J. Chem. Soc.*, **1922**, *121*, p. 2137.
- [13] J. Smidt, *Liebigs Annalen*, **1891**, *267*, p. 300.
- [14] Wiscilenius et Talbot, *Annalen*, **1900**, *313*, p. 231.
- [15] W. G. Young, R. T.Dillon, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, *51*, p. 2528.
- [16] O. Maas, C. H. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **1924**, *46*, p. 2664 ; O. Maas, C. Sivert, *J. Am. Chem.*, **1925**, *47*, p. 2883 ; C.H. Holder et O. Maas, *Can. J. Research*, **1938**, *16b*, p. 453.
- [17] M. S. Kharasch, *J. Chem. Educ.*, **1931**, p. 1703.
- [18] M. S. Kharash, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, *55*, p. 2468.
- [19] Sherril, Mayer, Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, p. 928 ; Linstead, Rydon *et al*, *Nature*, **1933**, *132*, p. 643 ; *J. Chem. Soc.*, **1933**, p. 568.
- [20] D. H. Hey, W. O. Waters, *Chem. Rev.*, **1937**, *21*, p. 169.
- [21] F. C. Whitmore, F. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **1933**, *55*, p. 5020 ; G. C. Ecke, N. C. Cook, F. C. Whitmore, *ibid* **1950**, *72*,

- p. 1511.
- [22] S. F. O'Connor, L. H. Baldinger, R. R. Vogt, G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, *61*, p. 1454 ; G. F. Hennion, C. F. Irwin, *ibid*, **1941**, *63*, p. 860.
- [23] G. B. Kistiakovski, G. H. Stauffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, *59*, p. 165.
- [24] F. R. Mayo, J. J. Katz, *ibid*, **1947**, *69*, p. 1339.
- [25] F. R. Mayo, M. G. Savoy, *ibid*, **1947**, *69*, p. 1348.
- [26] C. Walling, M. S. Kharasch, F. R. Mayo, *ibid*, **1939**, *61*, p. 1711.
- [27] C. Walling, M. S. Kharasch, F. R. Mayo, *ibid*, **1939**, *61*, p. 2693.
- [28] Van Coillie, *BSC Belge*, **1933**, *42*, p. 419 ; J. H. Mac Gregor, C. Pugh, *J. Chem. Soc.*, **1945**, p. 535 ; R. Stewart, R. M. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *69*, p. 713 ; C. L. Stevens, *ibid*, **1948**, *70*, p. 165 ; H. J. Lucas, A. N. Prater, *ibid*, **1937**, *59*, p. 1682 ; M. L. Sherril, E. S. Matlack, *ibid*, **1937**, *59*, p. 2134.
- [29] R. H. Hall, R. G. Pyke, G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, p. 1488.
- [30] P. C. Myhre, G. D., Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, p. 7595.
- [31] H. Bodot, J. Julien, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1962**, p. 1488.
- [32] W. R. VAughan, R. L. Craven, R. Q. Little Jr, A. C. Schoenthaler, *ibid*, **1955**, *77*, p. 1694 ; W. R. Vaughan, R. Caple, *ibid*, **1964**, *86*, p. 4928.
- [33] C. K. Dien, R. E. Lutz, *ibid*, **1956**, *78*, p. 1987 ; A. I. Kosack, H. M. Leyland, *J. Org. Chem.*, **1956**, *21*, p. 733 ; C. Armstong, J. A. Blair, J. Homer, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1969**, p. 1030.
- [34] G. S. Hammond, T. D. Nevitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, p. 4121 ; G. S. Hammond, C. H. Collins, *ibid*, **1960**, *82*, p. 4323.
- [35] M. J. S. Dewar, R. C. Fahey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, p. 2245 et 2248.
- [36] M. J. S. Dewar, R. C. Fahey, *Ang. Chem. int. ed.*, **1964**, *3* (4), p. 245.
- [37] R. C. Fahey, M. W. Monahan, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1967**, p. 936.
- [38] R. C. Fahey, C. A. McPherson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, p. 3865.
- [39] R. C. Fahey, M. W. Monahan, C. A. McPherson, *ibid*, **1970**, *92*, p. 2810 ; R. C. Fahey, M. W. Monahan, *J. Am. Chem. Soc.* ; **1970**, *92*, p. 2816.
- [40] R. C. Fahey, C. Allen McPherson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, p. 2445.
- [41] Y. Pocker, K. D. Stevens, *ibid*, **1969**, *91*, p. 4205, et réf. cit.
- [42] T. G. Traylor, *Acc. Chem. Res.*, **1969**, *2*, p. 152.
- [43] S. W. Benson, A. N. Bose, *J. Chem. phys.*, **1963**, *39*, p. 3463 ; **1962**, *37*, p. 1081 et 2935.
- [44] J. N. Marx, *Tett. Letters*, **1971**, p. 4957 et **1970**, p. 3517.
- [45] A. Maccol, *Chem. Rev.*, **1969**, *69*, p. 33 ; E. O'Neal, S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, p. 2903 ; W. Egger, S.W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, p. 1933.
- [46] P. J. Gorton, R. Walsch, *J. C. S. Chem. Soc.*, **1972**, p. 782.
- [47] M. J. Haugh, D. R. Dalton, *Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, p. 5674.
- [48] D. L. King, D. A. Dixon, D. A. Herschbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, p. 3328.
- [49] G. B. Sergéev, N. F. Stepanov, I. A. Leeson, V. V. Smirnov, V. I. Pupyshev, L. A. Tyurina, M.N. Mashyanov, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, n°16, p. 2589.
- [50] G. B. Sergéev, V. V. Smirnov, T. N. Rostovshchikova, *Russ. Chem. Rev.*, **1983**, *52* (3), p. 259.
- [51] G. B. Sergéev, V. V. Smirnov, T. N. Rostovshchikova, N. V. Komissarova, Ye. V. Indoleva, *Tetrahedron*, **1987**, *43*, n° 24, p. 5853.
- [52] A. Sherman, O. Quimby, R. O. Sutherland, *J. Chem. Phys.*, **1936**, *4*, p. 732.
- [53] S. W. Benson, G. R. Haugen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, p. 4036 ; V. I. Faustov, S. S. Yufit, *Izv. Akad. Nauk. SSSR ser. khim*, **1979**, p. 2367.
- [54] H. J. Lucas, H. W. Moyse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, *47*, p. 1459.
- [55] M. L. Sherril et al., *J. Am. Chem. soc.*, **1929**, *51*, p. 3023 et 3034.
- [56] C. K. Ingold, Structure and mechanism in organic chemistry Cornell Univ, *Ithaca NY*, **1953**, p. 649.
- [57] A Loumouamou, DEA de didactique des disciplines scientifiques, Grenoble, **1994**.
- [58] Y. Chevallard, *La transposition didactique - La pensée sauvage*, Grenoble, - 2<sup>e</sup> éd., **1991**, p. 39.
- [59] S. Johsua, J. J. Dupin, *Introduction à la didactique des sciences*, PUF, **1989**.
- [60] E. Chatel, *Revue Française de Pédagogie*, **1995**, n°112, p. 9.
- [61] B. Wolff, *Bull. Un. Phys.*, **1991**, *85* (732), p. 425.
- [62] G. Brousseau, *Recherches en didactique des mathématiques*, **1986**, vol 7, n°2, p. 43.
- [63] N. Isenberg, M. Grđnic, *J. Educ. Chem.*, **1969**, *46* (9), p. 601.
- [64] *Grand Larousse de la langue française* (6 volumes), éd **1971**.

# CLABO CONSEIL



**Laboratoire de Bactériologie Agro-Alimentaire et de Biochimie**

**Tél. : 03 28 42 94 94 MERVILLE 59660**

# Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

## Chapitre 8 : Colorants et arômes (1<sup>re</sup> partie)

### Les colorants pour textiles - le jaune Soudan (protocole et manipulation)

#### I - Documentation

- I.1 - Référence : Lyon, 1989  
 I.2 - Index thématique : amines aromatiques, sels de diazonium, diazotation, composés azoïques  
 I.3 - Utilisation : classes de Première scientifique, classes terminales littéraires et économiques  
 I.4 - Prolongements : voir « *Chimie des odeurs et des couleurs* » (ENS Cachan)  
 I.5 - Données :  
 Aniline  
 masse molaire : 93,13 g.mol<sup>-1</sup>  
 température de fusion : - 6 à - 5 °C  
 température d'ébullition : 70-71 °C  
 (sous p = 10 mmHg)  
 β-Naphtol (naphtalén-2-ol)  
 masse molaire : 144,18 g.mol<sup>-1</sup>  
 température de fusion : 121-122 °C  
 Jaune de Martius (Colour Index n° 10 135)  
 masse molaire : 234,17 g.mol<sup>-1</sup>  
 température de fusion : 130-133 °C  
 Jaune Soudan (Colour Index n° 12 055)  
 masse molaire : 248,29 g.mol<sup>-1</sup>  
 température de fusion : 131-133 °C

#### II - Généralités sur les colorants

Pendant longtemps, l'Homme n'a disposé que de produits naturels pouvant servir de colorants. On reconnaît William Perkin comme le fondateur de l'industrie des matières colorantes de synthèse. En effet, en 1855, il obtint un colorant mauve à partir de l'aniline extraite des goudrons de houille. Dès 1875, on découvrit les possibilités considérables de la chimie du naphtalène. Des efforts furent dirigés vers l'amélioration de la solidité des colorants au lavage et à la lumière, pour satisfaire à la demande des teinturiers.

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

#### II.1 - Méthodes d'application des colorants sur les tissus

Tous les procédés de teinture doivent conduire à une coloration de la fibre non seulement en surface, mais également en profondeur et doivent maintenir cette couleur en dépit des nettoyages et lavages. Il en résulte que les colorants hydrosolubles, appliqués directement sur les fibres moyennement ou non polaires, résistent mal aux lavages.

##### II.1.1 - A partir de l'exemple des savons et des détergents, expliquer ce qu'est un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe en chimie organique.

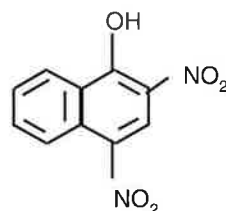
*R* : Les molécules des savons et des détergents sont constituées de groupes hydrocarbonés (groupes alkyles) hydrophobes (n'aimant pas l'eau) et de groupes polaires (groupes carboxylates, sulfates ou sulfonates) hydrophiles (aimant l'eau). Les parties non polaires de telles molécules s'orientent dans le milieu en recherchant un environnement non polaire, tandis que les parties polaires recherchent un environnement polaire. A partir d'une certaine concentration, il se forme des micelles : à l'intérieur se trouvent les groupes hydrophobes et à l'extérieur (phase aqueuse), les groupes hydrophiles.

**II.1.2 - La laine et la soie sont deux polyamides d'origine naturelle, appelées polypeptides : leur chaîne carbonée comporte des groupes acides carboxyliques et amines libres. Le jaune de Martius, fortement acide, est un colorant direct simple de la laine et de la soie.**

##### II.1.2.1 - Expliquer ce qu'est un colorant direct.

*R* : Un colorant direct s'accroche directement sur la fibre sans « mordant ».

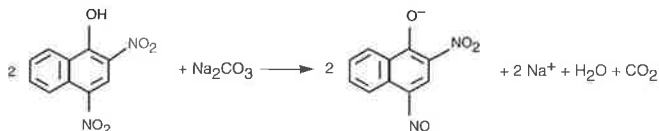
La formule du jaune de Martius est :



2,4-dinitronaphtalén-1-ol

**II.1.2.2 - Imaginer une réaction chimique simple prouvant l'acidité du Jaune de Martius.**

R : avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , il se dégage  $\text{CO}_2$

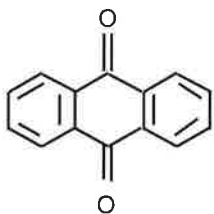


**II.1.3 - L'emploi de colorants insolubles dans l'eau, mais solubles dans les fibres, donc dispersables, est utile pour la coloration de nombreuses fibres moyennement ou peu polaires. De nombreux colorants dérivés de la 1-amino-4-hydroxyanthraquinone ont été utilisés pour la teinture de fibres textiles artificielles. La formule de la 1-amino-4-hydroxyanthraquinone est :**



En déduire la formule de l'anthraquinone.

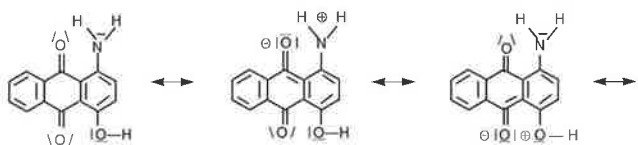
R :



**II.1.4 - La plupart des colorants possèdent un système d'électrons délocalisés, relativement court, et ne seraient que faiblement colorés en l'absence de substituants.**

La 1-amino-4-hydroxyanthraquinone répond-elle à cette description ?

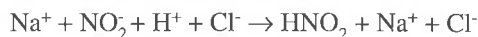
R : Oui : systèmes conjugués benzéniques + groupes  $-\text{OH}$  et  $-\text{NH}_2$  (dits groupes auxochromes) possédant des paires électroniques libres + groupes  $\text{C}=\text{O}$  attracteurs d'électrons qui constituent un groupe d'électrons délocalisés relativement court :



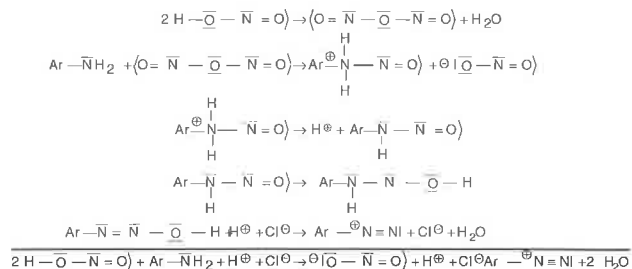
**II.1.5 - On réalise d'excellentes couleurs résistantes à la lumière et au lavage en formant directement le colorant dans la fibre du tissu, par des réactions nommées « couplage diazoïque » (copulation des sels de diazonium). Le tissu est trempé dans une solution alcaline de  $\beta$ -naphthol. Il est ensuite séché, puis un colorant rouge est formé par immersion du tissu dans une solution de chlorure de benzènediazonium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2^+ \text{Cl}^-$ .**

**II.1.5.1- Écrire les équations des réactions.**

R : Dans un premier temps, l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  est formé par action de  $\text{HCl}$  sur le nitrite de sodium :

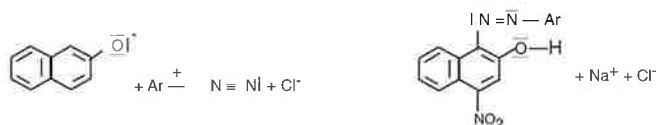


L'agent de la diazotation des amines aromatiques est le trioxyde de diazote  $\text{N}_2\text{O}_3$ , vecteur du cation nitrosyle  $\text{NO}^+$ , réactif électrophile (en milieu très fortement acide, c'est  $\text{NO}^+$  qui réagit directement avec les amines) :



Nota : pour plus de clarté dans les schémas réactionnels, les charges + ou - ont été placées dans un cercle.

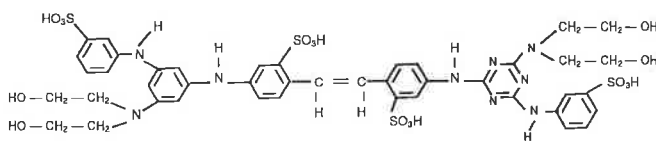
Enfin, le colorant est formé par copulation du sel de diazonium sur le  $\beta$ -naphthol en milieu basique (substitution électrophile aromatique :  $\text{OH}$  oriente en position 1).



**II.2 - Action azurante sur le linge blanc**

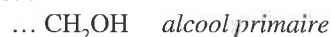
Pour que le linge ait un bel aspect, il faut qu'il diffuse également toutes les radiations lumineuses qu'il reçoit. En général, le tissu absorbe plus la lumière dans le bleu que dans les autres couleurs. La lumière renvoyée par le tissu donne une impression de blanc jaunâtre. Pour améliorer l'aspect du linge à l'issue d'une lessive, on essaie d'augmenter l'intensité de la lumière qu'il diffuse dans le bleu. On ajoute à la lessive un produit azurant qui absorbe un rayonnement ultraviolet et émet par fluorescence un rayonnement électromagnétique dans le bleu.

Formule d'un tel azurant :

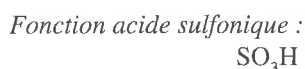
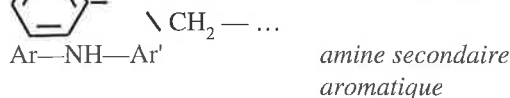
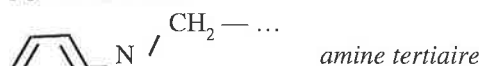


Identifiez les principales fonctions de la chimie organique que vous connaissez.

R : Fonction alcool :



Fonctions amine

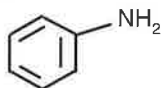


### III - Préparation du colorant « jaune Soudan »

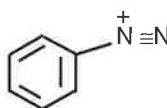
Le colorant « jaune Soudan » est un colorant azoïque, le 2-hydroxynaphtalène-1-azobenzène. Il est préparé en deux étapes : la diazotation de l'aniline sous l'action de l'acide nitreux conduisant à un sel de diazonium, puis copulation de ce sel de diazonium sur le β-naphtol (naphtalén-2-ol) en milieu basique.

#### III.1 - Réaction de diazotation de l'aniline

L'aniline, de formule :



réagit à 0 °C avec l'acide nitreux HNO<sub>2</sub> pour donner un ion nommé benzènediazonium, de formule :



La réaction de l'aniline sur l'acide nitreux est appelée diazotation de l'aniline. L'acide nitreux est obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium NaNO<sub>2</sub>.

##### III.1.1 - Préparation des réactifs

Mélanger dans un erlenmeyer de 150 cm<sup>3</sup>, 12 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 12 cm<sup>3</sup> d'eau. Ajouter 3,7 cm<sup>3</sup> d'aniline. Placer l'erlenmeyer dans la glace.

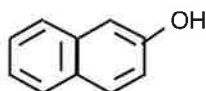
D'autre part, dissoudre 3 g de nitrite de sodium dans 15 cm<sup>3</sup> d'eau. Refroidir dans la glace.

##### III.1.2 - Réaction de diazotation

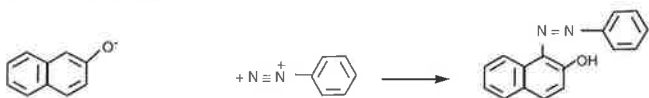
Verser lentement et en agitant la solution de nitrite de sodium dans celle d'aniline et de HCl. Maintenir dans la glace l'ensemble : la température doit rester inférieure à 5 °C.

#### III.2 - Fabrication du colorant

Le β-naphtol, de formule



est soluble dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Il va fixer l'ion diazonium préparé en III.1.2 - pour donner le colorant « jaune Soudan » (2-hydroxynaphtalène-1-azobenzène).



##### III.2.1 - Réaction de copulation du sel de diazonium

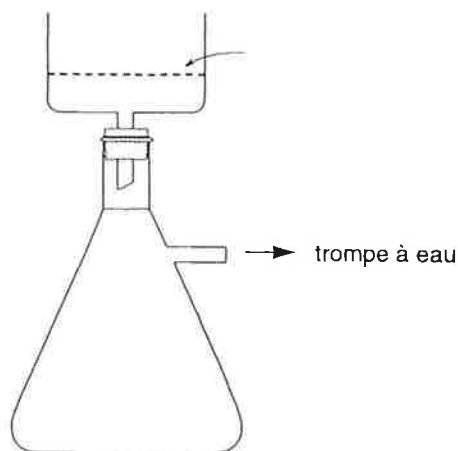
Mélanger 6 g de β-naphtol et 35 cm<sup>3</sup> de solution d'hydroxyde de sodium (préparée à 100 g.L<sup>-1</sup>) dans un bécher de 250 cm<sup>3</sup>. Le β-naphtol se dissout difficilement ; il

n'est pas nécessaire d'attendre la dissolution complète. Refroidir à 5 °C par immersion dans un bain de glace.

Agiter *vigoureusement* la solution de β-naphtol maintenue dans la glace ; ajouter la solution de sel de benzènediazonium précédente, froide, *très lentement* ; surveiller attentivement la température du milieu réactionnel qui doit rester inférieure à 5 °C. Après addition complète, laisser reposer le mélange dans le bain de glace.

##### III.2.2 - Isolement du colorant

Le colorant ayant précipité, filtrer à l'aide du dispositif ci-dessous :



Laver le solide à l'eau et rincer avec un peu d'éthanol froid. Récupérer dans un cristalliseur (ou sur un verre de montre) la plus grande partie du solide et sécher à l'étuve.

##### III.2.2.1 - Donner la masse du colorant obtenu :

R : On obtient de l'ordre de  $m = 5,6$  g

##### III.2.2.2 - Calculer la masse théorique de colorant que l'on aurait dû obtenir à partir d'une masse de β-naphtol de 6 g. En déduire le rendement de cette réaction.

R : 1 mole de β-naphtol (144,18 g) donne 1 mole de colorant (248,29 g), d'où :

$$\text{masse théorique} : \frac{248,29 \times 6}{144,19} = 10,3$$

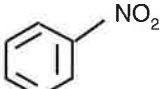
$$\text{rendement} = 100 \frac{m}{10,3} = 54 \%$$

##### III.2.2.3 - Le colorant obtenu, solide cristallisé, peut facilement être identifié. Proposer une méthode d'identification.

R : Détermination de la température de fusion. En général, cette température de fusion est peu nette. Chromatographie sur couche mince (comparaison avec un échantillon authentique).

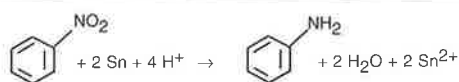
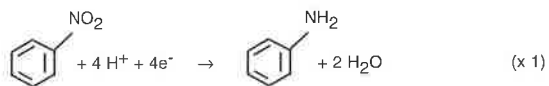
## IV - Questions supplémentaires

#### IV.1 - Comment s'appelle la réaction de transformation

du nitrobenzène  en aniline ?

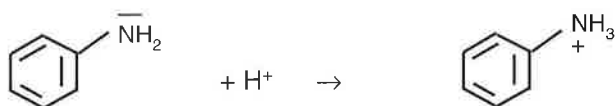
R : C'est une réduction.

**IV.2 - On réalise cette opération en présence d'étain (couple Sn<sup>2+</sup>/Sn). Ecrire les équations des réactions.**



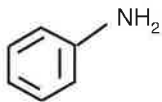
**IV.3 - Pourquoi l'aniline est-elle plus soluble en milieu acide qu'en milieu basique ?**

R : En milieu acide, il se produit une ionisation (formation de sel d'anilinium soluble)

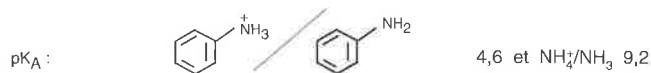


En milieu basique, l'aniline n'est pas ionisée.

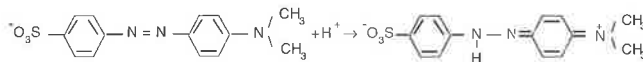
**IV.4 - Quelle est des deux bases, l'aniline et NH<sub>3</sub>, la plus forte ?**



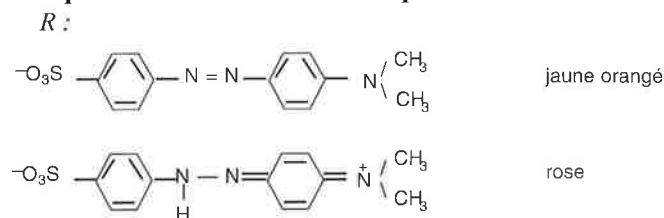
R : NH<sub>3</sub> est plus basique que l'aniline. En effet, dans cette dernière, le doublet de l'azote participe à la délocalisation avec les électrons du cycle : il est moins disponible.



**IV.5 - Selon le pH, l'hélianthine existe sous deux formes de couleurs différentes :**



Indiquer la couleur associée à chaque structure.



**IV.6 - Pour ce couple, pK<sub>A</sub> : 3,7. A quel pH y a-t-il la même quantité des deux formes colorées ?**

R : A pH = pK<sub>A</sub>

Aix-Marseille, 1990

## Centenaire de la découverte de la radioactivité naturelle

### Journée de conférences de la Société Française de Chimie

Paris, 15 mai 1997

Dans le cadre des manifestations organisées pour célébrer le centenaire de la découverte de la radioactivité par Henri Becquerel, la Société Française de Chimie organise, avec le soutien du CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique), de l'IPSN (Institut de Protection et de Sureté Nucléaire) et de la Fondation de la Maison de la Chimie, une journée de conférences destinée à souligner la place de la chimie dans le développement actuel et futur de la radioactivité et de l'énergie nucléaire.

Cette journée aura lieu le jeudi 15 mai 1997, de 9 h à 17 h, à la Maison de la Chimie (28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris).

Programme scientifique : **chimie, radioactivité, nucléaire.**

- 9 h, message de Georges Charpak, prix Nobel (coprésident du Haut Comité National pour la célébration du Centenaire, membre de l'Institut).

- 9 h 15, Michel Genêt (université Paris-Sud, Orsay) : *La découverte des rayons uraniques : un petit pas pour Henri Becquerel, un grand pas pour la science.*

- 9 h 45, Jean-Pierre Adloff (université Louis Pasteur, Strasbourg) : *Le rôle de la chimie dans l'évolution et l'émergence du nucléaire.*

- 11 h, Charles Madic (CEA-Marcoule) : *Chimie et retraitement des combustibles nucléaires usés.*

- 11 h 50, Jean-Marc Latour (CEA-Grenoble) : *Séparation actinides-lanthanides, le point de vue du métal.*

- 12 h 25, Georges Wipff (université Louis Pasteur, Strasbourg) : *Simulation sur ordinateur de la complexation et du tri de radionucléides.*

Déjeuner sur place.

- 14 h, Michel Fromont (CEA-Cadarache) : *Stratégies du chimiste dans le conditionnement des déchets nucléaires.*

- 14 h 45, Henri Métivier (IPSN, Fontenay-aux-Roses) : *Devenir des radionucléides chez l'homme et dans son environnement.*

- 16 h, Jean-Paul Schapira (Institut de Physique Nucléaire, Orsay) : *Systèmes innovants de traitement des déchets nucléaires à vie longue.*

• Renseignements : Société Française de Chimie. Tél. : 01.40.46.71.60. Fax : 01.40.46.71.61.

# Davy et Faraday : deux génies contrastés

Sir John Meurig Thomas\* FRS, professeur

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

*Proceeding with the comparison of Davy and Faraday personalities (cf. L'Actualité Chimique, 1997, nr 3), the second part is concerned with Faraday. The scientist is described as an experimental genius helped by a constructive imagination.*

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

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

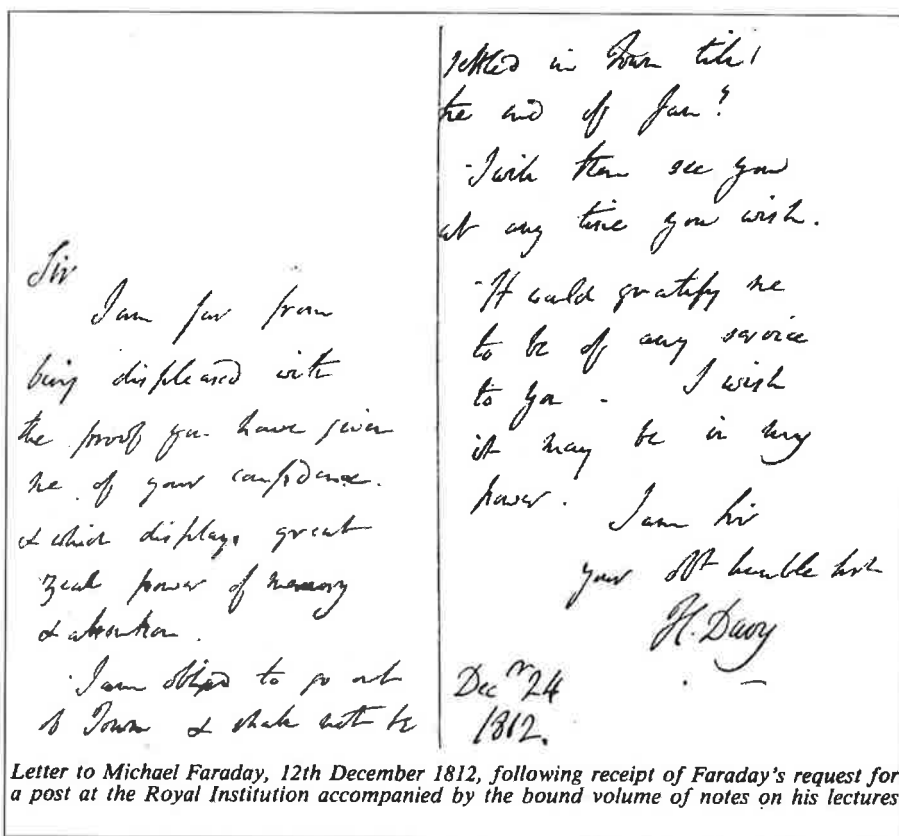
## 2<sup>e</sup> partie : Michael Faraday

Un jeune homme de 21 ans qui avait suivi ces conférences, enthousiasmé par ce que disait Davy, prit beaucoup de notes, les réécrivit de sa propre main, les relia, et les lui envoya en décembre 1812, en demandant une situation à la Royale Institution.

La figure 4 montre la lettre (du 24 décembre) de réponse de Davy à la demande de Michael Faraday (puisque c'était de lui qu'il s'agissait). Notez le « understatement » caractéristique : « je suis loin d'être fâché par la preuve que vous m'avez donnée... ».

Michael Faraday fut engagé par Davy le 1<sup>er</sup> mars 1813, comme assistant de laboratoire. En quelques jours, il s'employa à aider à la recherche ; et, après quelques semaines, Davy lui faisait assez confiance pour lui confier la préparation de composés explosifs comme le trichlorure d'azote.

Le 13 octobre, Michael Faraday accompagna Sir Humphry et Lady Davy lors de leur grand voyage en Europe, partant de Plymouth, pour aller d'abord à Paris (bien que l'Angleterre



Letter to Michael Faraday, 12th December 1812, following receipt of Faraday's request for a post at the Royal Institution accompanied by the bound volume of notes on his lectures

Figure 4 - Réponse du 24 décembre 1812 de Davy à Faraday suite à la demande de Faraday d'un poste à la Royal Institution. La demande de Faraday était accompagnée du volume relié des notes que ce dernier avait prises lors des conférences de 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 (la publication de la première partie de cette conférence est parue dans le numéro de mars 1997, p. 23-27).

soit en guerre avec la France). Ainsi, le jeune homme qui ne s'était jamais éloigné de plus de 12 miles de Londres, alla à Milan, Florence, Rome, Venise, Genève, Gênes, Montpellier, Paris, rencontrant tous les savants : Arago, Ampère, Gay-Lussac, Humboldt, Volta.

On peut penser raisonnablement qu'il recevait tous les jours, une véritable formation de Davy. Ils faisaient ensemble des expériences y compris l'isolement et l'identification de l'iode (sous le nez de Gay-Lussac). A l'Academia del Cimento à Florence, en

utilisant les télescopes, les lentilles du grand-duc de Toscane, ils brûlèrent complètement un diamant dans l'oxygène montrant ainsi que le diamant était une forme allotropique du carbone. Ils examinèrent des papyrus et des pigments à Pompéi, et à Herculaneum et dans d'autres sites archéologiques. Ils revinrent au Royaume-Uni au printemps 1815, dans les laboratoires où ils travaillaient à la Royal Institution.

### La jeunesse de Michael Faraday et son chemin vers la gloire

Faraday était autodidacte. Il avait quitté l'école à 12 ans et commencé sa carrière comme garçon de courses puis comme relieur. On ne trouve aucune équation dans ses 450 publications, parce qu'il n'avait aucune formation mathématique - à part des rudiments d'arithmétique. Mais les calculs, comme Clerk Maxwell l'a remarqué, ne sont qu'une partie des mathématiques, et d'après lui Faraday était « en réalité un mathématicien de grande qualité - chez qui les mathématiciens de l'avenir pourraient trouver des méthodes extrêmement valables ».

L'histoire de la vie et de l'œuvre de Faraday est une des plus romantiques et réussies dans les annales de la science ; et elle est inextricablement mêlée au sort de la Royal Institution, où il a travaillé pendant environ 50 ans. Toutes ses découvertes y ont été réalisées, tout d'abord sous l'égide de son brillant mentor Humphrey Davy.

Il travaillait dans le laboratoire tranquille du sous-sol (figure 5). Il concevait, dessinait et construisait souvent ses propres appareils. Il était le seul auteur de tous ses mémoires sauf deux. Ce sont des modèles de lucidité, d'autocritique et de préscience, qui peuvent servir d'exemple pour les scientifiques, les aspirants comme les confirmés. Ses épais livres de laboratoire, qui racontent ses ambitions et ses doutes, ses succès et ses échecs, rappellent au jour le jour les vicissitudes de son travail expérimental, et sont également une mine d'informations valables autant pour les scientifiques que pour les historiens.

En reprenant son poste à la Royal Institution au milieu de 1815, Faraday acquit rapidement une grande habileté

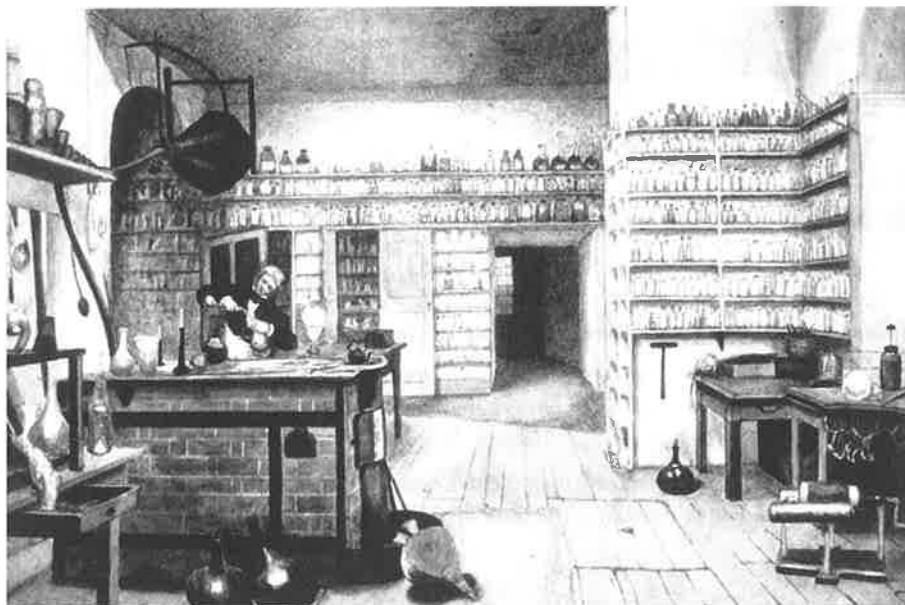


Figure 5 - La reconstruction par Harriet Moore du laboratoire de chimie de Faraday, situé au sous-sol de la Royal Institution.

comme chimiste analytique, puis comme physico-chimiste et chimiste organicien.

Les tableaux I et II donnent une idée de la vitesse extraordinaire avec laquelle il a produit une étonnante série de découvertes. Après ses travaux avec Davy sur la lampe des mineurs, la protection des bateaux contre la corrosion, et la préparation de beaucoup de produits instables et dangereux, Faraday était déjà, en 1819, le chimiste analyste le plus connu en Grande-Bretagne, très demandé comme expert ; il avait commencé avec James Stodart - un fabricant d'instruments chirurgicaux - son travail de pionnier sur la composition et la préparation des aciers alliés. En 1823, il a découvert et analysé le premier exemple d'un hydrate de gaz, que l'on nomme maintenant clathrate parce que la molécule invitée, dans ce cas le chlore, est enfermée dans une cage formée par les molécules de l'hôte, l'eau cristallisée. Faraday a aussi liquéfié le chlore, ce qui lui a valu la jalousie de Davy qui pensait que comme il avait initié le travail, il devait en avoir le mérite. Durant cette année, puis de nouveau en 1845, il réussit à liquéfier beaucoup d'autres gaz et confirma l'existence de la température critique au-dessus de laquelle quelle que soit la pression, un gaz ne peut être liquéfié.

La plus importante contribution de Faraday, en tant que chimiste organicien, a été apportée en 1825. Il avait été

intéressé par le fait que, au fond des cylindres de gaz livrés à la Royal Institution par son frère Robert - qui travaillait pour la Compagnie du Gaz de Londres -, il y avait un liquide aromatique clair, qu'on connaît maintenant sous le nom de benzène, et bientôt Faraday put le produire par une autre méthode qui faisait intervenir un traitement thermique de l'huile de poisson. L'habileté avec laquelle il caractérisa le benzène et établit sa formule a suscité l'admiration du meilleur chimiste européen de l'époque, Berzelius, à Stockholm (l'échantillon réalisé par Faraday a été récemment analysé et trouvé pur à 99,7 %). Le benzène et son parent le naphthalène, dont les premiers dérivés ont d'abord été préparés par Faraday, sont les premiers membres d'une famille qu'on appelle carbures aromatiques. Ces molécules, à part leur rôle de combustibles, sont d'importants produits de départ pour l'industrie pharmaceutique moderne, et sont la base des colorants à l'aniline qui sont responsables des merveilles de couleurs dans les matériaux modernes.

Si le prix Nobel avait existé au temps de Faraday, il en aurait mérité plusieurs, car ses découvertes englobent :

- L'induction électromagnétique, en relation avec son travail précédent sur la relation entre l'électricité et le magnétisme, qui conduisit au transformateur, à la dynamo, au moteur électrique.



**Tableau I** - Principales contributions de Faraday à la science chimique.

1816	Évolution de la lampe de sécurité des mineurs (avec Davy).
1818-24	Préparation et propriétés des aciers alliés (étude d'Indian Wootz). Métallographie.
1812-30	Chimie analytique. Détermination de la pureté et de la composition des argiles, de la chaux naturelle, de l'eau, de la poudre à canon, de la rouille, du poisson séché, de divers gaz liquides et solides
1820-26	Chimie organique, découverte du benzène, de l'isobutylène, du tétrachloroéthylène, de l'hexachlorobenzène, d'isomères des alcènes et naphthalènes, des acides $\alpha$ et $\beta$ sulfoniques, de la vulcanisation du caoutchouc. Préparations photochimiques.
1823, 1845	Liquéfaction de gaz ( $H_2O$ , S, $SO_2$ , et six autres). L'existence de la température critique est reconnue et la continuité de l'état est confirmée.
1825-31	Production améliorée des préparations de qualité optique.
1833-36	Électrochimie et propriétés électriques de la matière. Lois de l'électrolyse. Équivalence de l'électricité voltaïque, statique, thermique et animale. Premier exemple de l'action de la thermistance. Électrolytes des sels fondus, conducteurs superioniques.
1834	Catalyse hétérogène : inhibition et empoisonnement des réactions de surface. Adsorption sélective. Mouillabilité des solides.
1835	Chimie du « plasma » (décharge électrique dans les gaz).
1836	Constante diélectrique, permittivité.
1845-50	Magnétochimie et propriétés magnétiques de la matière. Magnéto-optique. Effet Faraday. Diamagnétisme. Paramagnétisme. Anisotropie.
1857	Métaux colloïdaux. Diffraction de la lumière. Systèmes colloïdaux et hydrogels.

**Tableau II** - Principales contributions aux sciences physiques.

1821	Rotations électromagnétiques.
1831	Induction électromagnétique. Vibrations acoustiques.
1832	Identité des électricités d'origine diverse.
1833	Décompositions électrolytiques.
1835	Décharge électrique sous vide (chimie et physique des plasmas).
1836	Électrostatique. Cage de Faraday.
1845	Relation entre lumière, électricité et magnétisme ; diamagnétisme ; paramagnétisme.
1846	« Réflexions sur les vibrations lumineuses ».
1849	Gravité et électricité.
1857	Temps et magnétisme.
1862	Influence d'un champ magnétique sur les spectres de raies du sodium. Lignes de force et concept d'un champ. L'énergie d'un aimant s'étend hors de son périmètre. La notion de l'interconnexion de la lumière, du magnétisme et de l'électricité.

• Les lois de l'électrolyse, que l'on peut considérer comme la plus exacte généralisation en science. Ces lois conduisent, à travers les travaux ultérieurs de Johnstone Stoney, Helmholtz, et J. J. Thompson, à la conception que la matière est de nature électrique. Elles

conduisirent aussi aux concepts d'ions, d'électrodes, et d'électrolytes - tous ces termes que Faraday a créés (avec son collaborateur de Cambridge, William Whewell).

• Les propriétés magnétiques de la matière et les fondements de la magné-

tochimie (les termes paramagnétisme et diamagnétisme sont de lui et il a été le premier à découvrir le paramagnétisme de l'oxygène).

• Le benzène et l'analyse de sa composition. On peut considérer Faraday comme le fondateur de l'industrie chimique - des colorants aux explosifs - aussi bien que de la production de l'électricité et des dépôts électrolytiques.

• L'effet Faraday - la rotation du plan de polarisation de la lumière par un champ magnétique - et les fondements de l'optique magnétique.

• La notion de champ. A la différence de ses contemporains, Faraday ne voulait pas se laisser guider seulement par la précision mathématique de la loi de Coulomb pour interpréter les forces qui interviennent entre les charges électriques. Il se demandait ce qui se passait dans l'espace intermédiaire. Cela le conduisit à découvrir l'induction, la capacité inductive, et la permittivité. Il se convainquit également que l'énergie d'un aimant s'étendait au-delà du périmètre de l'aimant lui-même.

L'intérêt que Faraday a porté toute sa vie au platine - dans les années 20, lui et Stodart avaient donné des rasoirs en acier contenant du platine à des amis, et c'était aussi le sujet d'une de ses plus fameuses conférences du vendredi soir à la Royal Institution en 1861 - l'a conduit à l'étude de la catalyse. Il a découvert que de toutes petites quantités de gaz attachées à la surface du platine pouvaient diminuer sa capacité de promouvoir les réactions chimiques. Cela le conduisit à étudier l'adsorption sélective, technique qui a été plus tard développée pour la purification du gaz.

Plus tard, en 1856, il a étudié la diffusion de la lumière visible, souvent avec des effets de couleur superbes, par des suspensions dans les liquides de métaux très difficiles comme l'or, le platine, le cuivre et l'argent. Cette étude de la matière dans cet état très divisé conduisit son collègue et admirateur John Tyndall (et plus tard Lord Rayleigh, le premier professeur de la Royal Institution qui obtint le prix Nobel) à expliquer la couleur bleue du ciel, l'opalescence de certaines solutions, et les couleurs des oiseaux et des papillons.

En 1862 (il mourut en 1867), la dernière de ses expériences pour voir si un champ magnétique pouvait modifier la qualité de la lumière orange d'une flamme de gaz contenant du sel ordinaire, ne donna rien. Pourtant son intuition était juste car, 40 ans plus tard, Pieter Zeeman et Henrik Lorenz trouvèrent l'effet qui porte maintenant leur nom et apportèrent les premières révélations de ce qui devait devenir la théorie moderne de la structure atomique. Bien qu'il ait changé le monde dans lequel il vivait, Faraday a ouvert des avenues dans un monde qu'il ne pouvait pas connaître.

Dire que Faraday était un expérimentateur génial risque de le faire apparaître seulement comme un manipulateur ; il l'était certainement, mais pour lui, l'habileté était au service de l'imagination. Son vrai génie était sa capacité de remarquer une bizarrerie, de mettre en place des expériences pour étudier sa signification et, avec une extraordinaire économie d'efforts, de découvrir si la représentation du monde physique devait être modifiée. Sans culture mathématique, son esprit travaillait avec une telle précision et une telle lucidité que Lord Kelvin et Clerk Maxwell ont trouvé dans ses résultats leur inspiration de la théorie mathématique des champs électromagnétiques, un point crucial de la physique moderne.

Ses cahiers de laboratoire illustrent comment fonctionnait sa pensée, et comment il travaillait. Le 19 mars 1849, peu de temps après qu'il eût commencé à penser qu'une relation existait entre la gravité et l'électricité, Faraday écrivait :

« *Tout ceci est un rêve. Bon, essayons de faire quelques expériences pour voir. Rien n'est trop extraordinaire pour être vrai, si c'est en accord avec les lois de la nature et, dans ce domaine, l'expérience est le meilleur test* ».

Deux ans plus tard, après beaucoup d'expériences, il terminait son long article dans les *Philosophical Transactions of the Royal Society* (1851) par ces mots :

« *Ici s'arrêtent mes efforts pour le moment. Les résultats sont négatifs ; ils ne détruisent pas mon fort sentiment de l'existence d'une relation entre la gra-*

*vitité et l'électricité, bien qu'il n'y ait pas encore de preuve qu'une telle relation existe* ».

En septembre 1845, en utilisant un verre spécial au bore qu'il avait préparé lui-même 20 ans plus tôt, il découvrait ce que l'on appelle l'effet Faraday, la rotation du plan de polarisation de la lumière par un champ magnétique. C'était le premier lien démontré entre la lumière et le magnétisme. Il écrivit à ce sujet : « *J'ai nourri depuis longtemps l'opinion, presque la conviction, commune à beaucoup d'autres amoureux de la connaissance, que les formes diverses sous lesquelles les forces de la matière se manifestent ont une origine commune ; ou, en d'autres termes, qu'elles sont reliées et interdépendantes, qu'elles sont interconvertibles pour ainsi dire les unes dans les autres, et possèdent des puissances équivalentes dans leur action* ».

### Faraday le vulgarisateur

En 1826, Faraday a commencé deux opérations d'éducation, qui ont connu un très large succès, en vue de la compréhension générale et de la vulgarisation de la science, et elles se poursuivent jusqu'à aujourd'hui : les conférences du vendredi soir pour les profanes et les conférences de Noël pour les enfants. Il a donné les conférences de Noël 19 fois. Son histoire la plus fameuse *The Chemical History of the Candle* (*l'histoire chimique d'une chandelle*) publiée pour la première fois en 1850, est devenue un classique et a été traduite dans beaucoup de langues ; il est encore à ce jour recommandé aux enfants japonais de la lire en vacances. La préface de William Crookes, d'une édition ultérieure est intéressante :

« *Depuis la torche de pin jusqu'à la chandelle de paraffine, quel intervalle ! quel contraste ! Les moyens adoptés par l'homme pour éclairer son habitation la nuit dénotent sa position dans l'échelle de la civilisation. Le bitume liquide de l'extrême orient, brûlant dans des récipients de terre cuite ; la lampe étrusque, superbe dans sa forme, mais très mal adaptée à son rôle ; la graisse de baleine, de phoque ou d'ours qui remplissait la hutte des esquimaux ou des lapons avec une mauvaise odeur*

*plutôt que de la lumière ; le grand cierge de cire sur l'autel brillant ; les rangées de lampadaires à gaz dans nos rues - tous ont leur histoire à raconter. S'ils pouvaient tous parler (et, d'une certaine manière, ils le peuvent), ils réchaufferaient nos cœurs en racontant, comment ils ont participé au confort de l'homme, à son amour du logis, du travail et de la dévotion* ».

Faraday a établi une tradition en invitant non seulement les scientifiques les plus éminents de son temps, mais aussi des poètes, des politiciens, des musiciens, des acteurs, des artistes, des hommes et des femmes de lettres, à présenter les conférences du vendredi soir. Il a réussi à faire venir, parmi d'autres, T. H. Huxley, John Dalton, Lord Kelvin, Clerk Maxwell, Hermann von Helmholtz, et John Ruskin pour présenter des conférences à la Royal Institution. Cette tradition a continué. En 1895, le directeur de l'époque, Sir James Dewar, lui-même très bon présentateur de conférences, a réussi à faire venir le célèbre acteur Sir Henry Irving pour présenter une conférence spéciale sur « Le métier d'acteur : un art », attirant un auditoire de plus de 1000 personnes. Dewar lui-même a attiré une foule extraordinaire à sa conférence sur l'hydrogène liquide en 1904 (*figure 6*). En 1909, il a fait venir George Ellery Hale du Caltech, pour présenter son travail sur les protubérances solaires : cette conférence était particulièrement appropriée puisqu'elle montrait les champs magnétiques créés par le soleil et les effets de ces champs magnétiques sur les lignes spectrales, idées qui avaient été chères à Faraday.

Le Prince Albert - le prince consort - venait souvent aux conférences du vendredi et a amené au moins une fois sa jeune famille aux conférences de Noël.

### Autres aperçus du génie de Faraday

Le billet de 20 livres actuel de la Banque d'Angleterre présente des illustrations de ce que nous a apporté Michael Faraday (*figure 7*). Sur un côté, on le voit faisant une conférence dans l'amphithéâtre de la Royal Institution. Au-dessus de sa main droite,

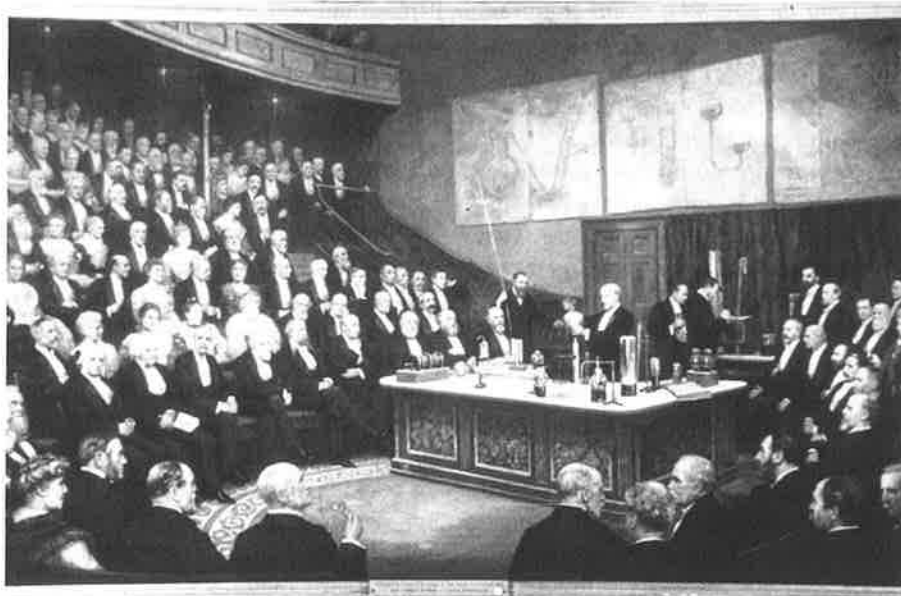


Figure 6 - L'exposé de James Dewar sur l'hydrogène liquide en 1904. Le Premier Ministre de l'époque (Balfour), deux prix Nobel (Rayleigh et Marconi) et 4 présidents de la Royal Society (dont Kelvin, Stokes et Crookes), ainsi que le médecin de la Reine, sont dans la salle.



Figure 7 - Un spécimen du billet de 20 livres de la Banque d'Angleterre sorti en 1991 pour le bicentenaire de la naissance de Faraday.

on peut voir les mots qu'il a introduits dans la langue anglaise : électrode, ion, cathode, anode, électrolyte, électrolyse, cation. On voit aussi l'équipement qu'il utilisait en 1831 pour produire la première étincelle électrique par le mouvement d'une bobine dans un champ magnétique. Cette étincelle qui a été engendrée dans l'obscurité de son laboratoire au 21, Albemarle Street, Mayfair Londres, a été le début de la grande industrie électrique.

L'image que Newton nous a donné du monde avec la combinaison de la mécanique et de la gravitation, nous permet de prédire les éclipses solaires et lunaires ; elle nous permet de

construire des ponts, de dessiner des vaisseaux spatiaux, de faire atterrir des êtres humains sur la lune, et de prévoir les marées. Elle ne nous permet pas d'arriver au téléphone, au télégraphe, à la radio, à la télévision, au disque magnétique ou compact, ou à la télécopie, qui sont tellement caractéristiques de la vie moderne. Mais l'origine de tous ces instruments remonte à Faraday et à ses expériences sur l'induction électromagnétique, la réalité des lignes de force et l'effet Faraday.

C'était sa conviction, nourrie par les expériences de ses prédécesseurs, que les curiosités de l'électricité et du magnétisme étaient en réalité reliées

bien que dissemblables ; à la fin de l'été 1831, en une dizaine de jours répartis sur environ 10 semaines, Faraday a élucidé la nature de l'induction électromagnétique.

La simple expérience que beaucoup d'entre nous ont vu au lycée, montrant la répartition de la limaille de fer à la surface d'une mince feuille de papier sous laquelle se trouve un aimant nous prouve la réalité des lignes de force et l'énergie qu'un aimant crée au-delà de son propre périmètre. La théorie des champs, comme Albert Einstein nous l'a rappelé, a commencé avec Faraday. Einstein avait un portrait de Faraday au mur de son bureau à Berlin.

La grandeur de tout être humain est unique, et le génie de Faraday est la conséquence d'une combinaison spéciale d'un très grand nombre de qualités : une application infinie, une énergie intellectuelle sans borne, et une complète honnêteté intellectuelle. Il faut y ajouter une virtuosité technique qui incluait la dextérité manuelle et une imagination constructive pour concevoir de nouveaux instruments et de nouvelles techniques (balances de torsion, coulomètres, électro-aimants, échantillons de verres, etc.). Il était convaincu qu'il existait des solutions aux problèmes qu'il poursuivait et qu'il y avait des réponses intelligibles aux questions qu'il posait ; il avait de plus le don suprême de choisir ce qui était particulièrement important et ainsi de savoir exactement ce qu'il devait faire. Aussi bien sa stratégie que sa tactique étaient impeccables. Ajoutez à ceci une énergie physique prodigieuse, une curiosité sans fin, une intuition pénétrante, une maîtrise du détail et une exceptionnelle facilité pour cheminer du particulier au général - en y incluant l'autocritique et la discipline intellectuelle - et on voit ainsi pourquoi des hommes qui eux-mêmes étaient considérés comme des princes parmi les quelques expérimentateurs, le considèrent comme une sorte de paragon. Rutherford parlait au nom de tous les savants en 1931 quand il a dit : « *Plus nous étudions l'œuvre de Faraday avec la perspective du temps, plus nous sommes impressionnés par son génie sans rival comme expérimentateur et scientifique de la nature. Quand nous considérons l'importance et l'étendue*

de ses découvertes et leur influence sur le progrès de la science et de l'industrie, il n'y a pas d'honneur trop grand pour saluer la mémoire de Michael Faraday - l'un des plus grands découvreurs scientifiques de tous les temps ».

Avant de conclure, citons le fait remarquable que Clerk Maxwell a décidé d'être l'un des interprètes de ce travail. Il est remarquable que le théoricien qui a été parmi les plus grands du XIX<sup>e</sup> siècle, a choisi pour son premier grand sujet de recherche, les lignes de force de Faraday justement.

## Épilogue

La première page de l'édition des œuvres complètes de Faraday sur « *Experimental Researches in Chemistry and Physics* » publiées en 1859, contient la note suivante (dans son article sur « *Analysis of Native Caustic Lime of Tuscany* ») :

« *Je cite ce document en permanence. Il marque le début de mes communications au public, et de résultats très importants pour moi. Sir Humphry Davy m'a donné à faire cette analyse comme un premier essai en chimie à un moment où ma crainte était plus grande que ma confiance et toutes les deux beaucoup plus grandes que ma connaissance ; époque aussi où je ne m'imaginai pas écrire un mémoire original sur la science. L'addition de ces commentaires et la publication du mémoire m'ont encouragé à continuer*

*en faisant de temps en temps d'autres petites communications dont certaines apparaissent dans ce volume. Le transfert du « Quaterly » à d'autres journaux a augmenté ma hardiesse ; et maintenant que 40 ans ont passé, je peux regarder ce à quoi ont conduit ces mémoires successifs, et j'espère toujours, bien que leur caractère ait changé, que je n'ai pas été trop hardi, soit maintenant soit il y a 40 ans ».*

Sous le charme du style, ce texte montre le profond respect qu'il portait à Davy, bien que dans les années précédentes, il y eut quelques accrocs dans leurs relations dont Faraday a souffert. Quand Faraday publia son extension du travail d'Oersted qui devait le conduire à démontrer les rotations électromagnétiques et à présenter une forme primitive du moteur électrique, ceci provoqua la colère de Davy et aussi à un moindre degré, celle de Wollaston, l'ami de Davy. Faraday avait entendu ces deux éminents scientifiques parler de l'expérience d'Oersted. Au moment où Davy revenait de l'une de ses expéditions sociales, Faraday avait déjà envoyé son mémoire sensationnel, dont la publication a suscité l'admiration de toute l'Europe. Rétrospectivement, on peut dire maintenant que Faraday aurait mieux fait d'attendre le retour de Davy à la Royal Institution avant de faire connaître les résultats de son travail. Mais ce n'était pas une question de tromperie, plutôt de la naïveté.

Un autre orage s'est produit entre eux au milieu des années 1820 après

l'important travail sur la liquéfaction qui a conduit à l'isolement et à l'identification de l'hydrate de chlore. Davy considérait qu'il avait initié le travail et qu'il en méritait donc le crédit. Ceci explique un peu pourquoi lorsque Herschel proposa Faraday pour être élu « Fellow » à la Royal Society, Davy qui en était le président à l'époque ordonna à Herschel de retirer sa proposition. Celle-ci n'ayant pas été retirée, Faraday fut élu en 1824 malgré Davy.

Après tout ce qui a été dit d'autre de Faraday, il faut rappeler que ses contemporains le considéraient comme un grand homme et un homme de bien, non seulement au-dessus de tous en tant que savant, mais aussi exemple lumineux de l'espèce d'homme que les scientifiques devraient être. Michael Faraday combinait d'une façon remarquable une disposition à la sainteté avec toutes les qualités d'un grand savant.

Et Davy alors ? Il ne faut pas oublier que c'est lui qui a découvert Faraday. Il l'a formé, encouragé. Sans Davy, nous n'aurions peut-être jamais entendu parlé de Faraday. Peut-être que Davy a eu trop de chance dans ses jeunes années, ce qui l'a rendu un peu trop attentif à la gloire, jaloux des rivaux et soucieux de briller dans tous les domaines.

Davy avait ses défauts, c'est certain. Mais il avait aussi un génie scientifique et romantique et il a laissé le monde dans un meilleur état qu'il ne l'a trouvé. Il n'est pas nécessaire d'abaisser Davy pour exalter Faraday.

**SGE POUR TOUS VOS BESOINS EN CHROMATOGRAPHIE**

- Colonnes Capillaires
- Seringues
- Ferrules
- Liners
- Septa
- Tous Consommables en G.C. et en H.P.L.C.

**SGE FRANCE S.A.R.L.**  
 4 Rue du Chemin de fer - BP 50  
 94192 Villeneuve-Saint-Georges Cedex  
 e-mail: sge\_fr@club-internet.fr  
 Tel: 01 43 82 20 43  
 Fax: 01 43 82 42 68

## Recherche

UN LASER FEMTOSECONDE  
ULTRA-INTENSE : VERS DE  
NOUVELLES SOURCES DE  
RAYONS X

CNRS *Info* de décembre (n° 333) annonce que ce laser femtoseconde ( $10^{-15}$ s) le plus intense au monde à l'heure actuelle a été mis en service à Palaiseau au Laboratoire d'optique appliquée - LOA - (CNRS-École Nationale Supérieure de Techniques Avancées-École polytechnique), dirigé par André Antonetti. Ce laser « tout solide » fournit une puissance de 30 térawatts avec un taux de récurrence de 10 hertz (10 impulsions laser par seconde). La technique utilisée consiste à étirer temporellement les impulsions avant de les amplifier, puis à les recomprimer à leur durée initiale. Au-delà de la performance record, cette source va permettre à de nombreuses équipes françaises ou européennes (le LOA est « grande installation européenne ») d'étudier l'interaction laser-matière à des intensités record supérieures à  $10^{19}$  W.cm<sup>-2</sup>, dans un régime nouveau où apparaissent des effets relativistes. Des études sont entreprises en vue de la mise au point de sources de rayons X, cohérents ou incohérents, ouvrant ainsi la voie à de

nombreuses applications dans les domaines scientifique, technologique et médical.

- Jean-Paul Chambaret, François Salin, Laboratoire d'optique appliquée, 91120 Palaiseau. Tél. : 01.60.10.03.18. Fax : 01.60.10.60.85

DES MICRORÉACTEURS  
« INTELLIGENTS »

De nouveaux procédés utilisant des systèmes colloïdaux permettent d'obtenir des matériaux de taille et de forme contrôlées susceptibles de s'auto-assembler. Un système colloïdal est constitué de molécules de tensioactif qui, en présence d'eau et d'huile, s'orientent pour former des assemblages colloïdaux. *CNRS Info* n° 336 (1er février 1997) signale que l'équipe de Marie-Paule Pileni - Laboratoire structure et réactivité des systèmes interfaciaux (CNRS - université Paris VI) - utilise ces systèmes comme microréacteurs permettant de réaliser des réactions de co-précipitation ou de réduction chimique d'ions. Ainsi des nanomatériaux de taille et de forme contrôlés sont obtenus. Les chercheurs sont parvenus à fabriquer par ce procédé des particules métalliques de

cuivre ou d'argent, des semi-conducteurs, des alliages et des fluides magnétiques. L'utilisation des systèmes colloïdaux comme microréacteurs permet de maîtriser la structure des nanoparticules obtenues. Les propriétés optiques, magnétiques et/ou magnéto-optiques de ces nanomatériaux sont étudiées. Parmi les applications possibles, ces nanomatériaux pourraient, par exemple, être utilisés pour l'optique non linéaire, l'enregistrement magnétique, la mise en œuvre de laser de fréquence variable, des filtres optiques, etc.

- Marie-Paule Pileni, Structure et réactivité des systèmes interfaciaux. Tél. : 01.44.27.25.16. Fax : 01.44.27.25.15.

UNE NOUVELLE VOIE  
DE BIOSYNTHESE  
DES ISOPRÉNOÏDES

L'acétate et le mévalonate ont longtemps été unanimement considérés comme les précurseurs universels des isoprénoïdes parmi lesquels se retrouvent des substances aussi connues que le cholestérol, les caroténoïdes, les constituants d'huiles essentielles végétales, etc. *CNRS Info* n° 337 (15 février 1997) signale une nouvelle voie de biosynthèse

conduisant à une molécule à l'origine de l'unité de base de tous les isoprénoïdes. Celle-ci, le diphosphate d'isopentényle, a été mise en évidence chez les bactéries, les algues vertes et dans les chloroplastes de végétaux, par l'équipe de Michel Rohmer, du Laboratoire de chimie organique des substances naturelles (CNRS-université Louis Pasteur, Strasbourg). Le pyruvate, le glycéraldéhyde 3-phosphate et le désoxyxylulose (provenant du métabolisme des glucides) sont les précurseurs actuellement identifiés de cette nouvelle voie de biosynthèse.

La mise en évidence de cette voie, trouvée chez des bactéries appartenant à des groupes incluant des pathogènes reconnus et des germes opportunistes ainsi que chez les végétaux, ouvre, au-delà de l'aspect fondamental, des perspectives d'applications. En effet, les enzymes correspondantes représentent des cibles pour des inhibiteurs qui pourraient se révéler être des agents antibactériens ou des herbicides d'un type nouveau.

- Michel Rohmer, Laboratoire de chimie organique des substances naturelles, CNRS-Université Louis Pasteur, 67000 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.61.02. Fax : 03.88.41.61.01. E-mail : mirohmer@chimie.u-strasbg.fr

## Industrie

UNE UNITÉ DE PEROXYDE  
D'HYDROGÈNE ULTRAPUR  
POUR SOLVAY INTEROX

Solvay projette la construction à Bernburg (Allemagne) d'une nouvelle unité de production de peroxyde d'hydrogène ultrapur. Le démarrage de la production, prévu pour l'automne 1997, approvisionnera les producteurs européens de semi-conducteurs.

Actuellement, Solvay fournit ses clients en peroxyde ultrapur à partir des unités de

Munich (Allemagne), Warrington (Grande-Bretagne) et de Deer Park, Texas (États-Unis).

Le peroxyde d'hydrogène ultrapur est utilisé en tant qu'agent de nettoyage pour éliminer les matières organiques des impuretés métalliques et les particules au cours du procédé de fabrication des micropuces. En effet, la densité et la complexité croissantes des micropuces pousse l'industrie à exiger des produits chimiques toujours plus purs.

- Solvay, rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles, Belgique. Tél. : +32 (2) 509 60 16. Fax : +32 (2) 509 72 40.

GIROCAT, UNE TECHNOLOGIE  
PERFORMANTE POUR  
ÉLIMINER LES COMPOSÉS  
ORGANIQUEMENT VOLATILS

L'oxydation catalytique est une technique efficace pour éliminer les COV (composés organiques volatils) de divers effluents gazeux. En coopéra-

tion avec la PMI Airtea (Saint-Nazaire), l'IFP a développé Girocat, un nouveau concept de réacteur-échangeur de chaleur rotatif qui permet de minimiser la consommation d'énergie. Une première application pour l'élimination des vapeurs de solvants de peinture dans l'industrie automobile a été mise au point avec la société AIS (Courbevoie).

- Institut Français du Pétrole, 1-4, av. de Bois Préau, BP 311, 92506 Rueil Malmaison. Tél. : 01.47.52.60.00. Fax : 01.47.52.70.00.

**ELF ATOCHEM  
LANNEMEZAN :  
PREMIERE USINE  
CHIMIQUE FRANÇAISE  
CERTIFIÉE ISO 14001**

L'usine Elf Atochem de Lannemezan (Hautes-Pyrénées) vient de voir certifier par l'Afaq (Association Française pour l'Assurance de la Qualité), suivant la norme Iso 14001, son Système de Management Environnemental.

Sur les seize certifications Iso 14001 délivrées à ce jour au niveau national, il s'agit de la première certification attribuée à un site industriel chimique.

Le Système de Management Environnemental a pour objectif la prise en compte de la dimension environnementale dans le management global de l'entreprise. Il permet, en application de la politique environnementale définie par l'entreprise, d'opérer une boucle d'amélioration continue (planification, mise en œuvre, vérification et évaluation, révision).

La certification Iso 14001 d'Elf Atochem Lannemezan concrétise donc les efforts réalisés par le site en matière d'organisation et de pratiques pour assurer la protection de l'environnement.

Elle s'inscrit dans la continuité des actions conduites depuis plusieurs années sur le site, tout particulièrement celles développées pour redonner vie à la rivière « la Petite Baïse ».

Le site de Lannemezan produit de l'hydrate d'hydrazine et ses dérivés. Ces produits sont principalement utilisés dans la synthèse des agents gonflants (azodicarbonamide) pour semelles de chaussures ainsi que dans la synthèse de produits phytosanitaires (herbicides et fongicides) et pharmaceutiques. Ils sont également utilisés dans le traitement des eaux de chaudières.

Récemment, l'utilisation de l'hydrate d'hydrazine s'est développée pour la fabrication de l'azoture de sodium utilisé comme agent gonflant des airbags.

- Elf Atochem, 4, cours Michelet, La Défense 10, Cedex 42, 92091 Paris-La-Défense. Tél. : 01.49.00.70.29. Fax : 01.49.00.80.50.

**ACCREDITATION COFRAC  
EN ANALYSE CHIMIQUE**

Le Cofrac Section Essais vient d'accréditer le LNE-Paris pour les analyses de métaux (programme 29-2).

Les principaux matériaux concernés sont les aciers au carbone, les aciers spéciaux, les aciers inoxydables et réfractaires, les alliages cuivreux, l'aluminium et les alliages d'aluminium, le titane non allié et les alliages de titane, les bases nickel et cobalt, les zincs de couverture.

Les méthodes mises en œuvre incluent l'analyse multélémentaire sur solide (fluorescence X, carbone-soufre, gaz) et sur solution (émission de plasma ICP), ainsi que l'analyse mono-élémentaire spécifique (méthodes de référence normalisées).

Les domaines couverts permettent au LNE d'offrir des prestations relevant du contrôle qualité, de l'homologation ou de l'expertise, sur des produits à usage industriel, des emballages, des matériels médico-chirurgicaux, des matériaux et objets pour contact alimentaire...

Le LNE est par ailleurs laboratoire d'essais dans le cadre des marques NF-Acier.

- Laboratoire National d'Essais, 1, rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15. Tél. : 01.40.43.37.00. Fax : 01.40.43.37.37.

**LES 7e PROGRAMMES DES  
AGENCES DE L'EAU**

Pour la période 1997-2001, les programmes des agences de l'eau disposeront de 50,9 milliards de francs représentant le montant global des redevances, auxquels il convient d'ajouter 10,9 milliards de francs (recettes diverses et remboursement des prêts et avances).

Pour ce même 7e programme, le montant global des aides s'élèvera à 57 milliards de francs répartis entre les collectivités (47,5 GF), l'industrie (7,5 GF) et l'agriculture (2 GF), soit par catégorie d'aides :

- 45 milliards de francs aux investissements,
- 12 milliards de francs au fonctionnement,
- soit par type d'intervention :-
- 47 milliards de francs pour la dépollution des eaux,
- 10 milliards de francs pour les ressources en eau, auxquels il convient d'ajouter 6,2 milliards de francs pour le soutien aux interventions.

**UNE UNITÉ BAYER DE  
CAOUTCHOUC NITRILE  
HYDROGÉNÉ**

La division Caoutchouc de Bayer AG prévoit d'augmenter sa capacité de production de caoutchouc nitrile hydrogéné (HNBR) grâce à une nouvelle unité de production implantée en Europe de l'Ouest. Cette unité, qui devrait être opérationnelle avant la fin du siècle, aurait une capacité de 3 000 tonnes dans un premier temps, pour passer à 6 000 tonnes ultérieurement.

Bayer répond ainsi à la demande accrue de cet élastomère spécial, dont 3 000 tonnes sont déjà produits annuellement dans les installations Bayer en Amérique du Nord.

Les élastomères HNBR commercialisés sous le nom de Therban sont utilisés dans l'industrie du caoutchouc comme polymères de base pour les articles présentant une grande résistance à la chaleur et aux huiles. L'une des principales branches clientes est l'industrie automobile, qui les utilise dans les joints, flexibles et courroies de transmission.

- Bayer AG, D-51368 Leverkusen, Allemagne. Tél. : +49 (214) 30-1. Fax : +49 (214) 308923.

**UN PROJET D'UNITÉ  
D'HYDRATE D'HYDRAZINE  
A SHANGHAI**

Elf Atochem et Shanghai Pacific Chemical viennent de signer une lettre d'intention pour un accord d'association en vue de la construction d'une unité d'hydrate d'hydrazine à Shanghai.

Cette unité, mettant en œuvre le procédé original d'Elf Atochem, économique en énergie et non polluant, à base de peroxyde d'hydrogène, aura une capacité de 10 000 t/an.

Le démarrage est prévu pour le deuxième semestre 1998.

Elf Atochem et Shanghai Pacific Chemical poursuivent ainsi leur collaboration qui a débuté en mars 1996 par l'accord d'association entre Shanghai Pacific Chemical Group et Oxysynthèse (Elf Atochem/L'Air Liquide) en vue de la construction prochaine d'une unité de peroxyde d'hydrogène de 35 000 t/an à Shanghai.

Elf Atochem qui opère une unité de 12 000 t/an sur son site de Lannemezan (Midi-Pyrénées) deviendrait ainsi premier producteur mondial d'hydrate d'hydrazine.

L'hydrate d'hydrazine est principalement utilisé dans la synthèse des agents gonflants (azodicarbonamide) pour semelles de chaussures ainsi que dans la synthèse de produits phytosanitaires (herbicides et fongicides) et pharmaceutiques. Il est également utilisé dans le traitement d'eau des chaudières. Récemment, il s'est développé pour la fabrication d'azoture de sodium utilisé comme agent gonflant des airbags.

Ces applications représentent des marchés en pleine expansion en Asie, et notamment en Chine.

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

## APPAREILS

## ALARME DE DÉBIT POUR POMPES

Fiable et sensible, l'alarme de débit Thermal de Magnetrol est particulièrement adaptée pour la protection des pompes, en cas d'absence de liquide. Elle est dotée d'une très grande sensibilité combinée à un temps de réponse très rapide. Insensible aux changements de pression, conductivité, viscosité ou densité, elle permet de mesurer directement le débit, sans modification des tuyauteries.

L'appareil est composé d'un capteur monté intégralement sous l'électronique. Une version déportée permet d'installer le capteur jusqu'à 150 mètres de l'électronique.

Le premier élément (non chauffé) prend la température dans une plage comprise entre - 70 °C et 200 °C. Le second (chauffé) crée un différentiel de température par rapport à celle du procédé.

Si le débit augmente, un effet de refroidissement se produit diminuant le différentiel de température entre les deux sondes. Ce changement de différentiel de température traité par l'électronique ouvre ou ferme les contacts du relais.

- Magnetrol France, 11, rue Albert Einstein, 77420 Champs-sur-Marne. Tél. : 01.64.68.58.28. Fax : 01.64.68.58.27.

## UN MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE POUR SEMICONDUCTEUR

Développé dans le cadre du projet européen de recherche et de coopération JESSI (Joint European Submicron Semiconductor Initiative), le microscope XL50, de Philips Microscopie Électronique, est un outil de contrôle et d'inspection automatique des défauts sur les masques et les tranches de semi-conducteurs (wafers) de 8 pouces (200 mm) adapté aux lignes de production de circuits intégrés.

Avec ce microscope, une nouvelle classe d'instruments est née contribuant à améliorer le rendement et la qualité dans la fabrication des semi-conducteurs.

D'une grande facilité de manipulation, grâce à son interface conviviale machine/utilisateur et son pilotage par ordinateur sous Windows, le XL50 intègre, dans sa colonne optique, une source d'électrons à effet de champ (FEG) associée à une platine goniométrique eucentrique automatisée sur 5 axes. Spécialement développée pour cet appareil, cette platine permet l'observation de grands échantillons

(chambre d'observation de 200 x 200 mm) avec une précision de l'ordre de 1,5 micron sur la totalité d'une tranche de 8 pouces ou de 0,6 micron sur un motif typique de 25 mm. De telles performances favorisent la détection des défauts avec un taux de réussite élevé pour des grossissements de 50 000 X et au-delà.

Destiné aux laboratoires de contrôle de production, ce microscope permet une classification des défauts avec une résolution d'image de 3 à 5 nanomètres. Ces informations peuvent être réintroduites dans le circuit du contrôle qualité et les processus de réparation en continu, aidant ainsi à réduire le nombre de pièces défectueuses en cours de fabrication et à augmenter la rentabilité et la productivité de l'usine.

- Philips Optique Électronique, 22, av. Descartes, BP 45, 94454 Limeil-Brévannes Cedex. Tél. : 01.45.10.53.60. Fax : 01.45.10.53.61.

## UNE NOUVELLE VANNE GAZ

Répondant à une attente depuis longtemps formulée par les professionnels, la vanne gaz R250G de Giacomini, est un organe de sécurité rigoureusement contrôlé garantissant une fiabilité totale des circuits de l'installation intérieure pour la distribution de fluides tels que gaz (de 0 à 4 bars) et eau, huile, produits pétroliers, alcool... (de 0 à 42 bar).

Conformément au cahier des charges de l'ATC (Association Technique du Gaz), le corps de la vanne R250G est doté d'un marquage parfaitement clair et lisible, identifiable par tous.

- Giacomini, 8, rue Saint-Claude, BP 33, 77343 Pontault-Combault Cedex. Tél. : 01.60.29.20.35.

## UNE NOUVELLE GAMME DE BALANCES DE LABORATOIRE

Les différents éléments modulaires de cette nouvelle génération de balances permettent de concevoir le système de pesée suivant les besoins actuels ou futurs. Après avoir sélectionné la portée (jusqu'à 8 100 g) et la précision (de 0,1 mg à 100 mg), on choisit le module d'affichage adapté aux besoins et à son budget.

En outre, on peut opter pour l'un des nombreux modes de calibrage externe automatique ou interne motorisé (qui se déclenche en fonc-

tion des écarts de température). Les modules d'affichage peuvent être dissociés de la balance et installés sur une table ou tout autre support.

- Ohaus, 85, rue Joseph-Bertrand, BP 30, 78220 Viroflay. Tél. : 01.39.24.01.93. Fax : 01.39.24.01.94.

## UN GÉNÉRATEUR DE FUMÉE POUR LE TEST INCENDIE

La vérification des installations de détection incendie impose, entre autres tests, une vérification du niveau de performance obtenue par la réalisation de foyers types constitués d'une plaque de polyuréthane. Producteurs de fumées toxiques et fortement salissantes, ces foyers nuisent, bien évidemment, à l'environnement.

Cerberus Guinard propose un générateur de fumée approuvé par le CNPP, et par l'APSAAD qui l'a intégré dans sa nouvelle règle R7 d'avril 1996. Cet appareil comporte une machine chauffante pressurisée qui émet des aérosols à partir d'une huile blanche minérale (autorisée dans le domaine alimentaire) se comportant comme de la fumée vis-à-vis des détecteurs d'incendie.

L'emploi de ce générateur de fumée permet de vérifier le fonctionnement des installations sans générer de nuisances.

- Cerberus Guinard, ZI, 617, rue Fourny, BP 20, 78531 Buc Cedex. Tél. : 01.30.84.66.00. Fax : 01.39.56.42.08.

## UNE NOUVELLE GAMME DE COMPTEURS DE PARTICULES DANS L'AIR

Les derniers compteurs de particules dans l'air de Malvern font partie de la gamme MPC 3100/5100 qui permet de choisir un seuil de sensibilité entre 0,3 micron et 0,5 micron. Le comptage s'effectue sur 2, 4 ou 6 canaux avec un débit de 28,4 litres par minute. Cinq cents mesures peuvent être stockées dans la mémoire de l'instrument, puis récupérées via une liaison RS 232 sur n'importe quel ordinateur.

Destinés au contrôle des salles blanches, ces compteurs intègrent la norme FS 209E et en effectuent eux mêmes les calculs, pour les imprimer ensuite sur une imprimante thermique incorporée.

- Malvern Instruments, parc Club de l'Université, 30, rue Jean Rostand, 91893 Orsay Cedex. Tél. : 01.69.35.18.00. Fax : 01.60.19.13.26.

## DES THERMOMÈTRES A FIBRE OPTIQUE

Les thermomètres à fibre optique Luxtron répondent parfaitement aux applications scientifiques ou industrielles fonctionnant dans les milieux les plus hostiles telles que : CVD/PVD, RTP, dans le domaine des semi-conducteurs, croissance cristalline, tirage de fibre optique, traitement thermique par four à induction, recherche en combustion...

Ils peuvent fonctionner avec ou sans-contact. Le capteur optique est couplé à une fibre optique qui véhicule le signal vers un contrôleur déporté de plusieurs mètres. Le signal est converti en électrique par un photo-détecteur, puis digitalisé et converti en température.

Ce sont des outils extrêmement fiables et précis pour la mesure des températures de 100 à 4 000 °C.

- **Optilas, CE1834, 91018 Evry Cedex.**  
Tél. : 01.60.79.59.00. Fax : 01.60.88.96.33.

## UNE SÉRIE D'ANALYSEURS DE LA QUALITÉ DES EAUX

La société Montec SA a élargi sa gamme d'appareils de contrôle des eaux en lançant la gamme 5000 d'analyseurs mono- et multiparamètres de la qualité d'eau. Ces analyseurs sont destinés à mesurer des valeurs telles que le pH, la conductivité, la turbidité, l'oxygène dissous et des ions spécifiques.

Les analyseurs monoparamètres sont adaptés à toute une série de mesures industrielles et d'opérations de contrôle. Les analyseurs multiparamètres, efficaces et à un prix compétitif, permettent, eux, de mesurer jusqu'à quatre valeurs essentielles. Représentant la

solution idéal pour les industries de transformation qui souhaitent garantir la conformité aux réglementations en vigueur et effectuer des contrôles de procédés, les analyseurs peuvent être entièrement intégrés à un préleveur et à une centrale d'acquisition afin de constituer une station de contrôle complète.

Les sondes de turbidité utilisent un nouveau système optique et électronique basé sur des sources de lumière solides, permettant des mesures précises.

Les sondes pour pH, redox et ions spécifiques sont équipées d'électrodes solides de haute performance pour une détermination rapide, éliminant ainsi les problèmes généralement dus aux électrodes de référence poreuses conventionnelles, tels que le blocage et la fréquente nécessité de calibrage.

- **Montec, 47, chemin du Vieux-Chêne,**  
Zirst 4102, 38941 Meylan Cedex.  
Tél. : 04.76.61.62.90. Fax : 04.76.61.62.99.

## PRODUITS

### DES PRODUITS ULTRASENSIBLES SOUS HAUTE PROTECTION

Des emballages en verre traditionnels ne conviennent pas toujours pour conditionner des substances actives dosées à des doses de plus en plus faibles. Pour répondre à ce besoin, Schott a mis au point le Schott type I plus. A l'aide d'un procédé PICVD (plasma-impulse-chemical-vapour-deposition), une couche de dioxyde de silicium ultrapure est déposée sur des récipients en verre Fiolax. Cette barrière de diffusion très résistante protège les préparations chimiquement sensibles des interactions gênantes. La pureté de la surface est ainsi améliorée d'un facteur supérieure à 100.

- **Schott France, 8, rue Fournier,**  
92110 Clichy.  
Tél. : 01.40.87.39.00. Fax : 01.42.70.73.22.

### DE NOUVEAUX GRADES POUR LE VITON

Le fluoroélastomère Viton de DuPont répond aux besoins des caoutchoutiers et de leurs clients en matière de pièces à hautes performances pour l'industrie chimique et l'automobile : grades à réticulation aux peroxydiques et grades résistants aux carburants automobiles.

Trois nouveaux grades peroxydiques durcissables sont disponibles. Le Viton GF 205 NP, qui ne requiert pas de post-cuisson, présente plusieurs avantages : réduction des

coûts de main d'œuvre et d'équipement ; gain de productivité par l'élimination d'une phase de fabrication ; diminution des émissions dans l'atmosphère et sécurité accrue dans la production. Le Viton GBL-205 LF résiste à la vapeur et aux acides, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser de l'oxyde de plomb. Tout en renforçant la sécurité, il rend inutile la mise au rebut de composés de plomb dangereux. Le Viton GF-300 présente quant à lui une plus grande facilité de mise en œuvre et une meilleure résistance à de nombreux fluides.

Deux nouveaux grades sont spécifiquement conçus pour répondre aux besoins de l'industrie automobile : les Viton GBLT-301 et GBLT-601, qui résistent aux carburants automobiles reformulés. Ces grades constituent une alternative économique aux matériaux existants tout en présentant l'avantage d'un scellage statique à - 40 °C.

- **Du Pont de Nemours,**  
137, rue de l'Université,  
75334 Paris Cedex 04.  
Tél. : 01.45.50.65.50. Fax : 01.47.53.09.65.

### UN ANTIOXYDANT POUR LES POLYOLÉFINES

Akros Chemicals a mis sur le marché un nouvel antioxydant visant à améliorer la transformation des polyoléfines. Sous l'appellation de Lankromark LE 314, cet antioxydant primaire, un complexe phénolique estérifié, permet d'offrir une meilleure protection thermique à court terme.

De plus, Lankromark LE 314 préserve les couleurs et présente une haute résistance à l'extraction. Son poids moléculaire élevé garantit sa faible volatilité.

- **Akros Chemicals, R. van der Meulen,**  
PO Box 1, Eccles, Manchester, M30 0BH,  
Grande-Bretagne.  
Tél. : +44.161.785.1283.  
Fax : +44.161.707.5111.

### UN RÉTICULANT MONOCOMPOSANT POUR L'INDUSTRIE AUTOMOBILE

Le Trixene BI 7961, à basse température, est un isocyanate de déblocage (LTUBI) pour revêtements première monte (OEM) monocomposants pour l'industrie de l'automobile. Ce produit est maintenant disponible chez Baxenden Chemicals Ltd.

Le réticulant est basé sur la technologie du pyrazole breveté par Baxenden, et a été spécialement formulé pour les applications électrostatiques au pistolet.

Développé en réponse aux demandes des clients, le produit se débloque à une température aussi basse que 110 °C, convenant aux substrats sensibles à la température. Trixene BI 7961 offre également la possibilité de formuler des revêtements à hauts extraits secs avec une basse teneur en COV (composés organiques volatils).

- **F. Griveau, Compagnie Adriss, BP 604,**  
95004 Cergy Pontoise.  
Tél. : 01.30.37.54.60. Fax : 01.30.37.53.93.



**LA STRATÉGIE DE SYNTHÈSE  
PAR LES EXERCICES**

Christian Arnaud  
Broché, 110 p., 85 F  
Masson (collection enseignement de la chimie)  
1996

Ce petit ouvrage d'une centaine de pages s'adresse à des étudiants de deuxième ou troisième cycle connaissant déjà bien les réactions « classiques » de la chimie organique, et désireux de s'initier à la synthèse totale et à la démarche d'esprit qu'elle nécessite.

Un survol du vocabulaire (français et anglais) et des concepts propres à la rétrosynthèse conduit à la première partie de l'ouvrage : l'illustration de cette approche rétrosynthétique par une dizaine de molécules simples, possédant dix à quinze atomes de carbone, et accessibles en quelques étapes à partir de réactifs courants. Dans une seconde partie, l'auteur présente la synthèse d'une douzaine de molécules plus complexes, en commentant le choix de la stratégie qui a été élaborée ainsi que la ou les étapes clef.

Une présentation claire, un texte réduit au minimum pour faire place à des schémas concis mais incluant néanmoins les rappels mécanistiques nécessaires, un renvoi systématique, avant chaque exemple, aux chapitres de cours auxquels il sera fait appel, tout cela fait de ce livre un instrument de travail utile et agréable à consulter.

A condition de ne pas lui demander d'être ce qu'il n'est pas, c'est-à-dire un livre d'enseignement des réactions utilisées en synthèse, ni même un cours de rétrosynthèse introduisant de façon systématique les diverses méthodes permettant d'atteindre tel ou tel objectif (à ce titre, ce livre ne fait nullement concurrence à l'ouvrage de D. Sparfel paru chez

Ellipses en 1992), mais bien de le prendre comme un premier guide illustrant par des exemples-exercices le domaine de la synthèse organique, il ne fait aucun doute que cet ouvrage rendra service au public auquel il est destiné.

J.-N. Verpeaux

**CHIMIE ORGANIQUE AVANÇÉE ;  
TOME 1 : STRUCTURE MOLÉCULAIRE  
ET MÉCANISMES RÉACTIONNELS**

F. A. Carey, R. J. Sundberg  
Traduction française de la troisième édition  
Broché, 325 F  
De Boeck Université, 1996

Voici donc sur le marché, près de vingt ans après la parution de la première édition en langue anglaise, la traduction « du Carey-Sundberg ». Est-il utile de présenter cet ouvrage qui, avec ses quelques 1 600 pages, constitue une référence pour tout enseignement approfondi de chimie organique de deuxième ou troisième cycle, cette mine d'informations, de données numériques, de références bibliographiques aussi. Les auteurs y ont résolu le dilemme habituel « présentation par fonction ou par mécanisme ? » en consacrant le premier tome aux aspects structuraux, statiques et dynamiques et aux mécanismes réactionnels, et le second aux réactions de la synthèse organique.

C'est la troisième édition, celle de 1990, qui est traduite ici ; le premier tome est paru récemment, le second est annoncé. La traduction de Monique Mottet se caractérise par une volonté de fidélité absolue au texte original, que ce soit à l'échelle de la phrase ou de l'ouvrage entier puisque, d'un bout à l'autre, la pagination reste la même que dans la

version américaine. Cela conduit souvent à une syntaxe un peu spéciale, des phrases lourdes, mais l'ensemble reste parfaitement compréhensible. Les schémas, les figures et les tableaux sont bien évidemment identiques, hormis une conversion systématique et bienvenue des kcal en kJ pour toutes les données d'énergies.

Alors, version française ou version anglaise ? Bien sûr, quelques erreurs (provenant souvent d'un emploi abusif du « contrôle copie » se sont introduites ; c'est inévitable dès que l'on écrit ou réécrit un tel volume. Certains choix faits pour la terminologie scientifique peuvent être discutés (leaving group, traduit par groupe sortant est inhabituel) ou carrément réfutés (comme e.e pour enantiomeric excess transformé en rendement effectif !), mais il faut bien dire que cela reste l'exception. De même, alors que l'index français reprend correctement la quasi-totalité de l'index américain, opération facilitée par le fait que la correspondance des pages a été préservée, on peut regretter que quelques rubriques aient disparu ; c'est particulièrement vrai pour la notion de stéréospécificité.

S'il est vrai que le passage de l'américain au français s'accompagne de quelques oublis, erreurs et maladroites, il n'en reste pas moins que cette édition française permettra aux étudiants gênés par l'anglais (ou réfractaires à celui-ci ?) de pouvoir enfin utiliser avec profit un ouvrage remarquablement clair et complet. Et à ce titre, il faut saluer la maison De Boeck Université qui propose cette édition française au même prix - et même quelques francs moins cher - que l'édition originale.

J.-N. Verpeaux

**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.

## NOMENCLATURE ET TERMINOLOGIE EN CHIMIE ORGANIQUE

R. Panico, J.-C. Richer, J. Rigaudy  
Broché, 96 p., 95 F  
Techniques de l'ingénieur, 1996  
Prix préférentiel accordé  
aux membres de la SFC

En chimie organique, l'objet de la nomenclature est d'attribuer des noms aux molécules, aux radicaux et aux ions. Le choix de ces noms joue un rôle essentiel dans la diffusion des connaissances.

Composé de trois parties : nomenclature des composés organiques, noms de classes fonctionnelles des composés organiques, glossaire de stéréochimie, qui sont extraits de la Collection des Techniques de l'Ingénieur, ce recueil est l'instrument de travail indispensable à l'étudiant en chimie, à l'enseignant dans les écoles d'ingénieurs, dans les universités, au chimiste de l'industrie, au cher-

cheur dans les laboratoires. Ce texte est la version française des dernières Recommandations de l'IUPAC.

## GUIDE DE LA CHIMIE INTERNATIO- NAL 1996/1997

Relié, 1 200 p., 920 F  
Chimedit, 1996

Dans le but de devenir un outil toujours plus performant, Le Guide de la Chimie a été, comme chaque année, actualisé et ses sources documentaires intégralement mises à jour. Changements d'adresses, modification de lignes de produits, apparition de nouvelles rubriques, présentation de formules récentes : chaque rubrique a été reprise et enrichie. Les coordonnées téléphoniques tiennent compte de la nouvelle numérotation. Cinq chapitres sont au sommaire : documentation générale ; produits chimiques purs ;

classes de produits commerciaux ; fournisseurs d'équipements et matériels, loueurs et matériel spécialisé ; répertoire général alphabétique.

## EUROPAGES

Euredit, 1996

Europages est le guide pratique pour l'Europe des affaires. Cette 14<sup>e</sup> édition regroupe 150 000 fournisseurs européens concernant 21 secteurs d'activité (industrie et services). 25 pays sont représentés : l'Europe au sens large, en particulier tous les pays de l'Union européenne. Cette dernière édition comprend un cahier spécial d'informations pratiques, à l'usage des entrepreneurs européens qui souhaitent profiter des opportunités nouvelles qu'offrent les marchés européens, pour acheter mieux et vendre plus.

## 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**

SANS CESSÉ

Gaz  
de  
France



GAZ DE FRANCE DÉCOUVRE

DE NOUVELLES APPLICATIONS.

ÇA STIMULE LA CRÉATIVITÉ

DES INDUSTRIELS, AMÉLIORE

LE CONFORT ET LA SÉCURITÉ.

QUI PEUT SE PRIVER

D'UNE TELLE ÉNERGIE ?



700 chercheurs, plus de 1500 brevets en exploitation, le Centre de recherche Gaz de France est aujourd'hui dans son domaine d'activité le plus grand au monde. Sa mission : développer et optimiser les matériels, les procédés et le savoir-faire de Gaz de France, innover grâce à de nombreux partenariats en France et à l'étranger avec des organismes de recherche, des

compagnies gazières et des industriels. C'est surtout découvrir de nouvelles applications : tables de cuisson vitrocéramiques, compteur nouvelle génération Dialogaz, climatisation au gaz naturel, chaudière verte et intelligente, four de cuisson infrarouge, cogénération... Bref, plus de performance dans l'industrie, plus de confort au quotidien.

GAZ DE FRANCE, LE CHOIX DE LA QUALITÉ.



*Leur avenir  
dépend  
du succès de  
nos recherches*

*D*écouvrir les médicaments de l'avenir, programmer les formes galéniques qui seront au cœur des nouvelles thérapeutiques pour soigner de nouveaux segments de maladie, telle se définit, depuis plus de 40 ans, la Vocation de Recherche du Laboratoire L. Lafon. Cette passion de la Recherche, qui mobilise les hommes en créant des synergies nouvelles, constitue le vivier de la créativité et de l'innovation et contribue, au-delà de la Vocation médicale du Laboratoire L. Lafon, au bien-être de l'humanité.



LABORATOIRE L. LAFON

Prix Galien 1991

B.P. 22 - 94701 MAISON-ALFORT  
FRANCE - Tél : 01 49 81 81 00