

l'actualité chimique

novembre 1984

50 ANS DE RADIOACTIVITÉ ARTIFICIELLE

Les structures de la Société Française de Chimie

Le premier trimestre a vu la nomination et l'organisation des structures opérationnelles qui concrétisent désormais la réunion de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Physique au sein de la Société Française de Chimie.

Le Conseil d'Administration a été constitué début février avec la composition suivante :

12 Membres élus

MM. Blanc J. H., Directeur des recherches chimiques du Groupe Elf Aquitaine.

Bonnier E., Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

Fréjacques C., Président du Conseil d'Administration du CNRS. Lavalou M., Conseiller de la Direction Générale de Rhône-Poulenc.

Martel J., Directeur des recherches chimiques du Groupe Roussel Uclaf.

Martinet P., Directeur Général adjoint de la Société Chimique de la Grande Paroisse.

Mavel G., Directeur Général de l'IRCHA.

Ourisson G., Professeur (chimie organique) à l'Université de Strasbourg.

Rouxel J., Professeur (chimie des matériaux) à l'Université de Nantes.

Sajus L., Directeur Général de la Cie Française d'Études et de Construction (Technip).

Villermaux J., Professeur (génie chimique) à l'Institut National Polytechnique de Lorraine (Nancy).

Weill G., Professeur (physicochimie des polymères) à l'Université de Strasbourg.

4 Représentants de la Société Chimique de France :

MM. Metzger J., Président

Chérest M., Secrétaire Général

Poirier P., Trésorier

Fillet P.

4 Représentants de la Société de Chimie Physique :

MM. Rigny P., Président

Oudar J., Président sortant

Troyanowsky C., Secrétaire Général

Georgoulis C., Trésorier

4 Présidents de Sections Régionales :

MM. Potier A., Section Méditerranéenne internationale (SCP)

Pham Van Huong : Section Aquitaine

Chézeau J. M. : Section Alsace-Mulhouse

Sinay P. : Section Centre.

7 Présidents des Divisions spécialisées :

MM. Arnaud P. : Division Enseignement de la chimie

Fauvarque F. : Division Chimie analytique et chimie des solutions

Grandjean D. : Division Chimie de coordination

Gravelle P. C. : Division Catalyse

Normant J. F., Division Chimie organique

Rivail J. L. : Division Chimie physique

Rouxel J. : Division Chimie du solide et métallurgie

* *

Le Conseil, réuni le 22 février, a désigné son Bureau comme suit :

Président : M. M. C. Fréjacques

Vice-Président : M. J. Metzger

Secrétaire Général : M. P. Fillet

Trésorier : P. Poirier

Ont été en outre chargés de mission :

MM. Troyanowsky C., Chargé de l'animation scientifique; Chérest M., Délégué aux publications de la Société Française de Chimie.

* *

La Société Française de Chimie comprend désormais :

7 Divisions spécialisées :

Division Enseignement de la Chimie : M. P. Arnaud

Division Chimie analytique et chimie des solutions : M. F. Fauvarque

Division Chimie de coordination : M. D. Grandjean

Division Chimie organique : M. J. F. Normant

Division Chimie physique : M. J. L. Rivail

Division Chimie du Solide et métallurgie : M. J. Rouxel

Division Catalyse : P. C. Gravelle

18 Sections régionales :

Section Alpes : Président : M. M. Renaud

Section Alsace-Mulhouse : Président : M. J. M. Chézeau

Section Alsace-Strasbourg : Président : M. M. Gross

Section Aquitaine : Président : M. P. V. Huong

Section Auvergne : Président : M. J. Couquelet

Section Bourgogne-Franche-Comté : Président : M. J. F. Robert

Section Bretagne-Pays de Loire : Président : M. G. Sturtz

Section Champagne-Ardennes : Président : M. J. P. Pete

Section Centre : Président : M. P. Sinay

Section Languedoc-Roussillon : M. L. Cot

Section Lorraine : Président : M. A. Pentenero

Section Midi-Pyrénées : Président : M. M. Comtat

Section Nord-Pas-de-Calais : M. H. Scartazzini

Section Normandie (Basse)-Sarthe : Président : M. Y. Mollier

Section Normandie (Haute) : Président : M. E. Sélégnay

Section Poitou-Charente-Limousin-Touraine : Président :

M. A. Cointot

Section Provence-Alpes-Côte d'Azur : Président : M. H. Tachoire

Section Rhône : Président : M. J. Chambion

l'actualité chimique

Directeur de la publication

Jacques Metzger

Vice-Président de la S.F.C.

Comité de rédaction

Président : **Marcel Bohy**

Pierre Fillet

Secrétaire général de la S.F.C.

Robert Guillet

Délégué général de la S.C.I.

Marc Chérest

Délégué aux publications (S.F.C.)

Paul Arnaud

Université Grenoble 1

Roland Audebert

E.S.P.C.I. (Paris)

Jean-Pierre Billon

Rhône-Poulenc (Vitry-sur-Seine)

Alain Derôme

Union des Industries Chimiques (Paris)

Roland Gauguin

Jean-Paul Guetté

C.N.A.M. (Paris)

Pierre Leprince

I.F.P. (Rueil-Malmaison)

Georges Maire,

Robert Mas

Administrateur S.C.I.

André Picot

I.C.S.N. (Gif-sur-Yvette)

Clément Troyanowsky

E.S.P.C.I.

Roger Viovy

E.N.S. (Saint-Cloud)

Rédacteurs en chef

Lucien Ducret (S.F.C.)

Thérèse Chaudron (S.C.I.)

Rédaction

Secrétaire : **Mme de Stœcklin**

Rédactrice : **Maryse Damien**

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 325.20.78

Publicité

Chef de publicité : **G. Perreau**

250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 325.20.78

Abonnements 1984

(10 numéros)

Membres de la S.F.C. et de la S.C.I.

Les Membres des deux Sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 340 F (T.T.C.) à cette revue.

Non-membres

France } 541 F (T.T.C.)

Europe, Afrique du Nord } 650 F

Autres pays (envoi par avion) 650 F

Chèques au nom de la S.F.C., C.C.P., 7078-60 U Paris

Changement d'adresse

Joindre la somme de 10 F

Prix du numéro 70 F

En vente uniquement aux Sièges de la S.F.C. et de la S.C.I.



Les modules Varian pour la CPL

Varian offre maintenant une gamme complète de système compact et de modules pour la CPL, des systèmes spécifiques pour certaines analyses ainsi que des calculateurs très performants pour le traitement de données.

Avec la nouvelle ligne de composants vous avez le choix entre différents modules qui vous permettent d'avoir un système CPL correspondant à vos besoins. Ils sont compatibles avec tous les produits CPL Varian existants. Les pompes avec des débits de 10 µl à

9,9 ml/min., le détecteur UV variable de 195 à 350 nm avec des cassettes-cellules de volume variable de 0,3 à 100 µl vous permettent d'accéder à tous les types de CPL (micro-colonne, remplie, conventionnelle, rapide, semi-préparative).

Pour en savoir plus sur nos modules ou sur notre ligne complète de systèmes pour la CPL écrivez ou téléphonez au bureau Varian le plus proche.

La chromatographie intelligente de Varian



LC/8410011/AC



varian

Varian S.A. / Quartier de Courtabœuf / B.P. 12
F-91941 Les Ulis Cedex / Tél. (6) 907 78 26

Varian S.A. / N.V.
Av. Charles-Quint 545 / Keizer Karellaan 545
B-1080 Bruxelles / Brussel / Tél. (02) 466 20 00

Varian International AG / 71, av. Bois-de-la-Chapelle
CH-1213 Genève / Tél. (022) 93 10 46

Le professeur Bruce Merrifield, Prix Nobel de chimie 1984, p. 7

50 ans de radioactivité artificielle :

- 9 • Apport de la découverte de la radioactivité artificielle à la chimie minérale,
par R. Guillaumont

ORLÉANS 14 MARS 1984

- 17 • Allocution de M. Claude Guillemin

- 19 • Les radioéléments artificiels en radiothérapie,
par J. Dutreix

- 23 • Les radioisotopes en chimie analytique,
par J. Tousset

- 29 • L'énergie nucléaire : de la découverte de la fission aux enjeux actuels,
par J.-P. Schapira

Pages d'histoire

- 35 Marie Sklodowska-Curie (1867-1934),
par J. Hurwic

Théorie

- 43 Parlez-vous chimie théorique ?
par B. Bigot et F. Volatron

Documentation

- 52 Étude bibliométrique sur les benzodiazépines 1-4 : évolution des recherches,
par A. Déroulède, C. Dutheuil et B. Seite

En résumé

- 57 Les 7^e Journées scientifiques de Rhône-Poulenc

Enseignement

- 59 Contrôle des connaissances par objectifs en DEUG B 2^e année,
par P. et M. Berçot

Bibliographie

62

Appareils

68

Communiqués

71

Informations

- 77 1^{er} Colloque sur les nouvelles tendances en toxicologie

La page du C.N.R.S.

84

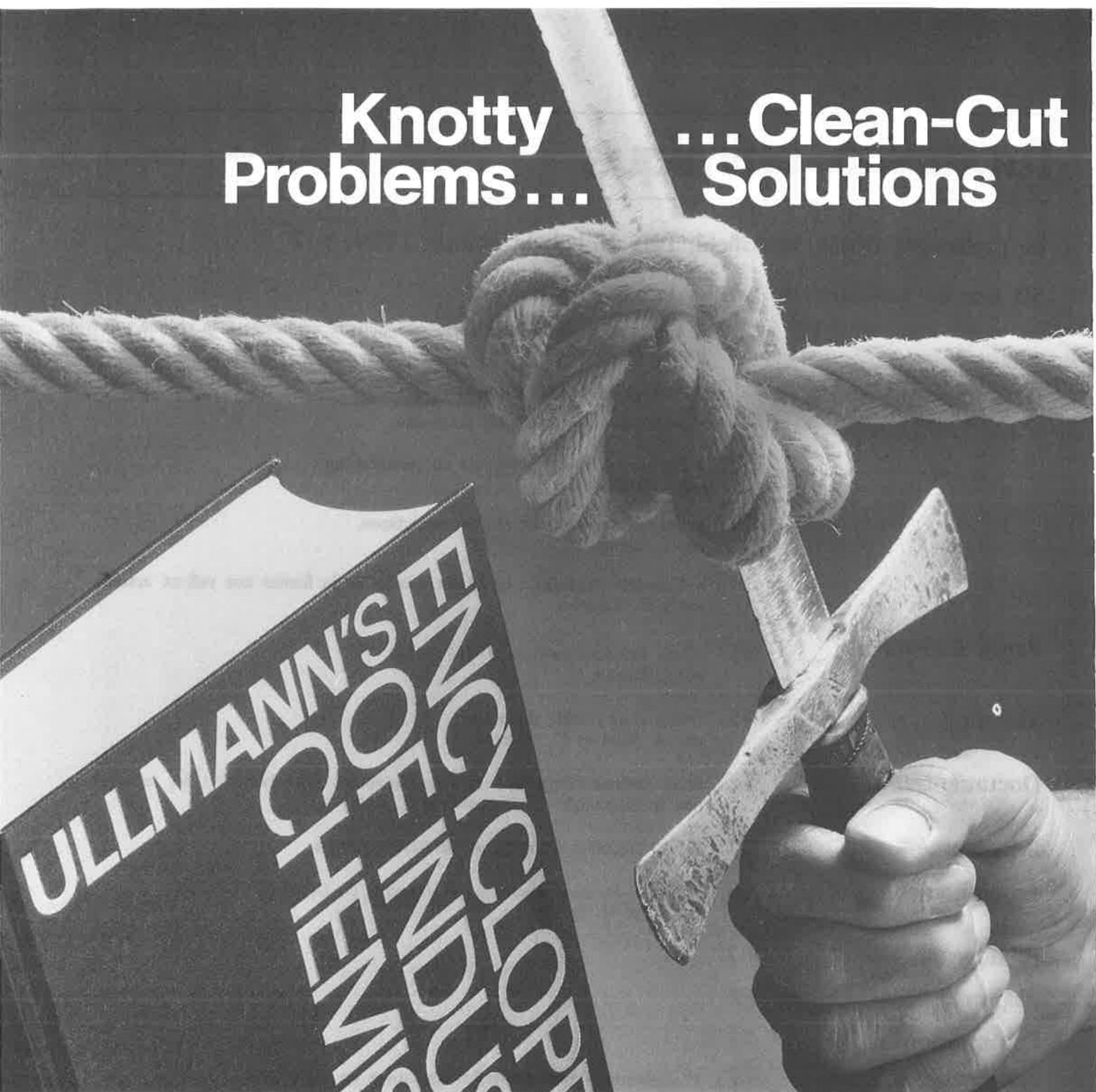
F.F.C.

- Société de Chimie industrielle 87 Fédération Européenne du Génie Biologique : Symposium international sur les biocatalyseurs en synthèse organique, du 14 au 17 avril 1985, au Pays-Bas
- Société Française de Chimie 88 Division Chimie organique :
Journée du 14 décembre 1984, à Paris
Section Centre :
Réunion du 13 décembre 1984, à Orléans
Plis cachetés

Couv. III demandes et offres diverses. Table des annonceurs

Knotty Problems...

... Clean-Cut Solutions



Do you require added knowledge for your new position or project in the chemical industry?
Are you looking for concise information on chemical engineering or materials science?
Do you need reliable data on pollution control or plant safety?
It doesn't matter whether you work with organic or inorganic chemicals, pharmaceuticals or agrochemicals, in biotechnology or nuclear technology.

For USA and Canada: Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441-1705, USA.
For all other countries: Verlag Chemie GmbH, Export Promotion, P.O. Box 1260/1280, D-6940 Weinheim, Fed. Republic of Germany.

Your problem-solver in all cases is

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry

For the first time this standard reference work is available in English. The contents have been completely revised, and it will be published in 36 volumes.

To request your information package please complete the coupon below.

Coupon

Please send me my information package on Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry

Name

Firm/Institution

Street

City, State Zip Code

Country



P.O. Box 1260
D-6940 Weinheim

Le professeur Bruce Merrifield

Prix Nobel de chimie 1984

L'Académie Royale des Sciences de Suède a décidé d'attribuer le Prix Nobel de Chimie de l'année 1984 au Professeur R. Bruce Merrifield de l'Université Rockefeller, New York, États-Unis, pour la mise au point d'une méthode originale de synthèse chimique sur support solide.

La synthèse peptidique en phase solide

L'attribution du Prix Nobel de chimie 1984 à Bruce Merrifield, par delà le couronnement de l'œuvre d'un homme, consacre la reconnaissance d'une science et d'un art, la synthèse chimique des peptides. De nombreuses disciplines biologiques modernes : hormonologie, pharmacologie, neurobiologie, immunologie... doivent maints de leurs spectaculaires développements à cette branche un peu particulière de la synthèse organique.

Les fondements de la synthèse peptidique ont été jetés au début de ce siècle par Emil Fisher et Theodor Curtius mais la première date marquante de son développement est celle de la synthèse de l'oxytocine par Vincent du Vignaud, en 1953, qui suivait d'un an à peine la découverte et la détermination de la structure de cette hormone peptidique. Ce travail était presque aussitôt récompensé par le prix Nobel de Chimie attribué à du Vignaud en 1955. Dans sa synthèse, du Vignaud posait les grands principes de la synthèse peptidique moderne, sous sa forme dite « conventionnelle ».

Dix ans plus tard, Bruce Merrifield publiait les expériences qui sont à la base de sa méthode, et 1963 est la seconde date importante dans l'histoire de la synthèse peptidique.

L'idée conductrice du travail de Merrifield dépasse d'ailleurs le simple cadre de la synthèse peptidique mais a une portée générale en synthèse organique : dans une synthèse multistaples où les divers éléments structuraux d'une molécule de taille importante sont greffés séquentiellement sur un noyau initial, l'ancrage préalable de ce noyau initial sur un polymère insoluble permet de réaliser toute la suite des opérations chimiques sur le polymère, ce

qui entraîne certains avantages tout à fait spécifiques :

- L'isolement du produit de chaque étape se résume en une simple opération d'essorage et de lavage de la résine polymère.
- L'utilisation de gros excès des réactifs en solution permet aisément d'approcher à chaque étape un rendement quantitatif par rapport à l'intermédiaire greffé sur la résine.
- La suite des opérations, pouvant être analysée comme une succession de flux de réactifs et de solvants de lavage sur une

résine confinée dans le petit volume d'un réacteur clos par une paroi filtrante, peut donc être éventuellement effectuée par un automate programmable.

Ce concept de base a été longuement développé par Bruce Merrifield et appliqué à la synthèse des peptides qui s'y prêtait particulièrement bien. Il a, en effet, fallu de patientes mises au point du procédé pour que celui-ci atteigne le degré de fiabilité qu'il atteint maintenant : mise au point de la résine polymère, mise au point de « bras » d'ancrage du peptide sur le polymère pour permettre d'obtenir des

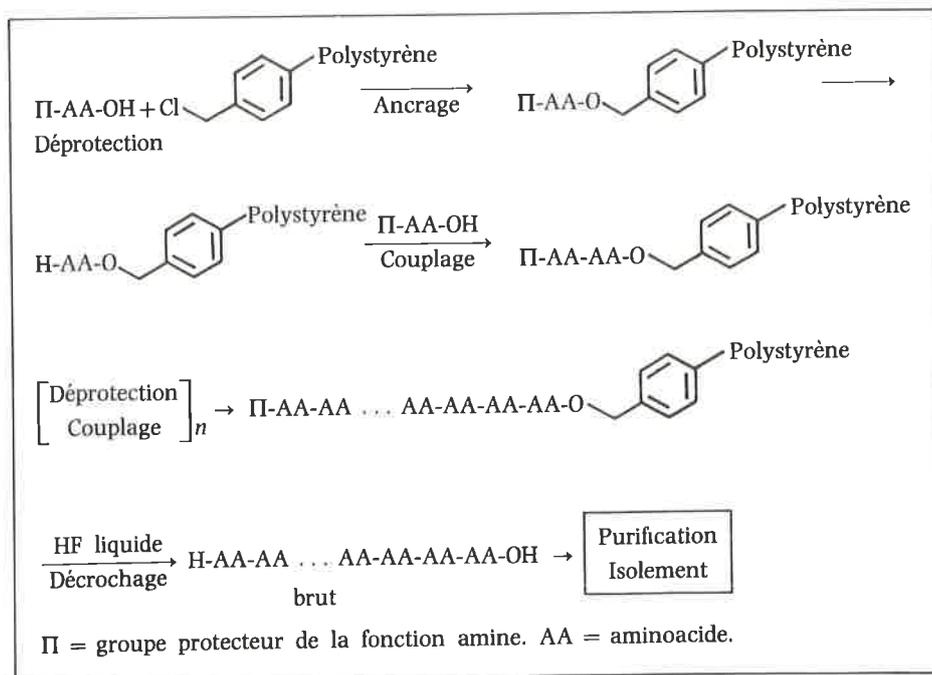


Schéma de principe de la méthode de Merrifield.

condition de couplage satisfaisantes dans la plupart des circonstances, mise au point de systèmes doux et sélectifs de « décrochage » du peptide final du polymère, mise au point de groupes fonctionnels protecteurs adaptés pour protéger les fonctions latérales de certains amino-acides, connaissance approfondie des réactions parasites pouvant intervenir en fonction de la nature des amino-acides introduits de manière à mettre en œuvre des méthodes adaptées pour les éviter.

Tout comme la synthèse conventionnelle, la synthèse en phase solide nécessite beaucoup de savoir faire et reste une affaire de professionnels. Il est nécessaire d'abandonner l'image du biologiste pianotant la séquence du peptide sur l'ordinateur qui pilote l'automate et qui recevra son peptide quelques semaines plus tard; le meilleur automate ne sera efficace que dans les mains du chimiste expérimenté qui saura moduler le programme standard en fonction des exigences particulières de chaque séquence. Ceux qui ont cru, après

l'essor de la méthode de Merrifield, pouvoir se passer des chimistes ont connu de cruelles déconvenues.

Dans les mains de chimistes avertis, elle a permis de préparer des milliers de peptides destinés à l'investigation pharmacologique ou physiologique, d'antigènes pour la production d'anticorps ou de vaccins synthétiques. Son principal domaine d'application est en effet la préparation rapide de petites quantités, de 1 à 500 milligrammes, de peptides ayant jusqu'à une quarantaine d'amino-acides mais le plus souvent moins de vingt, destinés à une étude biologique ou biochimique et représentant, soit un produit naturel extrêmement peu abondant et difficile à isoler, soit des analogues non naturels. La méthode de Merrifield a, en particulier, joué un rôle important dans le travail de Roger Guillemin sur les hormones peptidiques, travail couronné par le prix Nobel de Médecine en 1976.

Cependant, elle n'a pas détrôné la méthode

conventionnelle de synthèse en solution et les synthèses efficaces de très longs peptides récemment publiées, en particulier par les écoles allemande, suisse et japonaise, sont très souvent effectuées par assemblage de segments peptidiques en solution. La méthode en solution reste la plus efficace au niveau de la production de quantités importantes par exemple dans l'industrie, quand l'optimisation initiale est rentabilisée par la répétition du processus de synthèse. La présence d'amino-acides « exotiques », non codés par le code génétique, comme il en existe fréquemment dans les antibiotiques peptidiques est également une indication pour la synthèse en solution.

D'autres branches de la synthèse organique ont également bénéficié de l'application des idées de Merrifield, en particulier la synthèse des oligonucléotides et des fragments de gènes, ainsi que tout le secteur des réactifs chimiques greffés sur résine polymère.

Bertrand Castro *

* Bertrand Castro, professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier anime le groupe de chimie des amino-acides et des peptides au sein du Centre CNRS-INSERM de pharmaco-endocrinologie à Montpellier. Il poursuit des recherches sur la conception de nouveaux médicaments fondés sur les structures d'effecteurs ou d'inhibiteurs peptidiques.

Apport de la découverte de la radioactivité artificielle à la chimie minérale *

R. Guillaumont ¹

50 ans de radioactivité artificielle

Nous avons regroupé dans ce numéro la plupart des conférences présentées au cours de la réunion organisée, à Orléans, le 14 mars 1984, par le service du Cyclotron (Directeur P.H. Albert), pour commémorer le 50^e anniversaire de la radioactivité artificielle, ainsi que celle faite par R. Guillaumont, dans le cadre d'une manifestation organisée sur le même thème par l'Université P. et M. Curie.

On trouvera, de plus, dans les « Pages d'histoire », une biographie de Marie Curie, par J. Hurwic.

La découverte de la radioactivité artificielle, en permettant de créer des isotopes radioactifs de tous les éléments naturels, a eu des conséquences bien connues en chimie, à l'égal de celles que cette découverte a eue dans d'autres disciplines.

Tout d'abord, elle a permis de généraliser, à l'ensemble des éléments de la classification périodique, la méthode des indicateurs radioactifs élaborée vers 1921 (Hevesy, Paneth) dont le domaine d'application était très restreint en raison du petit nombre de radioéléments naturels ayant des isotopes radioactifs utilisables pour le marquage.

L'emploi intensif de radionucléides artificiels pour effectuer de nombreux marquages a permis, non seulement le développement de recherches de « chimie isotopique », mais aussi le développement d'études qui n'auraient pu être abordées sans les indicateurs isotopiques radioactifs telles que les études des réactions d'échanges et des processus d'autodiffusion. De même, le domaine de la chimie des atomes chauds a largement bénéficié de la possibilité de produire à volonté des atomes radioactifs aux caractéristiques bien définies.

L'utilisation des rayonnements émis par les radionucléides, soit à des fins de synthèse chimique, soit pour étudier l'ordre local par effet Mössbauer est également suffisamment connue, pour que je n'insiste pas non plus sur cet aspect.

L'ensemble de ces conséquences très importantes, mais auxquelles on est habitué, au point d'oublier les impacts considérables qu'elles ont eu en chimie, apparaît sur la figure 1.

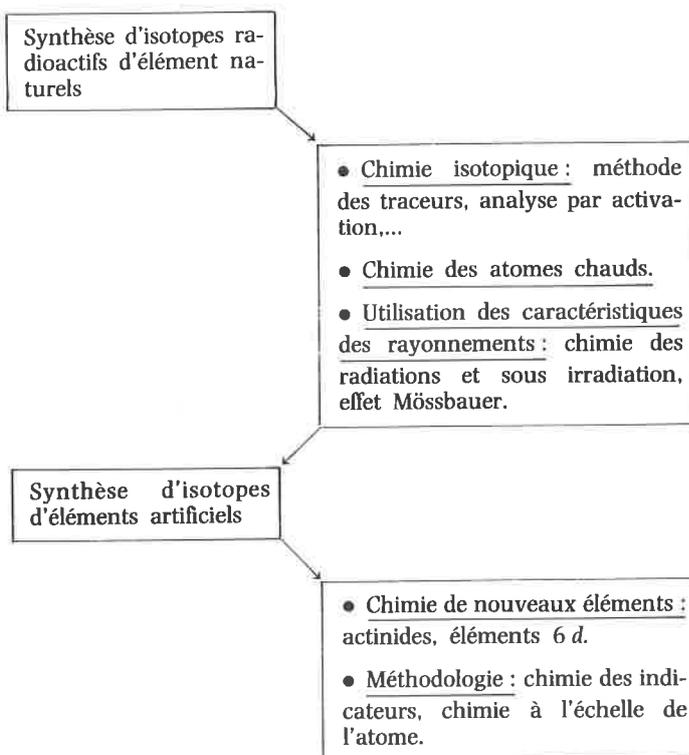


Figure 1. Conséquences de la découverte de la radioactivité artificielle en chimie.

¹ Laboratoire de radiochimie, I.P.N., B.P. n° 1, 91406 Orsay Cedex.

* Conférence prononcée, le 21 mars à l'ENSC de Paris, à l'occasion du 50^e anniversaire de la découverte de la radioactivité artificielle, dans le cadre des manifestations organisées par l'Université Pierre et Marie Curie.

En revanche, la recherche de radionucléides artificiels, lancée dès 1934, a conduit à la synthèse d'isotopes de masse moyenne et lourde d'éléments n'existant pas dans la nature, ou seulement en quantités si faibles qu'il est, pour certains, difficile de les détecter. Ces radioéléments artificiels sont essentiellement des éléments transuraniens. Cette recherche a eu pour conséquences importantes (figure 1) :

1. d'offrir aux chimistes la possibilité de travailler sur de nouveaux éléments dont les propriétés se sont révélées souvent très différentes de celles des éléments naturels;
2. de permettre le développement d'une méthodologie nouvelle dans l'étude de la matière extrêmement diluée;
3. et, évidemment, d'élargir les domaines déjà mentionnés : « chimie isotopique », « chimie des atomes chauds », utilisation des caractéristiques et/ou de l'intensité des rayonnements.

Ce sont les deux premiers aspects de l'apport de la découverte de la radioactivité artificielle à la chimie que je voudrais développer, car ils sont moins connus que les aspects plus traditionnels de l'utilisation des isotopes radioactifs.

I. Radioéléments artificiels et leur importance

I.1. Les éléments manquants avant l'uranium

Vers 1934, une version de la classification périodique des éléments aurait pu être celle de la figure 2. Elle se serait terminée avec l'uranium. Quatre cases, aujourd'hui occupées par Tc, Pm, At et Fr restaient vides. Deux d'entre elles correspondant à des radioéléments artificiels ont été remplies avec la découverte de Tc et Pm. Le premier isotope de At a été produit par réaction nucléaire, puis cet élément a été ensuite identifié comme un radioélément naturel. Le francium a été découvert comme élément en filiation avec l'actinium. Les réactions nucléaires mises en œuvre pour la préparation des premiers isotopes de ces éléments sont reportées figure 3. Aujourd'hui, Tc et Pm sont produits dans les réacteurs nucléaires à neutrons thermiques et modérés à l'eau légère (REL) en quantités importantes (de l'ordre de 0,85 kg et 0,1 kg par tonne d'uranium).

s																		p										He				
1a		2a																3b	4b	5b	6b	7b	2									
2	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne										
3	Na	Mg	3a	4a	5a	6a	7a	8	1b	2b	Al	Si	P	S	Cl	Ar																
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U																										
																		f														
																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
																		Lanthanides														

Figure 2. Tableau périodique vers 1934.

I.2. Les éléments transuraniens « actinides »

Si la fission a été découverte alors qu'on cherchait les transuraniens, c'est par une sorte de compensation que le premier isotope du premier élément transuranien : ^{239}Np , a été découvert en 1940, au cours d'expériences sur la fission. Dès cette époque, les

J'aborderai donc, successivement, les points suivants :

- Radioéléments artificiels et importance.
- Propriétés chimiques originales des actinides et leur place dans la classification périodique.
- Chimie à l'échelle des indicateurs et à l'échelle de l'atome.

Je ne reviendrai pas sur les aspects historiques, ni sur les principales étapes de leurs développements dans lesquelles les expériences de chimie ont joué un rôle décisif. Je voudrais simplement noter ici que cette découverte a changé les rapports de l'homme à la matière en modifiant l'état d'esprit des scientifiques devant la radioactivité sur laquelle, avant 1934, on ne pouvait pas agir. C'est cette idée neuve qui va désormais conduire les scientifiques à produire des isotopes radioactifs d'éléments naturels, puis d'éléments artificiels au rythme du développement des technologies nucléaires, et à découvrir la fission, d'abord de l'uranium, puis du plutonium. La découverte de la fission, conséquence inattendue de celle de la radioactivité artificielle a eu, comme on le sait, une importance politique et économique qui marque notre époque.

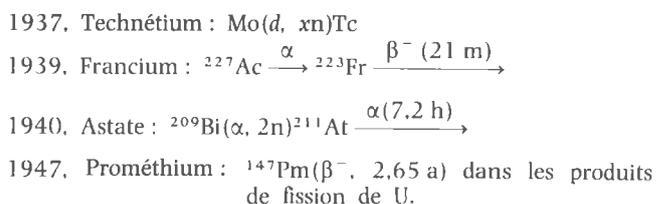


Figure 3. Découverte des éléments manquants avant l'uranium.

expériences d'identification chimique montrent qu'il ne s'agit pas d'un eka-Re, mais d'un élément aux propriétés nouvelles. La même année, ^{238}Pu est découvert. Cet élément est d'abord produit en quantité impondérable, puis isolé, en 1942, à l'échelle du milligramme. Très rapidement, des kilogrammes de plutonium (1945), puis des tonnes (aujourd'hui) sont obtenus en l'extrayant des combustibles irradiés des réacteurs nucléaires. Ces étapes de synthèse du plutonium en réacteur au sein de l'uranium par irradiation neutronique, puis d'extraction chimique du plutonium de l'uranium irradié, ont été décisives pour la synthèse des éléments de $Z > 94$, car cet élément ainsi isolé, a pu être irradié avec des particules légères pour obtenir Am et Cm. De même, Am et Cm, eux aussi séparés de l'uranium où ils sont produits par une irradiation neutronique prolongée, ont pu servir de cible pour obtenir Bk et Cf. Plus tard, des cibles d'éléments lourds, bombardés avec des particules alpha ou des ions lourds conduiront aux derniers éléments de la série des actinides. On notera, en examinant la figure 4 qui regroupe les processus ayant conduit à la découverte des éléments 93 à 103, que Es et Fm ont été découverts dans les débris d'une explosion thermonucléaire.

Aujourd'hui, d'autres voies sont utilisées pour produire divers isotopes d'actinides. Leur synthèse, jusqu'à Es, est effectuée par irradiation neutronique dans les réacteurs nucléaires à haut flux. Pour les suivants, on irradie avec des particules chargées des cibles lourdes et leur production n'est que de quelques milliers à quelques dizaines d'atomes par irradiation (tableau 1).

Les premiers éléments transuraniens, Np à Cm, créés dans les réacteurs nucléaires courants (REL), sont les éléments qui constituent le support le plus important de la recherche fondamentale et appliquée sur les éléments lourds et qui interviennent dans plusieurs domaines :

1940, Neptunium :	$^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-(2,3 \text{ j})}$
1940, Plutonium :	$^{238}\text{U}(d, 2n)^{238}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} ^{238}\text{Pu} \xrightarrow{\alpha(90 \text{ a})}$
1944, Américium :	$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)^{240}\text{Pu}(n, \gamma)^{241}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} ^{241}\text{Am} \xrightarrow{\alpha(458 \text{ a})}$
1949, Curium :	$^{239}\text{Pu}(\alpha, n)^{242}\text{Cm} \xrightarrow{\alpha(162 \text{ j})}$
1950, Berkélium :	$^{241}\text{Am}(\alpha, 2n)^{243}\text{Bk} \xrightarrow{\alpha, \text{CE}(4,5 \text{ h})}$
Californium :	$^{242}\text{Cm}(\alpha, n)^{245}\text{Cf} \xrightarrow{\alpha, \text{CE}(44 \text{ m})}$
1952, Einsteinium } Fermium }	$\left. \begin{array}{l} \text{Débris de bombe thermonucléaire} \\ ^{238}\text{U}(15 \text{ à } 17n, \gamma)^{253-255}\text{U} \xrightarrow{\alpha, \beta^-} \end{array} \right\} \begin{array}{l} ^{255}\text{Es} \xrightarrow{\beta^-(24 \text{ j})} ^{255}\text{Fm} \xrightarrow{\alpha(21 \text{ h})} \\ ^{253}\text{Es} \xrightarrow{\alpha(20 \text{ j})} \end{array}$
1955, Mendélévium :	$^{253}\text{Es}(\alpha, n)^{256}\text{Md} \xrightarrow{\alpha(1,3 \text{ h})}$
1958, Nobélium :	$^{244}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 6n)^{254}\text{No} \xrightarrow{\alpha(3 \text{ s})}$
1961, Lawrencium :	$^{249 \text{ à } 252}\text{Cf}(^{10, 11}\text{B}, xn)^{257}\text{Lr} \xrightarrow{\alpha(8 \text{ s})}$

Figure 4. Découverte des éléments transuraniens : 1. Actinides.

1965	104	Kurchatovium	Ku	$^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{260}104 \xrightarrow{\text{FS}(0,3 \text{ s})}$
		Rutherfordium	Rf	
1967	105	Nielsbohrium	Ns	$^{243}\text{Am}(^{22}\text{Ne}, 4n)^{261}105 \xrightarrow{\text{FS}(2 \text{ s})}$
		Hahnium	Ha	
				$^{249}\text{Cf}(^{18}\text{O}, 4n)^{263}106 \xrightarrow{\alpha(0,9 \text{ s})}$
1974	106			$^{207-208}\text{Pb}(^{54}\text{Cr}, 2 \text{ et } 3n)^{259}106 \xrightarrow{\text{FS}(7 \cdot 10^{-3} \text{ s})}$
1976	107			$^{209}\text{Bi}(^{54}\text{Cr}, 2n)^{262}107 \xrightarrow{\alpha(4 \cdot 10^{-3} \text{ s})}$
1982	109			$^{209}\text{Bi}(^{58}\text{Fe}, n)^{266}109 \xrightarrow{\alpha(\sim 10^{-3} \text{ s})}$
Le 26 mars 1984, la découverte de l'élément 108 a été annoncée :				
				$^{208}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, n)^{257}108 \xrightarrow{\alpha(\sim 10^{-3} \text{ s})}$

Figure 5. Découverte des éléments transuraniens : 2. Éléments 6 d.

- sources radioactives et notamment sources de puissance pour produire de l'énergie (satellite);
- cycle des combustibles nucléaires;
- gestion des déchets radioactifs;
- écologie à la suite de leur introduction dans la géosphère et la biosphère.

Les autres, excepté Cf utilisé comme source de neutrons (1 g de Cf

²⁵² est équivalent à un petit réacteur de recherche), restent des éléments confinés dans les laboratoires de recherche fondamentale.

1.3. Les éléments transuraniens : 6 d

Les divers isotopes des éléments 6 d sont obtenus, atome par atome, par réaction avec des ions lourds sur des cibles appropriées. Cela est essentiellement dû à la diminution des probabilités de réaction

Tableau 1. Production annuelle des isotopes d'actinides (excepté U.R.S.S.).

	Période	Total
U 233	$1,6 \cdot 10^5$ a	x 100 g
Np 237	$2,14 \cdot 10^6$ a	x kg
Pu civil	—	t
militaire	—	—
238	86 a	x 10 kg
242	$3,8 \cdot 10^5$ a	x kg
Am 241	434 a	kg
243	7 700 a	kg
Cm 242	160 j	—
244	18 a	x 100 g
248	$3,6 \cdot 10^5$ a	g
Bk 249	314 j	g
Cf 252	2,6 a	g
Es 253	20 j	mg
254	276 j	x μ g
255	40 j	μ g
Fm 257	160 j	μ g
Fm 255	20 h	11^{11} atomes
Md 256	77 m	10^6 atomes
No 255	3 m	10^3 atomes
Lr 256	31 s	10

Des quantités de Ac 277, de l'ordre du kilogramme, et de Pa 231, de l'ordre de 150 grammes, ont été produites.

nucléaire et des périodes avec l'augmentation de Z. Les réactions nucléaires ayant conduit à la découverte des éléments 6d sont reportées sur la figure 5.

I.4. Conclusion

Aujourd'hui, on a identifié 109 éléments. Depuis 1934, 21 éléments, dont tous les isotopes sont radioactifs et artificiels, ont

II. Propriétés chimiques originales des actinides et classification périodique

Les comportements chimiques de Tc et Pm n'ont rien révélé de très particulier par rapport aux autres éléments, sinon que Tc est peut être le meilleur des agents anticorrosion connu. On notera que l'utilisation de ^{99m}Tc comme indicateur quasi universel en médecine nucléaire a stimulé les recherches dans le domaine de la chimie à l'échelle des indicateurs.

Par ailleurs, des expériences chimiques, certes limitées, portant sur quelques atomes des éléments 104 et 105 ont montré qu'ils étaient respectivement tétra- et pentavalents. Ce sont des homologues de Hf et Ta. Leur place dans la classification ne pose pas de problème.

En revanche, avec les actinides, Ac à Lr, on est en présence d'une famille d'éléments aux propriétés originales, à la fois par rapport aux éléments d et par rapport aux lanthanides. Cette originalité est essentiellement due à :

- la présence d'électrons 5f. Ces électrons internes, moins liés que les 4f, sont sensibles à leur environnement jusqu'à participer à certaines liaisons dans les conditions normales, au début de la série, et même à se délocaliser totalement. De là découlent des propriétés thermodynamiques, magnétiques et spectroscopiques particulières, dominées par des effets relativistes,
- la multiplicité des degrés d'oxydation (figure 7) qui les apparente aux éléments de transition d et les différencie nettement des

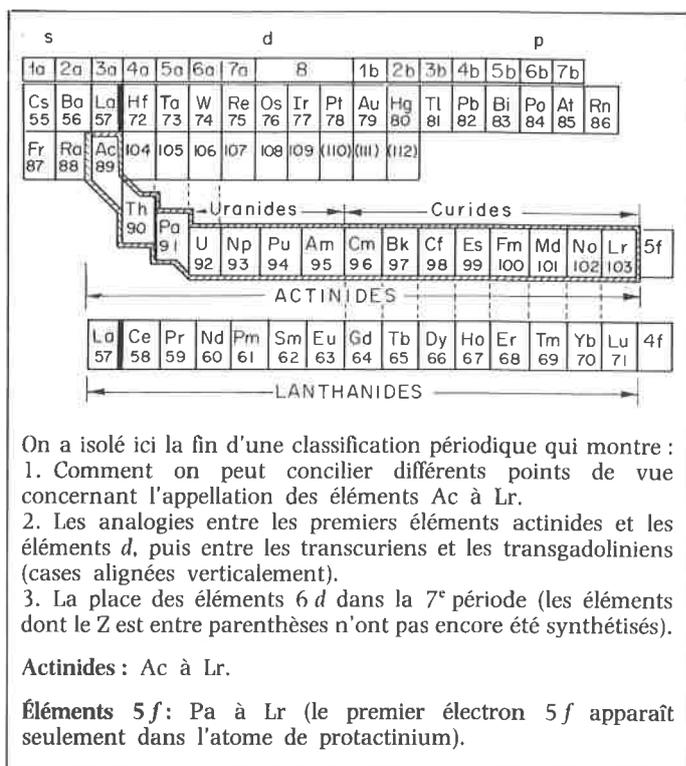


Figure 6. Place des actinides dans la classification périodique.

été ajoutés aux éléments connus à cette époque, ce qui correspond à une extension de 20 % de la classification périodique. Une version moderne de la fin de la classification est reportée figure 6. Elle concilie les points de vue de la structure électronique des atomes et des propriétés chimiques des nouveaux éléments dont je voudrais maintenant évoquer les plus originales, lesquelles concernent d'ailleurs essentiellement celles des actinides.

lanthanides. En particulier, on assiste à la stabilisation de l'état bivalent avec Z. De là découlent des propriétés redox uniques pour leurs entités en solution qui conduisent à un comportement complexe des premiers d'entre eux en milieu liquide, indépendamment des effets radiolytiques, lesquels dépendent des activités spécifiques des isotopes utilisés,

- la possibilité qu'offrent certains isotopes des actinides d'étudier la transformation d'un élément en un autre, c'est-à-dire d'étudier par exemple les conséquences physico-chimiques de la radioactivité alpha à l'état solide en quantité pondérable. Leurs périodes ne sont ni trop longues pour avoir à attendre longtemps les effets, ni trop courtes pour pouvoir préparer les échantillons. Les méthodes classiques d'analyse peuvent alors être largement utilisées et directement, ce qui n'est pas le cas en chimie des atomes chauds.

La place dans la classification périodique des éléments Ac à Lr et leur appellation a soulevé beaucoup de discussions. La dénomination d'éléments « actinides » résulte aujourd'hui d'un consensus général à reconnaître que cette appellation historique est commode, mais on ne doit pas l'accepter comme traduisant une homogénéité de comportement telle qu'on l'entend lorsqu'on parle des lanthanides. Il est peut-être plus significatif d'appeler ces éléments, éléments 5f.

Pour tenir compte de toutes les particularités des actinides, en

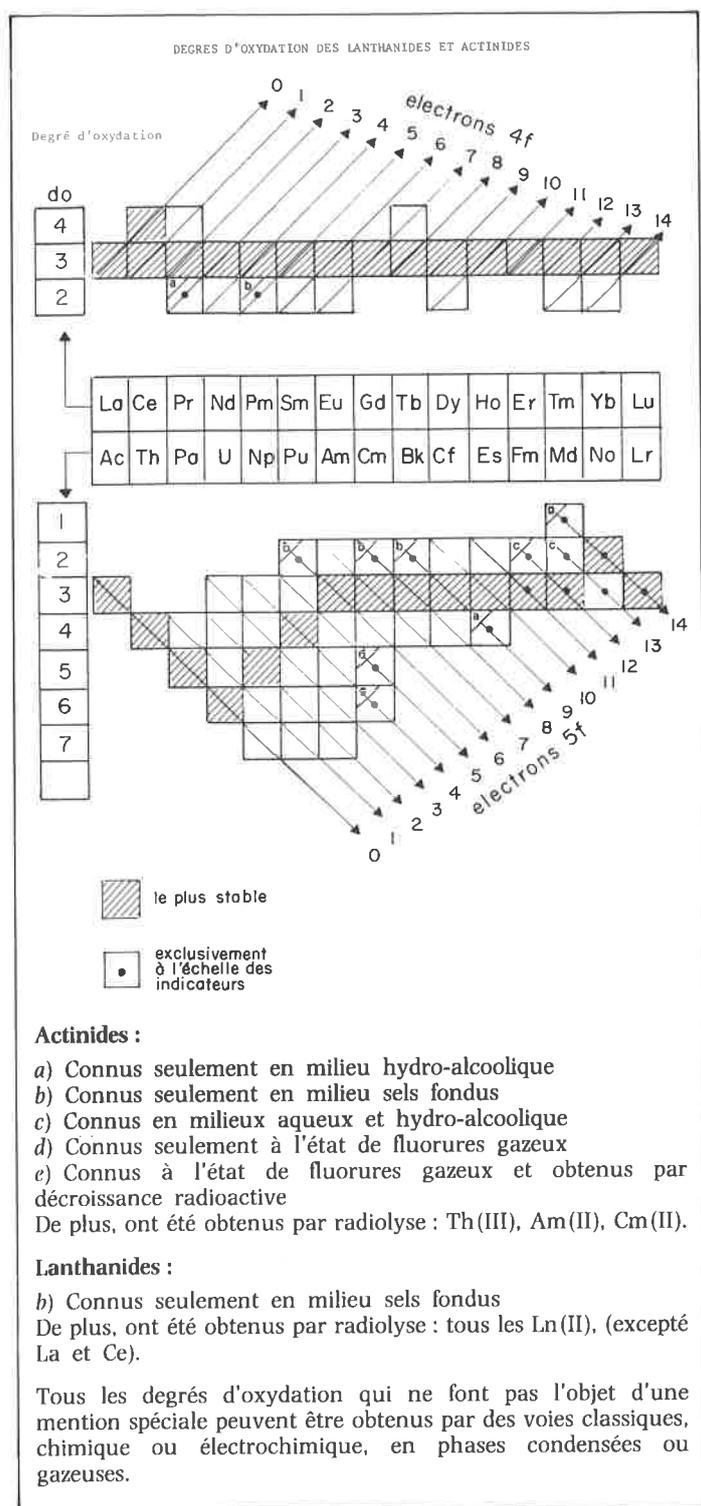


Figure 7. Degrés d'oxydation des lanthanides et actinides.

particulier pour tenir compte de ce que les atomes de Ac et Th sont dépourvus de ces électrons et pour les comparer avec les éléments 4f, la disposition des actinides dans le tableau périodique présentée figure 7 est tout à fait adéquate.

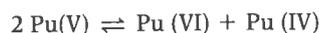
Afin d'illustrer leurs propriétés, je voudrais très rapidement évoquer quelques points, essentiellement empruntés à la chimie des premiers éléments transuraniens, la mieux connue. Dans l'état métallique ou semi-métallique, c'est pour ces éléments que les électrons 5f sont les plus délocalisés. Une de ces manifestations spectaculaires est certainement l'existence, unique dans le tableau périodique, de six phases différentes pour le

plutonium entre la température ambiante et son point de fusion assez faible (environ 800 °C). Le Sm, « homologue » de Pu, n'a qu'une forme allotropique.

Dans les chalcogénures et pnictures semi-métalliques, c'est pour le neptunium et le plutonium que la délocalisation : orbitale 5f-orbitale p, c'est-à-dire l'effet néphélauxétique, est le plus important, alors qu'il est inexistant avec les lanthanides correspondants.

Dans les composés ioniques, l'effet de l'environnement sur les électrons 5f des ions est beaucoup plus sensible que pour les ions lanthanides. Ce sont les données spectroscopiques extrêmement riches qui le révèlent le mieux. Par exemple, l'effet de l'incommensurabilité sur les propriétés optiques d'un ion : absorption, émission, temps de vie, a seulement été mis en évidence avec les ions tétravalents des actinides comme ceux de l'uranium et du neptunium.

La richesse des propriétés redox des entités du plutonium en solution aqueuse est responsable de l'existence simultanée possible, et en quantités comparables, de quatre degrés d'oxydation pour le plutonium : Pu(III) à Pu(VI) qui apparaissent à la suite de la dismutation de Pu(V) :



et de la réaction redox :



en milieu acide.

Toujours dans le domaine de la chimie en solution, on peut citer l'existence de complexes cation-cation, mise en évidence pour la première fois, avec le neptunium V et l'uranium VI : NpO_2^+ , UO_2^{2+} . Aujourd'hui, de nombreux complexes cation-cation simples ou mixtes sont connus. Enfin, on peut constater une curieuse identité de comportement du plutonium avec le ruthénium à l'état de fluorures gazeux que son comportement général ne laisse pourtant pas prévoir.

Pour terminer et afin d'illustrer le point très particulier de l'étude des conséquences chimiques des transformations radioactives à l'échelle macroscopique, je citerai l'étude de la transformation de composés cristallisés d'einsteinium 253 (α , 20 j) en berkélium 249 (α , 314 j), suivie par diffraction X et spectroscopie sur des microgrammes de matière.

L'étude des actinides a largement enrichi les méthodes de la chimie analytique séparative, lorsqu'il s'est agi d'abord d'isoler des quantités impondérables, puis extrêmement faibles, puis très importantes d'actinides à partir des cibles irradiées.

Le processus industriel intégrant l'ensemble de ces acquisitions est le traitement des combustibles irradiés. Il s'agit probablement là d'une des opérations chimiques les plus difficiles à réaliser où se conjuguent les multiples effets d'un comportement chimique complexe et d'une radioactivité intense de ces matériaux, de l'ordre d'un million de curies par tonne pour les combustibles de la filière à eau légère (REL) et plus pour ceux de la filière à neutrons rapides (RNR). La figure 8 permet de juger de l'efficacité de la méthode utilisée.

Le traitement de ces matériaux a, en outre, suscité le développement du génie chimique des matières radioactives, souvent particulier en raison des problèmes de criticité.

Un autre exemple de traitement de cibles irradiées, à l'opposé de celui-ci, est celui de l'identification indirecte de la production d'un isotope de l'élément 109 par la présence du californium dans une cible de 500 mg de bismuth irradié avec des ions de fer (figure 9). Huit atomes de Cf radiochimiquement pur ont été identifiés en deux expériences. La section efficace de production de l'élément 109 est de l'ordre de 10^{-36} barn, ce qui ne représente qu'une production de quelques atomes par jour même avec les faisceaux les plus intenses actuellement réalisés.

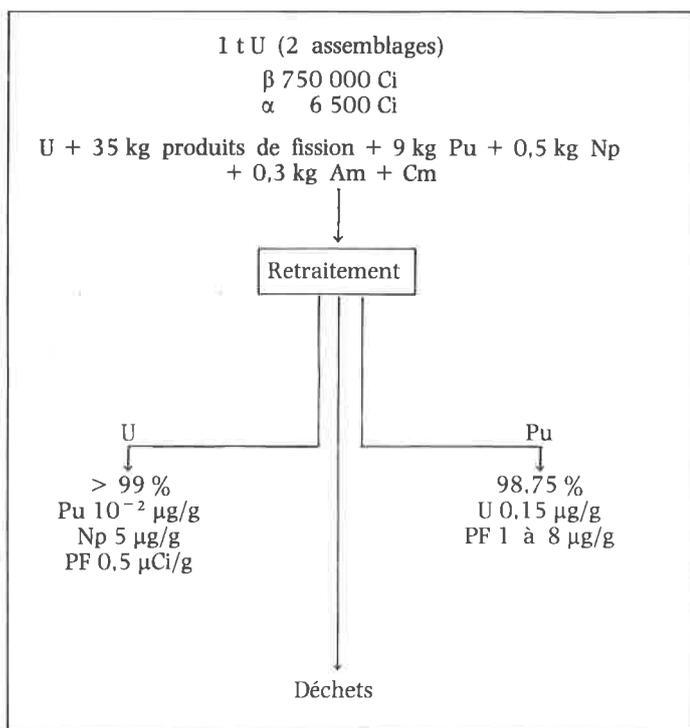


Figure 8. Retraitement d'un combustible de réacteur eau légère, irradié à $33\,000\text{ MWjt}^{-1}$ et âgé de 3 ans.

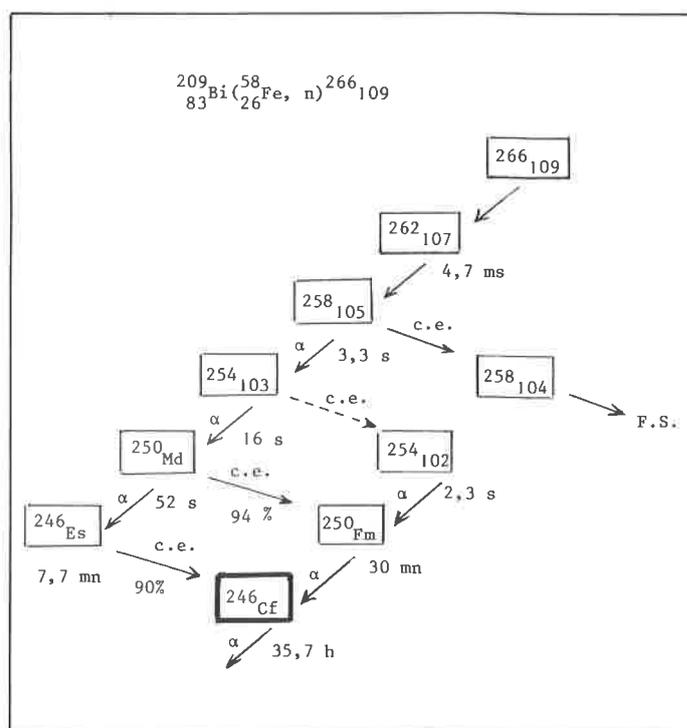


Figure 9. Chaîne de décroissance alpha des isotopes $^{266}_{109}\text{Po}$, $^{262}_{107}\text{Po}$, $^{258}_{105}\text{Po}$.

III. Méthodologie

La production de radionucléides artificiels, le plus souvent en quantité impondérable, a permis de développer et d'affiner les méthodes radiochimiques d'étude de la matière très diluée, méthodes initiées dès la découverte des radioéléments naturels. Aux concentrations de 10^{-10} à 10^{-15} molaire, les seules mesures possibles sont des mesures de radioactivité, et les seules études que l'on peut conduire concernent les interactions entre l'élément considéré et un macrocomposant, pour des raisons évidentes de cinétique. Comme la radioactivité est un phénomène nucléaire insensible au cortège électronique, on comprend qu'il est impossible de distinguer deux entités de l'élément présentes dans une même phase. Alors, les seules méthodes utilisables sont des méthodes de partage entre deux phases ou bien de transport (figure 10). Ce sont ces méthodes « radiochimiques », au demeurant classiques et utilisables aux concentrations habituelles, qui ont largement bénéficié de la découverte de la radioactivité artificielle. Aujourd'hui, elles sont bien connues et sont devenues « classiques ». Les coefficients de distribution D caractéristiques de

chaque élément dans divers degrés d'oxydation sont répertoriés pour de nombreux systèmes biphasés. A l'échelle des indicateurs, l'utilisation des méthodes radiochimiques permet d'atteindre des données thermodynamiques à partir de mesures de D .

Les faibles sections efficaces de certaines réactions nucléaires et la grande instabilité des noyaux créés conduisent, malgré le développement des technologies nucléaires : accélérateurs à haute énergie et intensité, détecteurs performants, à ne produire et, par conséquent à n'identifier, que quelques atomes radioactifs et, à la limite, un seul. C'est le cas, par exemple, de la production des éléments $6d$. Dès lors, s'est présenté le problème de leur identification chimique dans ces conditions inhabituelles et extrêmes.

Ce problème a un sens car une séparation de quelques atomes, voire d'un atome, est possible du fait que lors d'une réaction nucléaire, l'atome formé (fragment lourd) quitte la cible mince dans le sens du faisceau incident. Ensuite, l'identification doit être rapide car la probabilité de le voir se désintégrer à t pendant dt , seul moyen de détecter sa présence, varie selon la loi :

$$\frac{dp}{dt} = \lambda e^{-\lambda t}$$

λ étant très faible, $\frac{dp}{dt}$ diminue très vite avec le temps (figure 11).

Ce problème a été résolu pour les cas les plus contraignants en utilisant pour l'identification chimique, parmi les méthodes de partages, celles qui peuvent être mises en œuvre de façon dynamique (chromatographies) et qui sont les plus rapides. En effet, en raison du nombre élevé de partages élémentaires successifs entre les phases que subit l'atome ou l'entité dans laquelle on peut l'engager, on obtient un effet statistique dans le temps, remplaçant l'effet statistique classique dû au nombre très élevé d'atomes ou d'entités. Ainsi, le déplacement le long du système chromatographi-

- Seules possibilités de détection et de mesure : Mesures de radioactivité.
- Seules études possibles : Interaction élément-macrocomposant.
- Seules méthodes utilisables :
 - Méthodes de partage.
 - Méthodes de transport.
- Données obtenues : Données thermodynamiques.

Figure 10. Chimie à l'échelle des indicateurs : 10^{-10} à 10^{-15} M.

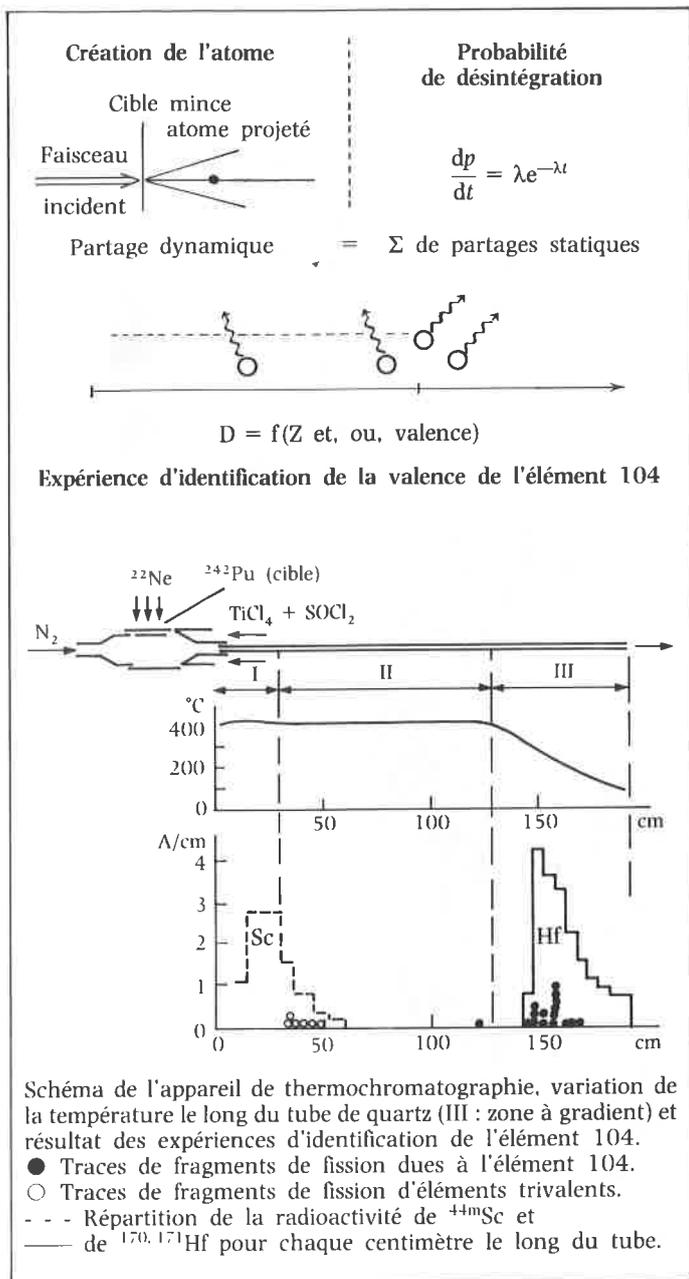


Figure 11. Chimie à l'échelle de l'atome.

que qui dépend de Z et/ou de la valence de l'élément dans l'entité, reste significatif à la limite pour un seul atome ou entité. A cet égard, la thermochromatographie est une méthode bien adaptée. Elle a permis de montrer que l'élément 104 est tétravalent et que le 105 est pentavalent.

Dans d'autres cas moins contraignants, pour ce qui concerne le temps de vie des quelques atomes formés, on a utilisé des méthodes de partage statique telles que l'extraction par solvant, en les répétant pour avoir une valeur statistique de D .

Les expériences sont simples dans leur principe, mais généralement compliquées dans leur mise en œuvre en raison de l'échelle des temps à respecter. Elles nécessitent d'être automatisées et informatisées auprès d'accélérateurs.

Conclusion

On peut dire, pour conclure, que l'apport de la découverte de la radioactivité artificielle à la chimie, et notamment à la chimie minérale, a été considérable. En dehors de l'enrichissement qu'ont apporté les utilisations directes des radionucléides comme traceurs ou des rayonnements qu'ils émettent, on retiendra comme principales conséquences :

- l'extension du tableau périodique de 20 % par rapport à ce qu'il était en 1934;
- la possibilité de découvrir une nouvelle famille d'éléments : les actinides, aux propriétés dominées par la présence d'électrons $5f$, et différente de la famille des lanthanides. A cet égard, l'interprétation des résultats obtenus, souvent curieux, a nécessité l'approfondissement de la théorie et de la connaissance des effets des rayonnements toujours présents, la recherche de corrélations semi-empiriques et la mise au point de nouvelles méthodes d'expérimentation avec la matière radioactive. Elle a aussi conduit à l'approfondissement de la connaissance des lanthanides, éléments de comparaison des $5f$;
- la possibilité d'enrichir les méthodes d'étude de la matière extrêmement diluée en allant vers la chimie à l'échelle de l'atome;
- et, enfin, le développement de la chimie et de la technologie associée, du traitement des combustibles irradiés.

On peut se demander, si cet apport va encore augmenter. Pour ce qui concerne la synthèse d'éléments superlourds, il semble qu'il existe actuellement des écueils sérieux, de différente nature, pour obtenir des noyaux de $Z > 109$. La section efficace de production de cet élément est, comme on l'a dit, très faible : 10^{-36} barn. On peut, en tous cas, rêver à la synthèse d'éléments de $Z > 121$, qui formeraient une série d'éléments « $5g$ » aux propriétés totalement imprévisibles.

Erratum

Article de J. Y. Gal du n° de mars 1984 (page 29), intitulé « Le calcul conditionnel dans l'enseignement de la chimie : comportement des solutions de cuivre en présence d'ammoniac » : A la suite d'une erreur de transcription dans le tableau 1, la figure 1 est erronée pour les valeurs de pH : 9, 11, 13. L'auteur se propose de fournir les rectificatifs qui lui seront directement demandés.

Expoquimia

Salon International de la Chemie

84



Barcelona 19-24 Novembre 1984

- **Matières Premières et Produits Chimiques.**
- **Techniques de Laboratoire et Instrumentation analytique.**
- **Traitement des Eaux.**
- **Ingénierie et Biens de Production.**
- **Pompes, Vannes, Compresseurs et Structures.**
- **Contrôle, Mesure et Automatisation.**
- **Conditionnement et Emballage.**
- **Traitement des Surfaces «Surfas».**

EXPOQUIMIA signifie information. Entreprises, professionnels et fournisseurs du secteur chimique, présentent au Salon les dernières nouveautés: les plus récents procédés, technologies, dispositifs, produits... Et idées, à travers des différents Congrès et Rencontres Techniques prévus au sein de l'Exposition.

EXPOQUIMIA signifie des affaires. Moyennant le contact personnel parmi les assistants, le Salon offre des excellentes opportunités de rencontre de l'offre et la demande mondiales, donc favorisant la diffusion et utilisation des plus intéressantes, économiquement parlant, nouveautés et donnant un aperçu très exact des conditions et évolution du marché.

Avec la présence de 500 entreprises et une surface dédiée aux stands de 26.000 m² EXPOQUIMIA 84 est une opportunité exceptionnelle pour tous les professionnels de la Chimie: un aperçu complet et concentré de tout ce qu'il faut connaître pour être au courant de ce qui se passe à cette industrie.

Des le 19 novembre vous avez un rendez-vous à Barcelona: EXPOQUIMIA 84.



Avda. Reina M.^a Cristina, s/n.
08004 Barcelona - ESPAGNE
Tel. (93) 223 31 01
Telex 50458 FOIMB-E

IBERIA  TRANSPORTEUR OFFICIEL

Allocution de M. Claude Guillemain¹

Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs,

Lorsque M. Muxart m'a téléphoné, il y a 3 mois, pour me demander de faire une allocution à l'occasion de cette commémoration, j'ai été assez surpris et flatté et, avec une suffisance aussi naturelle qu'innocente, j'ai cru que c'était un hommage à des cheveux gris et raréfiés d'avoir pendant 3 ans, il y a 35 ans, trempé dans la saine atmosphère pleine de radon des casemates de ce proto-C.E.A. du Fort de Châtillon. Sans doute aurais-je dû savoir que cette Journée devait se tenir au BRGM, établissement justement célèbre dans notre Orléans-bis pour les possibilités d'accueil de cet amphithéâtre douillet, ce qui explicitait plus simplement mon rôle.

Cette boutade renferme cependant la trame de l'allocution que je vais vous infliger. D'abord, quelques minutes pour vous situer le BRGM au sein de l'ensemble Source, afin que vous ayez envie d'y revenir pour le mieux connaître. Puis, grâce au poids d'années, un peu d'histoire pour resituer l'événement que nous commémorons et enfin, comme sans radioactivité naturelle l'homme aurait eu des difficultés multiples à découvrir l'artificielle, une conclusion plus géologique.

Le BRGM, créé dans les années 1950, est un EPIC*, il a pour mission d'aider à la connaissance et à la gestion du sous-sol national et de contribuer à l'effort d'approvisionnement de la France en matières premières minérales (à l'exception des hydrocarbures). Pour cela il travaille dans un grand nombre de pays qui cherchent à mettre en valeur leurs ressources naturelles. Service public, il réalise la carte géologique du territoire, collecte, valorise et met à la disposition du public tous les renseignements recueillis par lui et les autres sur notre sous-sol. Outil de l'État pour le développement des recherches orientées et appliquées pour les géosciences, il est à la disposition des collectivités locales, régionales, des états pour des travaux dans les domaines de l'infrastructure géologique, des eaux souterraines, des minerais et des matériaux, de l'énergie fossile, de l'aménagement. C'est, je crois, un bon outil du transfert de technologie Nord-Sud et d'ailleurs, depuis plusieurs années, cette dernière activité d'exportation constitue l'un des axes majeurs du développement du Bureau.

Quelques chiffres : 2 200 personnes dont 1 000 ingénieurs et cadres. Un budget de 1 200 MF dont 65 % de travaux sur contrats en France ou à l'exportation (dans plus de 30 pays).

Près de 1 100 personnes travaillent, ici, à la Source, centre scientifique, technique et administratif du BRGM, centre de documentation et d'information national sur les sciences de la Terre. Grâce à l'épopée d'une décentralisation liée à la réussite de la création d'une ville nouvelle tournée vers le tertiaire, nous disposons ici de 40 000 m² construits de 1964 à 1984 sur quelques 30 hectares.

Cela m'a mené bien loin de mes jeunes années, en particulier du début 1949, date de mon entrée au Service de minéralogie du C.E.A. au Fort de Châtillon; dans ce temps béni où la radioactivité était notre Far-West et où nous travaillions joyeusement au milieu de tonnes de minerais à haute teneur avec pour seule ventilation, dans les casemates, celle des hottes Prolabo. 1949 : toute de suite après la divergence de ZOË à Noël 1948, c'est la découverte de la première pechblende française à la Crouzille, en Haute-Vienne, mais surtout, à cette date, je ne suis plus qu'à 15 ans de mes culottes courtes de 1934, année que nous célébrons. Alors je vais me fabriquer des souvenirs grâce à des documents de mon collègue Albert et après avoir feuilleté les livres éculés de mon éveil radioactif, retrouvés grâce à vous : « Les deux infinis » de Marcel Boll (1938), la première édition de 1939 d'« Atomes, radioactivité, transmutations » de Maurice de Broglie, la « Vie et transmutation des atomes » de Jean Thibaud, quelques cours de 1949-1950 donnés par Irène Joliot-Curie et ses collègues, et des souvenirs de récits et de légendes des tribus cavernicoles châtillonaises.

1895 : Röntgen, les RX induisent la découverte des « rayons uraniques » par Becquerel en 1896, de la radioactivité de l'uranium, puis du thorium, pour arriver, en 1898, à la séparation du polonium et du radium par Pierre et Marie Curie. Je citerai ensuite : 1903, Rutherford et Soddy admettent que l'énergie émise par le radium vient de la désintégration du noyau; un saut et, en 1919, Rutherford, bombardant l'azote avec des particules alpha, réalise le grand œuvre des alchimistes en provoquant la première transmutation artificielle, celle de l'azote en oxygène.

En France, à la fin des années 1920, l'ère des sciences universitaires donc pures, basées sur l'École Normale, l'exception, la philanthropie, la soupente et la toile d'araignée, était en train de passer la main; les membres du Cercle Curie, les Perrin, Urbain, Mayer, Langevin, prenaient le pouvoir, ils avaient, au sommet de leurs carrières, entre 55 et 65 ans, et voulaient changer la bureaucratie universitaire, en particulier en physique atomique où, depuis les Curie, les Français ne s'étaient illustrés que par le génie isolé d'un Louis de Broglie. Nombre d'étudiants de valeur étaient dans une impasse, dont Joliot, marié avec Irène Curie qui, préparateur particulier de Marie Curie à l'Institut du radium depuis 1925, avait passé son doctorat en 1930 et donnait des leçons pour vivre.

En 1930, grâce au lobby Curie, est créée la Caisse Nationale des Sciences, ancêtre directe de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique de 1935, cette C.N.R.S. masculinisée en un centre, le C.N.R.S., l'année suivante.

En 1930, donc, Joliot est nommé Chargé de recherche de la C.N.S., c'est l'année où Bothe et Becker montrent que les rayons alpha du polonium agissant sur le béryllium provoquent l'émission d'une radiation très pénétrante qu'ils crurent être de puissants rayons gamma. Or, grâce à Marie Curie, l'Institut du Radium disposait de

¹ Correspondant de l'Institut, Inspecteur général, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, B.P. 609, 45060 Orléans Cedex.

* EPIC : Établissement Public à caractère Industriel et Commercial.

1,5 g de radium dans lesquels s'était accumulé du polonium et, par des procédés aussi astucieux que dangereux et délicats (Joliot était un expérimentateur génial, un vrai « micromanipulateur humain »), les Joliot avaient réussi à préparer des sources concentrées et intenses de polonium; ils refirent l'expérience des Allemands et, testant le rayonnement induit, montrèrent en janvier 1932 que ces « rayons γ » pouvaient éjecter des noyaux d'hydrogène en traversant de la paraffine ! Lisant cette publication, Chadwick de Cambridge pensa immédiatement que, pour avoir une telle puissance, ces radiations devaient être constituées non seulement de rayons gamma, mais aussi d'une particule nouvelle, le neutron, envisagée par Rutheford en 1923. Très rapidement, Chadwick en prouva la présence fin février 1932, 40 jours après la publication des Joliot, au grand dam de ceux-ci qui avaient raté, de peu, un coup de maître. Ils se mirent à étudier les neutrons, ratèrent encore, de peu, le positron, ce qui nous amène en 1933; pour la première fois invités en octobre au Congrès Solvay, véritable réception à la Cour de la reine Physique, ils y exposent que l'aluminium bombardé par les hélions du polonium émettait des neutrons et des positrons, mais contrés par Lise Meitner, censeur suprême de la physico-chimie atomique, ils rencontrèrent un scepticisme presque général et, déçus, retournèrent à leur paillasse. Fin 1933, ils s'aperçurent que l'émission de positrons se poursuivait même si on diminuait fortement l'intensité de la source de polonium et même, observation décisive, si on enlevait cette source ! De plus, l'émission d'électrons positifs en absence de la source primaire d'excitation diminuait suivant une loi exponentielle; ils avaient donc créé artificiellement de la radioactivité ! (Marie Curie eut ainsi la joie, juste avant sa mort, de tenir dans ses doigts le premier tube contenant un radioélément artificiel). Les noyaux d'Al, absorbant chacun une particule alpha du polonium, se transformaient en noyaux d'un phosphore radioactif, le ^{30}P , qui se transformaient eux-mêmes en silicium en émettant des positrons. Les Joliot montrèrent, de plus, que le bore irradié donnait le radioazote 13, et le magnésium un radiosilicium et un radioaluminium, dans une note présentée à l'Académie des Sciences par Perrin, le 15 janvier 1934. Dans une seconde note du 29 janvier, ils exposèrent qu'ils avaient pu caractériser et isoler chimiquement ces radioéléments. La note est un peu hâtive, riche

en « certainement » et « probablement », mais le Nobel court vite et ils l'avaient raté deux fois. Cette fois-ci, il leur fut décerné fin 1935, ce qui donna un essor remarquable à la science française, essor qui, malgré le ralenti dû à l'Occupation, nous porte encore aujourd'hui.

Cela m'amène, pour terminer, à dire quelques mots de nos relations, à nous autres, géologues, avec les radioéléments (dont une cinquantaine sur plus de mille, existent dans la nature).

Géologie et uranium, cela remonte au 16^e siècle, époque où les mineurs de Joachimsthal, qui recherchaient l'argent destiné aux protodollars qu'étaient les fameux thalers, rencontraient un minerai noir, mat, lourd, sans intérêt pour eux, qu'ils ont appelé bechblende, ce qui donna la pechblende, le B et le P étant cousins germains ! Ce minerai où Klapproth allait découvrir l'uranium (en réalité UO_2) en 1789, ils ne savaient qu'en faire mais, précautionneux comme tous les mineurs, ils le mirent en tas qui servirent au 19^e siècle pour colorer des verres à bouteilles, mais surtout qui permirent aux Curie de découvrir le polonium (père de la radioactivité artificielle) et le radium en 1898 !

Donc les géoscientifiques sont en prise directe avec vous, les radioscientifiques, d'ailleurs au BRGM nous avons titillé les radioéléments dès 1953 avec le tritium, utilisé des sondes de densité en 1960 avec des sources de Cs et d'Am, et j'ai été moi-même bien préoccupé dans un temps où le béryllium paraissait avoir un grand avenir industriel par la source de 500 millicuries de ^{124}Sb du béryllomètre qui, désactivé, dort maintenant sagement, bercé de nos rêves déçus.

Mais, depuis 1970, le BRGM est entré dans une phase beaucoup plus industrielle de l'emploi des radioéléments, tant pour les analyses avec nos amis des laboratoires du cyclotron et P. Sûe que pour les diagraphies en sondages, les appareillages d'analyse immédiate sur le terrain ou dans la mine, développements susceptibles de transformer la recherche minière à l'orée de ce 21^e siècle.

Mais ceci est une autre histoire, guère faite pour le multi-grand père que je suis.

Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

Prix : 120 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

Il ne sera pas délivré de facture.

Les radioéléments artificiels en radiothérapie

J. Dutreix ¹

L'utilisation des radiations à des fins thérapeutiques a débuté dans les dernières années du siècle précédent, peu après la découverte des rayons X et de la radioactivité naturelle.

Elle a suscité beaucoup de fantasmes attribuant aux radiations de mystérieuses vertus thérapeutiques. Il a fallu cependant plus de cinquante ans pour les éradiquer : en 1950, certaines eaux minérales se flattaient encore d'être « les plus radioactives du monde », on trouvait chez l'herboriste l'argile radioactive, souveraine contre les brûlures d'estomac, et l'on pouvait se procurer son inhalateur de radon à usage personnel et familial. Ces pratiques sans fondement se sont évanouies et elles n'ont mis en jeu que la *radioactivité naturelle...* pour des raisons écologiques peut-être ?

La radiothérapie n'a sans doute pas débuté sur des bases très solides mais l'expérience clinique étayée par une modeste expérimentation radio-biologique a apporté la démonstration de son efficacité dans le traitement des cancers.

Au moment des grandes découvertes dont le cinquantenaire est actuellement célébré, les fondements de la radiothérapie étaient établis et les traitements étaient systématisés. La technique, la dose délivrée à la tumeur et sa distribution dans le temps étaient à peu près universellement standardisées.

Mais, son utilisation était encore limitée et ses possibilités apparaissaient modestes. La radioactivité artificielle a fait éclater l'enveloppe étroite dans laquelle les techniques de la radiothérapie étaient confinées. Elle lui a offert des armes plus puissantes et plus diversifiées.

Pendant cinquante ans, la radiothérapie est réalisée essentiellement avec des faisceaux de rayons X émis par un tube alimenté sous une tension de 200 kV. Le débit de dose est faible, imposant de longues durées aux séances, 10 à 20 minutes, qui permettent difficilement au malade de garder l'immobilité nécessaire. Encore faut-il placer la source de rayons X à une faible distance de la peau, 50 cm, ce qui contribue avec la faible pénétration du rayonnement à une rapide diminution de la dose en profondeur.

On dispose avec le radium d'une source de rayonnements gamma très pénétrants, mais le radium est rare et cher. L'Institut Gustave-Roussy dispose d'un appareil de téléradiumthérapie qui est parmi les plus puissants du monde avec une charge de 10 g de radium. A une distance à la peau de 20 cm, il faut une heure pour effectuer une séance. Il faudrait rassembler les 5 000 grammes de radium alors dispersés dans le monde pour réaliser une source ayant un débit de dose comparable à une des sources de cobalt 60 qui sont actuellement courantes.

Avec les activités disponibles pour les sources usuelles, qui sont des tubes chargés de 0,5 à 10 mg de radium, on est conduit à placer celles-ci au voisinage immédiat de la peau, en les répartissant sur une plaque de cire moulée sur la surface cutanée. Il n'y a aucune délimitation du rayonnement et la répartition de la dose est très mal définie. Le personnel qui prépare ces appareils est exposé à une irradiation qui se révélera ultérieurement dangereuse.

Les applications endocavitaires et interstitielles apparaissent plus rationnelles. Elles consistent à placer les sources de radium au contact de la tumeur ou à les implanter au sein de celle-ci. On obtient ainsi une irradiation sélective.

La méthode endocavitaire connaît une large application dans le cancer de l'utérus. Le matériel consiste en tubes de dimensions diverses (les plus courantes étant $\varnothing = 5$ mm, $l = 20$ mm) chargés à 10 mg de radium et disposés de façon à circonscrire le volume visé.

La méthode interstitielle est surtout utilisée pour les cancers de la peau et de la cavité buccale. Elle utilise des aiguilles gainées de platine dont le diamètre est 2,5 mm; la longueur active varie de 5 mm à quelques centimètres et elles contiennent de 1 à 5 mg de radium. On utilise aussi des grains de radon préparés à partir d'un tube d'or qui est rempli de radon, tronçonné et scellé, généralement dans le service utilisateur. La brève période du radon ($T = 3,8$ jours) permet de les abandonner dans le volume implanté.

La qualité thérapeutique de l'application endocavitaire ou interstitielle est liée essentiellement à l'expérience clinique de l'opérateur, à son jugement sur le volume à traiter, à son habileté à réaliser la disposition des sources qui assurera une irradiation correcte de ce volume. La part qui revient à la nature du matériel radioactif apparaît très secondaire. Ce n'était pas dans ce domaine que le radiothérapeute attendait un grand apport de la radioactivité artificielle, une grande supériorité vis-à-vis de la radioactivité naturelle.

En fait, c'est sur des voies nouvelles que la thérapeutique s'est d'abord engagée avec les radioéléments artificiels avant de les adopter pour les applications plus traditionnelles.

Un domaine nouveau était ouvert avec l'apparition des isotopes radioactifs d'un grand nombre d'éléments. On pouvait envisager de concentrer sélectivement la source de rayonnements dans le tissu visé en lui offrant un élément que le jeu du métabolisme conduisait spontanément à sa destination.

La méthode a été immédiatement appliquée et avec un grand succès à la glande thyroïde; son affinité pour l'iode en fait une cible idéale pour l'iode 131.

En se fixant presque exclusivement sur la thyroïde, l'iode 131 réalise, par le rayonnement bêta qu'il émet, une irradiation interstitielle à l'échelle cellulaire, très sélectivement limitée. L'efficacité est remarquable sur les nodules hyper-fonctionnels, responsables de troubles cliniques liés à la production hormonale excessive.

L'hyperfonctionnement des nodules se traduit par une avidité considérable pour l'iode qui conduit à leur suicide lorsque l'iode est radioactif. De façon générale, un hyper-fonctionnement diffus de la glande thyroïde est ramené à la normale par la destruction partielle que l'on obtient avec quelques millicuries d'iode 131.

¹ Professeur à la Faculté de Médecine de Paris-Sud, électroradiologiste des hôpitaux (Institut Gustave-Roussy).

Le problème est moins simple avec les tumeurs malignes de la thyroïde. En règle générale, leur affinité pour l'iode est moindre que celle du tissu thyroïdien normal. Leur destruction nécessite des activités très élevées qui atteignent 100 millicuries et la thyroïde normale est la première victime de ce traitement; c'est un sacrifice qui peut être accepté car on sait suppléer à la suppression de la production hormonale de la thyroïde.

L'iode 131 a une place particulièrement importante dans le traitement des métastases de certains cancers du corps thyroïde, dont on s'assure, par un test préalable, que l'affinité pour l'iode est suffisamment élevée (figure 1).

Le phosphore ouvrait des perspectives intéressantes. C'est un des constituants de l'ADN et il est incorporé dans la cellule lorsqu'elle effectue la synthèse de cette molécule vitale en vue de sa division. On peut vérifier qu'il est concentré dans les tissus dont la multiplication cellulaire est active ce qui est le cas général pour les tumeurs. Mais certains tissus normaux ont aussi cette propriété, en particulier la moelle osseuse hématopoïétique, qui forme les globules sanguins.

Le phosphore 32 a été utilisé pour le traitement des tumeurs diffuses, des métastases disséminées, mais sa toxicité pour la moelle limite les activités administrées. La dose est trop faible pour espérer une stérilisation tumorale; elle peut néanmoins entraîner un résultat appréciable, un ralentissement de l'évolution et une sédation des douleurs.

En fait, l'utilisation du phosphore 32 s'est restreinte au traitement des affections de la moelle qui se traduisent par une production excessive des globules blancs (leucémie) ou de globules rouges (polyglobulie). Après la découverte de drogues très efficaces sur les leucémies, le phosphore 32 s'est pratiquement effacé devant la chimiothérapie. Il conserve encore sa place dans le traitement des polyglobulies.

De nombreux autres éléments ont été essayés en raison de leur affinité pour certains tissus: par exemple l'arsenic pour la peau et le soufre pour certaines tumeurs des os.

Ces tentatives n'ont pas connu de développement parce que la sélectivité de la fixation est insuffisante. En fait, cette condition n'est remarquablement satisfaite que pour l'iode vis-à-vis du tissu thyroïdien.

Au total la radiothérapie dite « métabolique » n'a pas confirmé les espoirs que la radioactivité artificielle avait fait naître.

On peut souligner que, dans ces tentatives thérapeutiques, le radioélément était présenté sous une forme chimique simple. Une idée séduisante est de rechercher une molécule à fixation très sélective pour transporter le radioélément, (par exemple la sélénométhionine a une certaine affinité pour le pancréas), mais en règle générale la sélectivité de fixation du vecteur moléculaire reste insuffisante.

Une autre technique apparentée est l'activation *in vivo*. Elle a suscité un grand intérêt pour les tumeurs cérébrales. Le principe est de concentrer dans la tumeur des éléments, bore ou lithium qui présentent une section efficace élevée pour la capture des neutrons et d'exposer la région à traiter au flux de neutrons d'une pile atomique. Les molécules vectrices utilisées à Brookhaven, vers 1955, n'avaient pas une sélectivité de fixation suffisante mais le projet est actuellement repris au Japon.

Les radioéléments artificiels permettent de disposer de sources radioactives sous forme liquide ce qui ouvre de nouvelles perspectives d'application.

L'irradiation endocavitaire de la vessie était réalisée en introduisant un ballonnet rempli ensuite d'un liquide radioactif, par exemple du brome 82. Cette technique ne peut s'adresser qu'à des tumeurs de faible épaisseur; elle a peu d'indications et a été abandonnée.

Une autre tentative a été faite pour l'irradiation interstitielle. Un tube mince de polyéthylène est passé en lignes parallèles dans la tumeur et le liquide radioactif (par exemple or 198 ou iode 131) est aspiré dans le tube. L'objectif était de développer la « préparation inactive » qui s'est révélée, comme nous le verrons plus loin, plus correctement réalisable avec des sources solides.

Des liquides colloïdaux (phosphore 32, or 198) ont été injectés dans les cavités pleurales et abdominales pour enrayer les pleurésies et ascites cancéreuses. La technique avait une efficacité inconstante et les complications l'ont fait abandonner.

On a aussi injecté le colloïde radioactif directement dans la tumeur. La technique a un avantage pour les tumeurs difficilement accessibles et a eu des tenants très convaincus pour les tumeurs de la prostate. Mais la répartition du radioélément est très difficilement contrôlable et la distribution de la dose est très incertaine, ce qui ne satisfait pas les exigences de la curiethérapie.

Une seule technique connaît encore actuellement une utilisation: l'injection intra-articulaire de l'yttrium 90 colloïdal pour réaliser une irradiation sélective de la synoviale, tapissant la cavité articulaire, qui a une efficacité appréciable sur certaines affections rhumatismales.

En définitive, toutes ces techniques nouvelles, offertes par les radioéléments artificiels, et qui ont suscitées un foisonnement de tentatives vers les années 1950, se sont évanouies en une dizaine d'années, l'iode 131 restant le seul radioélément encore largement utilisé.

C'est au contraire dans les techniques traditionnelles qui semblaient solidement occupées par les rayons X et le radium que les radioéléments ont apporté un bouleversement révolutionnaire.

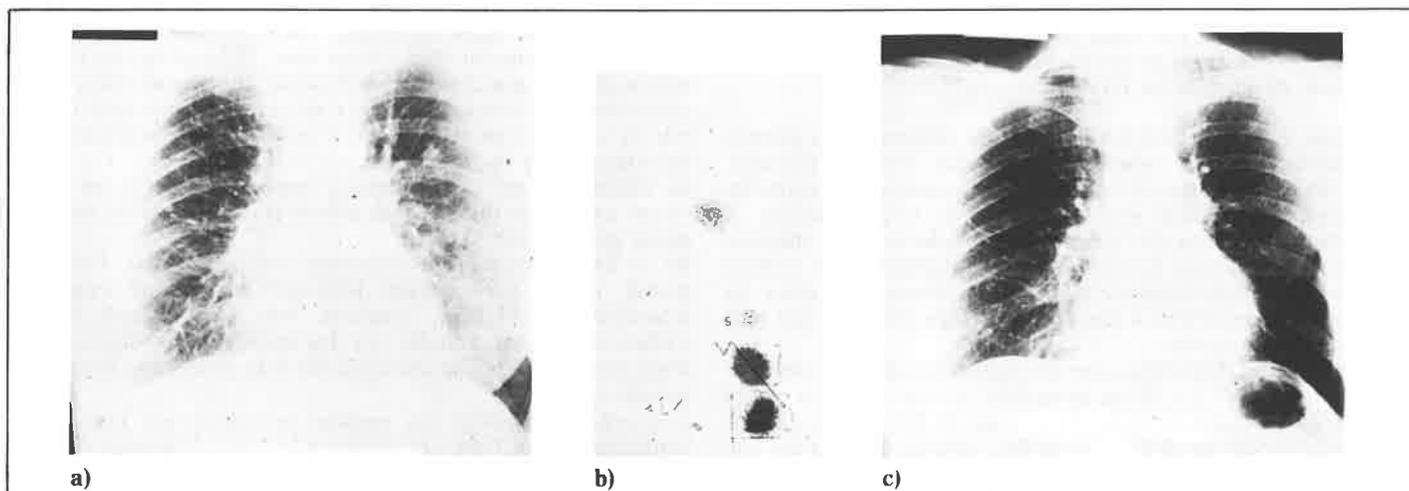


Figure 1. Traitement de métastases pulmonaires d'un cancer du corps thyroïde par l'iode 131.

- Le cliché de thorax décèle les nodules pulmonaires métastatiques.
- Un test à l'iode 131 permet de vérifier qu'ils présentent une fixation suffisante du radioélément.
- Après administration d'une dose de 100 mCi on obtient la disparition des métastases.

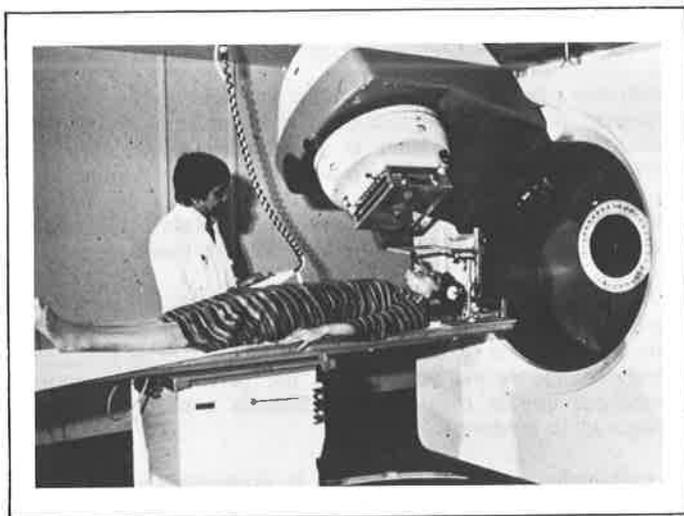


Figure 2. Un appareil de télécobalthérapie (Alcyon, Compagnie Générale de Radiologie, C.G.R.).

La source est placée au centre d'un bloc de plomb très épais (environ 20 cm de rayon) qui arrête totalement le rayonnement gamma lorsque la source est en position « arrêt ». Celle-ci est montée sur un tiroir mobile qui permet de l'amener en position « marche » devant une ouverture réglable qui délimite le faisceau. La tête de traitement peut effectuer une rotation complète autour de la table portant le malade ce qui permet de donner au faisceau des incidences appropriées.

La radiothérapie transcutanée, utilisant des faisceaux issus de sources de rayonnements extérieurs à l'organisme, reste la technique la plus courante de la radiothérapie. Les rayons X de 200 kV n'ont plus qu'une place restreinte et ont été remplacés par les rayonnements gamma. Nous avons vu que la rareté du radium imposait une limitation étroite à ce type d'application. Les radioéléments artificiels ont permis de disposer de sources d'activité très élevée et de dimension réduite. Le choix du radioélément a été hésitant et le césium, l'euporium ont eu des partisans convaincus mais le cobalt 60 s'est finalement imposé.

Il émet des gammas d'énergie élevée : 1,25 MeV. Sa période, 5,3 ans est suffisamment longue pour que la durée pratique d'utilisation d'une source soit de plusieurs années.

Il est obtenu par irradiation du cobalt naturel (cobalt 59) dans le flux de neutrons d'une pile atomique. La section efficace de la réaction est élevée et dans un flux de neutrons intense on obtient en quelques mois d'irradiation une activité massique suffisante.

Une source courante se présente comme un cylindre de 2 cm de diamètre et de 2 cm de longueur et son activité est de 8 000 curies. Le débit de dose à 80 cm de la source, qui est la distance usuelle de traitement, est de 2 grays par minute; la durée d'une séance de traitement est d'environ 2 minutes (figure 2).

L'intérêt thérapeutique du cobalt 60 est la pénétration de son rayonnement gamma, très supérieure à celle des rayons X de 200 kV, et qui permet d'irradier plus sélectivement les tumeurs profondes.

Quelques appareils de télégammathérapie ont été chargés avec des sources de césium 137. Le césium émet un rayonnement gamma de 0,66 MeV qui a une pénétration intermédiaire entre celle des gammas du cobalt 60 et des rayons X de 200 kV. Son inconvénient majeur est que les sources sont beaucoup plus volumineuses que les sources de cobalt 60 et ne peuvent pas atteindre le débit de celles-ci.

En revanche, sa période de 30 ans est avantageuse car la décroissance de l'activité, donc du débit de dose, est de 1,5 % par an au lieu de 1 % par mois pour le cobalt 60.

Les radioéléments artificiels ont pris une place considérable dans la radiothérapie transcutanée et, en France, les 200 appareils de

télécobalt assurent la majorité des traitements. Mais ils n'occupent pas tout le terrain car les accélérateurs linéaires (au nombre de 25 en France) ont des avantages déterminants pour certains traitements : ils émettent des rayons X de très grande énergie ainsi que des faisceaux d'électrons.

Pour la curiethérapie, les radioéléments artificiels ne laissent plus aucune place au radium. L'avantage majeur est la miniaturisation des sources; il s'y ajoute le large choix de l'énergie des gammas et de la période.

Les sources de radium, que nous avons présentées plus haut, ont un volume irréductible qui tient à la présentation physique, sous forme de poudre, du sel de radium utilisé, à la nécessité d'une enveloppe très résistante pour empêcher toute contamination et en particulier la fuite du radon, gaz radioactif, émanation du radium. La dimension des sources de radioéléments artificiels peut être beaucoup plus petite et leurs formes variées. Ceci a conduit à une révolution des techniques de la curiethérapie avec « la préparation inactive ».

La mise en place directe des sources de radium entraînait une irradiation importante des opérateurs qui a été négligée parce que ses conséquences n'étaient pas évaluées. Les normes de protection qui ont été ultérieurement adoptées, limitaient le nombre d'actes que pouvait pratiquer un opérateur et ont entraîné une désaffection pour les techniques de curiethérapie dont l'efficacité thérapeutique est cependant bien établie.

La préparation inactive consiste à mettre en place un système de tubes métalliques ou plastiques qui servent de guide pour le positionnement des sources.

Celles-ci restent en attente dans un bloc de plomb et leur transfert dans les guides est une opération rapide qui peut être mécanisée. La méthode améliore aussi la qualité du traitement. La mise en place des guides étant une opération sans risques, l'opérateur peut lui apporter un grand soin, effectuer les vérifications par des examens radiologiques et procéder aux rectifications nécessaires pour réaliser la disposition géométrique correctement adaptée.

Pour les applications endocavitaires, gynécologiques en particulier, on s'adresse le plus souvent à des sources de césium qui, pour les activités nécessaires dans ces applications, ont une petite dimension : l'énergie des gammas du césium (0,66 MeV) est très suffisante car dans ces applications les épaisseurs de tissus à considérer sont de quelques centimètres et ne nécessitent pas une pénétration importante du rayonnement. Une énergie relativement peu élevée a un avantage : elle permet d'alléger les écrans de plomb destinés à la protection du personnel.

Les sources sont montées à l'extrémité de tiges flexibles qui permettent de les mettre en place dans les tubes guide. Le chargement est télécommandé : les sources en attente dans un bloc de plomb sont poussées par un système mécanique motorisé dans un tube qui est raccordé au tube guide en place sur le malade. Elles sont temporairement retirées dans le bloc de plomb lorsque le personnel de soins ou un visiteur doit séjourner au voisinage de la malade.

La curiethérapie interstitielle s'adresse à des fils métalliques qui ont sur les aiguilles de radium des avantages évidents : ils sont souples, facilement mis en forme et ils peuvent être coupés à la longueur souhaitable (figure 3). Ils sont très fins et des aiguilles métalliques ou des tubes de polyéthylène qui leur servent de guide pour la préparation inactive ont un petit diamètre. Le choix du radioélément a hésité entre l'or 198, la tantale 182 et l'iridium 192 qui l'a finalement emporté; sa période : 74 jours est convenable pour ce type d'application et l'énergie relativement faible des gammas émis (0,4 MeV) facilite la protection.

Le matériel est un fil de platine iridié de 0,5 mm de diamètre; l'activité est de l'ordre de 1 à 20 millicuries par cm.

Un essai intéressant a été la transposition des implantations permanentes des grains de radon en remplaçant ceux-ci par des petits grains d'or 198. Un ingénieux « pistolet » permettait une mise en place facile mais n'assurait pas la protection de l'opérateur. La technique a un avantage pour les tumeurs d'accès difficile, en

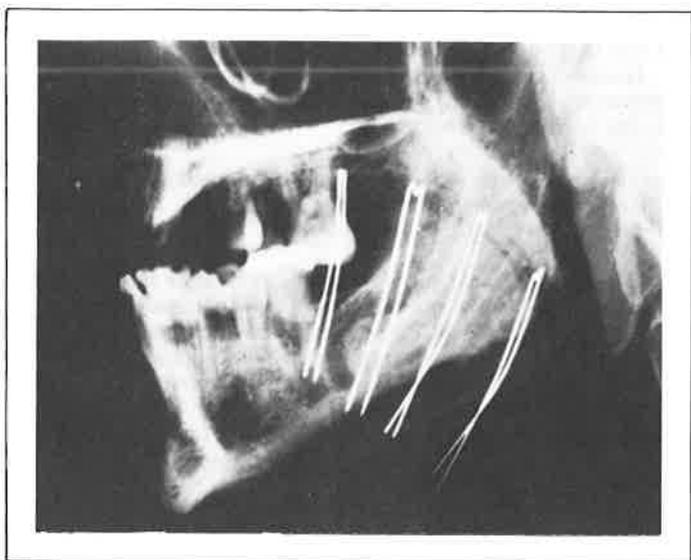


Figure 3. Application de curiethérapie interstitielle.
Fils d'iridium 192 implantés dans une tumeur de la langue. On a préalablement implanté des tubes guide dont la position a été soigneusement vérifiée par radiographie avant la mise en place des fils radioactifs.

particulier pour les localisations cérébrales et hypophysaires. Le remplacement de l'or 198 par l'iode 125 qui émet des photons de faible énergie (30 keV) facilite considérablement la protection.

On peut mentionner enfin les applications de la bêthérapie externe.

La faible pénétration du rayonnement bêta est avantageuse pour des irradiations très superficielles qui trouvent des indications en ophtalmologie et dermatologie.

La technique était utilisée avec le radium incorporé dans un émail fixé sur une plaque métallique ou placé dans un boîtier plat à paroi d'acier très mince. Des radioéléments artificiels comme le phosphore 32 ou le strontium 90, émetteurs bêta purs, ont avantageusement remplacés le radium ($\beta + \gamma$). Le phosphore 32 est incorporé dans des feuilles plastiques qui sont découpées à la demande. Ces applicateurs à usage unique sont surtout utilisés pour les lésions cutanées de faible épaisseur. Le strontium 90, en raison de sa longue période (25 ans), est présenté sous forme de plaque à usage permanent destinée aux lésions peu étendues de la peau et de l'œil.

Ainsi des radioéléments artificiels ont transformé et diversifié l'instrumentation de la radiothérapie. Ils ont permis d'améliorer la qualité technique du traitement, de résoudre les problèmes d'exposition professionnelle posés par la curiethérapie et ont donné un nouvel essor à celle-ci.

Le perfectionnement technique s'est accompagné d'une transformation méthodologique dont l'importance est encore plus grande pour l'efficacité thérapeutique.

Le souci de la rigueur s'est manifesté en radiothérapie alors qu'elle ne disposait que des rayons X de 200 kV et du radium. On avait recherché la disposition à donner aux faisceaux pour délivrer une dose raisonnablement uniforme à la tumeur et limiter au mieux l'irradiation des tissus sains. L'École de Manchester avait établi des règles géométriques de l'implantation des aiguilles de radium. Mais il était sans objet de raffiner les principes d'utilisation d'outils thérapeutiques qui ne pouvaient qu'approcher grossièrement les problèmes posés : irradier sélectivement et uniformément le volume anatomique visé.

Cet objectif est devenu accessible avec les nouveaux moyens techniques. Pour en exploiter les qualités il a fallu perfectionner leur utilisation :

- délimiter avec exactitude le volume visé en utilisant toutes les ressources offertes par la radiologie et la médecine nucléaire;
- déterminer avec précision la distribution de la dose pour l'optimiser; la mesure des doses a bénéficié du perfectionnement de l'instrumentation et les calculs qui font appel à des formules mathématiques simples mais avec un nombre gigantesque d'opérations ont été rendus possibles grâce à l'ordinateur.

La radiothérapie moderne est devenue une réalisation complexe à laquelle concourent les médecins radiothérapeutes, les physiciens d'hôpital et les informaticiens.

L'évolution de la radiothérapie a été portée par le courant scientifique que la radioactivité artificielle a introduit dans la biologie et la médecine.

La radiobiologie est née parce que la dramatique utilisation de l'arme nucléaire, mais aussi les larges perspectives d'applications industrielles et médicales de l'énergie nucléaire, imposaient une étude approfondie des effets biologiques des radiations. La radiobiologie et la radiothérapie se sont développées parallèlement et se sont mutuellement enrichies.

La radiobiologie prépare les développements futurs de la radiothérapie et guide ses développements actuels.

Parmi ceux-ci la neutronothérapie suscite un intérêt particulier.

Les Joliot étaient près de la découverte du neutron lorsqu'ils ont été devancés par Chadwick en 1932.

Bothe, Becker découvrirent en 1930 qu'un rayonnement de particules non-chargées, très pénétrantes, était émis par les alphas du polonium projetés sur le béryllium. Les Joliot, en 1932, observent que ce rayonnement met en mouvement des protons en traversant la paraffine.

L'utilisation thérapeutique des neutrons débuta, en 1938, à Berkeley. Elle était la conséquence de la découverte des Joliot : l'action biologique du faisceau de neutrons est produite par les protons secondaires, particules à grande densité d'ionisation et on pouvait en attendre des différences d'effet par rapport aux faisceaux de photons, rayons X ou gammas, qui produisent leur action par des électrons secondaires, particules à faible densité d'ionisation. Cette tentative thérapeutique se solde par un échec qui a pu être rapporté par la suite à l'insuffisance, bien excusable, des connaissances radiobiologiques de l'époque.

La neutronothérapie a été reprise en 1965 à Hammersmith Hospital de Londres après une longue préparation dosimétrique et radiobiologique. Son évaluation se poursuit dans une vingtaine de centres mondiaux, et le centre d'Orléans, qui est le premier et encore unique centre français lui apporte son active contribution.

La radiothérapie est née avec les rayons X et la radioactivité naturelle dans les dernières années du siècle précédent. Elle a connu pendant cinquante ans une ère de développement empirique et est entrée dans une ère scientifique vers 1950 avec un foisonnement d'études physiques, radiobiologiques et cliniques.

Ce développement est le fruit des grands événements scientifiques dont le cinquantenaire est actuellement célébré; la dernière guerre, son approche et ses suites ont retardé de dix ans sa pénétration dans le domaine médical.

Les découvertes des années 1930 ont apporté à la radiothérapie de nouvelles armes qui ont conduit à adopter une nouvelle stratégie.

L'efficacité thérapeutique a été considérablement améliorée et les complications du traitement ont été amenuisées. Des perspectives sont ouvertes au développement futur de la radiothérapie et elles sont activement explorées.

On sait, naturellement, que les principales étapes marquant la naissance de la radioactivité furent étroitement liées à la chimie : découverte par Marie Curie du polonium 210 et du radium 226 en 1898 à l'issue de longs fractionnements à partir de pechblende, mise en évidence de la notion d'isotopie par Soddy en 1912, découverte de la radioactivité artificielle par I. Curie et F. Joliot en 1934 en montrant la séparation chimique, à l'état du PH_3 du phosphore 30 formé par réaction nucléaire de particules α sur l'aluminium, découverte de la fission par O. Hahn et F. Strassmann en 1938 en prouvant par séparations chimiques l'identité avec le baryum de produits de réactions de l'uranium avec les neutrons. Depuis un tel départ, chimie et radioactivité se sont souvent côtoyées. Ce sont encore des identifications chimiques et isotopiques qui ont conduit à affirmer, en 1972, qu'un véritable réacteur naturel avait fonctionné il y a deux milliards d'années à Oklo, au Gabon. C'est encore par des étapes chimiques que se conduisent aujourd'hui la préparation des combustibles nucléaires et le traitement de leurs déchets.

Si donc la chimie s'est révélée si utile aux sciences et techniques nucléaires, la réciproque est vraie aussi. Les applications de la radioactivité à la chimie sont considérables. Mon rôle est ici de me limiter à la chimie analytique. Bien que la définition même de la chimie analytique prête à controverses (1), en seront exclues des applications intéressantes comme la chimie sous radiations, la chimie des atomes chauds, l'étude par traceurs de mécanismes de réactions chimiques et de cinétiques chimiques.

Il semble possible de distinguer, en chimie analytique, trois domaines selon le mode d'emploi de la radioactivité : utilisation des traceurs entrant directement dans le système chimique, emploi de sources radioactives par l'action de leurs rayonnements et, enfin, production de radioisotopes dans le système, c'est-à-dire l'analyse par activation.

I. Utilisation des traceurs

La facilité à suivre une espèce chimique (ion ou molécule) grâce à son marquage radioactif permet souvent de caractériser le système chimique dans lequel elle intervient et d'effectuer son dosage ou celui d'un autre constituant avec lequel elle réagit.

La caractérisation du système chimique peut se réaliser à trois niveaux :

- Détermination de constantes thermodynamiques (K, P, D, E,...) d'un système dont les constituants sont à teneurs pondérables. La radioactivité intervient alors, en concurrence avec d'autres méthodes, par sa commodité d'emploi et la rapidité des mesures. Elle permet des mises au point rapides et sûres de séparations et des déterminations précises des grandeurs thermodynamiques qui leur sont attachées. Beaucoup d'exemples de partages chromatographiques, d'extractions par solvant, de précipitations ont été et sont

encore publiés. Un exemple presque historique (1947) concerne les mises au point de séparation des terres rares sur colonnes échangeuses d'ions (1).

- Extension du domaine d'application des méthodes classiques par élimination des interférences ou augmentation de la sensibilité grâce au changement de la nature du signal mesuré (le comptage de la radioactivité remplaçant la mesure d'une intensité électrique ou lumineuse,...).

Un bon exemple est celui de techniques électrochimiques [qu'on se rappelle, entre autres, la cellule électrolytique de F. Joliot (2)] et, plus particulièrement, celui de la radiopolarographie (3) dans laquelle la mesure de la radioactivité des gouttes de mercure est substituée à celle de l'intensité du courant de diffusion pour différentes valeurs du potentiel appliqué à la cathode. Cette technique permet de travailler non seulement à l'échelle impondérable, mais aussi en milieu acide et à des potentiels très négatifs puisque la mesure correspond bien à l'amalgamation des ions étudiés et non à la décharge des ions du solvant. On peut citer les mesures de surfaces spécifiques par la méthode BET qui par l'emploi de krypton 85 (4) rendent accessibles des aires de l'ordre de $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ou moins pour des échantillons de quelques dizaines de milligrammes; et aussi la méthode du pouvoir émanateur (dite ATE, analyse thermique par émanation) basée sur le dégagement en fonction du temps ou de la température d'un gaz radioactif piégé dans le solide ou produit par filiation. Cette méthode permet l'étude du vieillissement d'un précipité, mais surtout celle des variations de structures cristallines, se révélant plus sensible que l'analyse thermique classique dans le cas de changements structuraux associés à de très faibles variations d'énergie.

Les analyses de surface peuvent naturellement, vu les très faibles masses mises en jeu, bénéficier de l'emploi des traceurs, la radioactivité permettant de suivre sans aucune perturbation et de façon quantitative l'espèce marquée. Les phénomènes d'adsorption [(5) entre autres], de catalyse, de corrosion, de contact, de diffusion... ont souvent fait appel à ces techniques : par exemple, adsorption du soufre (marqué à ^{35}S), adsorption de pyridine (marquée au ^{14}C) sur électrode d'argent (6). Citons aussi, parmi beaucoup d'exemples, l'étude de l'empoisonnement du nickel par le mercure (marqué à ^{203}Hg) montrant le remplacement atome pour atome de l'hydrogène (marqué au tritium) par le mercure, ou celle de l'adsorption et de l'hydrogénation du benzène gazeux (marqué au ^{14}C) sur le nickel de Raney (7)....

- Enfin, en l'absence de toute concurrence, l'étude du comportement physico-chimique d'ultratrace. Dès 1918, Paneth prouve la formation de l'hydrure de bismuth en imprégnant du magnésium avec du thorium C (^{212}Bi) et en libérant un gaz radioactif par attaque du magnésium par l'acide chlorhydrique. La chimie dite à l'échelle des indicateurs, c'est-à-dire œuvrant sur des quantités souvent très inférieures à 10^{-7} g ($\sim 10^{14}$ atomes) s'est d'abord développée précisément pour l'étude des propriétés chimiques des radioéléments naturels (Po, Rn, Fr, Ra, Pa) et

¹ Institut de Physique Nucléaire (et IN2 P3), Université Claude Bernard - Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

artificiels (Tc, Pm, At et transuraniens). On a pu montrer en opérant sur des quantités infinitésimales de plutonium par exemple, puis quelques années après sur des quantités macroscopiques, la validité des lois physico-chimiques dans ce domaine des traces. La mesure grâce à la radioactivité du coefficient de distribution D entre deux phases d'un métal à l'état de traces permet par exemple d'estimer la constante d'équilibre de sa complexation avec un ligand quelconque et aussi son degré d'oxydation (8, 9). C'est par de telles expériences d'extraction par solvant que la bivalence du nobélium (avec $^{252}_{102}\text{No}$, de période 3, 1 minutes) et la trivalence du lawrencium (avec $^{256}_{103}\text{Lr}$, de période 31 secondes) ont pu être montrées. Ces noyaux de recul de réactions nucléaires sont ralentis dans de l'hélium gazeux, transportés par jet supersonique, plaqués sur une feuille de platine et dissous dans 0,1 cm³ de phase aqueuse à P_H convenable. Cette phase aqueuse est agitée pendant 10 secondes avec 0,1 cm³ d'une solution de TTA 0,2 M dans la méthylisobutylcétone. La phase organique est évaporée à sec et le comptage de la radioactivité α commence à la cinquantième seconde. Deux cents expériences portant sur 1 500 atomes de lawrencium environ ont conduit à cette étude.

De même, des coprécipitations menées en mesurant le coefficient de distribution D (loi de Berthelot-Nernst) ont permis d'affirmer la possibilité de la monovalence du mendelevium [avec environ 300 atomes de $^{256}_{101}\text{Md}$ (76 minutes) à chaque expérience]. La thermochromatographie s'est aussi révélée très efficace : l'identification chimique de l'élément 104 a été réalisée avec des atomes de $^{259}_{104}$ de 4,5 secondes de période, produits au taux de quelques atomes par heure. Des composés, tels que Pu F₅, Pu O F₃ (10) et Es F₄ (11) ont plus récemment été mis en évidence.

C'est néanmoins sous l'aspect de la chimie analytique réduite aux dosages que l'emploi des traceurs s'est le plus imposé. Ce champ d'applications est vaste et évolutif. Trois voies d'utilisation se sont dégagées. L'espèce à doser (ion ou molécule) est marquée : c'est l'analyse par dilution isotopique (IDA) [cf. par exemple (12)] subdivisée en de multiples variantes en particulier la dilution isotopique substœchiométrique (13) débouchant dans le domaine biologique sur les dosages radioimmunologiques [pour une revue récente sur la substœchiométrie, cf. (14)]. Le réactif peut être marqué : c'est la méthode ou plutôt l'ensemble des méthodes à réactifs radioactifs (dilution dérivée, substitution, radioéchappement,...). Une troisième substance peut être marquée et s'introduit dans une nouvelle phase au point d'équivalence lors de la titration. C'est le cas des titrations radiométriques (15), au cours desquelles une partie aliquote de l'une des deux phases du système mises en équilibre est comptée à chaque addition du réactif. Au point d'équivalence, un constituant marqué commence à passer dans (ou à quitter) la phase soumise à détection et l'enregistrement de cette activité subit une brusque cassure. Par exemple le dosage du zinc peut se faire par la dithizone en phase organique en présence de ^{60}Co servant d'indicateur de fin de réaction (sensibilité 10⁻⁷ g).

Bien que ces titrations radiométriques présentent l'intérêt d'une facile automatiser et d'un emploi possible dans le cas de solutions colorées ou troubles, ce sont surtout les deux premières classes qui sont le plus développées. Il y a même des variantes récentes où espèces à doser et réactifs sont simultanément marqués (16). Une beaucoup trop grande abondance de sigles (plus de trente) désigne pour certains auteurs (16) des méthodes voisines. Il convient cependant de remarquer qu'actuellement c'est la première catégorie, celle de la dilution isotopique, qui est de très loin la plus en vogue par l'intermédiaire de l'analyse radioimmunologique dont il faut souligner le remarquable développement.

Les dosages radioimmunologiques (17, 18, 19) reposent sur le principe de la dilution isotopique substœchiométrique, c'est-à-dire dilution effectuée en présence d'une quantité insuffisante de réactif. Une compétition s'exerce donc entre molécules à doser et molécules marquées vis-à-vis du réactif, le produit formé étant d'autant moins radioactif que la proportion des molécules à doser est grande. Comme le nom l'indique, les molécules à doser sont souvent des antigènes, le réactifs utilisé étant l'anticorps correspondant. Ces dosages s'adressent donc essentiellement à des hormones

peptidiques (insuline, HGH, ACTH, PH, TSH, FSH, LH, HCF, ADH,...) si la masse moléculaire du corps à doser dépasse 6 000, l'obtention de l'anticorps est essentiellement un problème de biochimie extractive souvent délicat. Pour une petite molécule de masse moléculaire inférieure à 500, donc non immunogène par elle-même, la formation d'un anticorps spécifique, donc le dosage radioimmunologique, est néanmoins possible grâce à son couplage covalent avec une grosse molécule porteuse. Le marquage de l'antigène est souvent délicat; le plus souvent actuellement le traceur utilisé est l'iode 125. La sensibilité de la technique peut être remarquable : de l'ordre de 5 picogrammes pour une petite molécule comme l'oestradiol ou 50 picogrammes pour l'hormone de croissance (masse moléculaire 20 000), soit environ 2,5 femtomoles. On cite même le dosage de 10⁻¹⁶ g, soit 600 molécules, de toxine de choléra par une méthode radioimmunoenzymatique (ultra sensitive, Enzyme RIA). Beaucoup de trousseaux prêts aux dosages sont actuellement commercialisés. Bien que des techniques (EMIT, Enzyme Multiplied ImmunoAssay Technique; ELISA, Enzyme Linked Immunosorbent Assay; EIA, Enzyme ImmunoAssay; FIA, Fluorescence ImmunoAssay) apparaissent, on doit s'attendre à un développement maintenu de cette technique. Plus de 8 millions de dosages immunologiques ont été réalisés en France en 1979 et plus de 95 % des travaux de recherche nécessitant des méthodes immunologiques font appel à des dosages radioimmunologiques dont les résultats servent de référence.

II. Utilisation des sources radioactives.

Des sources radioactives émettent des radiations et des particules directement utilisables à des fins analytiques (tableau 1). Ces émissions peuvent être absorbées sélectivement par des constituants du système étudié; elles peuvent exciter la fluorescence des atomes (20). Certaines sources particulières émettent des neutrons ou des photons capables de produire des réactions nucléaires : leur rôle sera envisagé plus loin avec l'analyse par activation. D'autres comme l'étain 119 m, l'osmium 193, et surtout le cobalt 57 produisent des gammas qui peuvent être absorbés en résonance par d'autres noyaux : c'est la spectroscopie Mössbauer. Enfin, des sources comme le sodium 22 émettent des positons dont la durée de vie à l'état de positronium permet d'accéder à des constantes

Tableau 1. Utilisation des sources radioactives en chimie analytique.

Sources α :

rétrodiffusion (exemple historique : Surveyor)

Sources β^- :

absorption (fonction de Z/M) : hydrogène
rétrodiffusion : alliages binaires
emploi d'un faisceau de tritium : RIM

Sources β^+ :

chimie du positonium

Sources de neutrons :

(Am-Be, ^{252}Cf ,...)
rétrodiffusion (sondes d'humidité,...)
absorption (dosage de Cd, B, Li,...)
activation

Sources de photons :

γ , RX, ray. de freinage :	fluorescence X absorption diffusion
^{60}Co , ^{124}Sb ,... :	activation
^{57}Co , $^{119\text{m}}\text{Sn}$,... :	absorption résonnante (spectroscopie Mössbauer)

thermodynamiques en solution quelquefois difficilement accessibles autrement.

La mesure de l'intensité du rayonnement transmis à travers un échantillon conduit à des appareillages simples et à des mesures rapides, mais souvent peu sensibles. L'absorption de photons γ ou X, dans le cas où le coefficient d'absorption de l'élément recherché est nettement supérieur à celui de la matrice, permet des dosages en continu commodes. Un exemple bien connu est le dosage du soufre dans les hydrocarbures liquides. A une énergie de photons de 23 keV (cas du ^{109}Cd ou de ^{241}Am), les coefficients d'atténuation massiques sont $\mu_c = \mu_H = 0,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $\mu_S = 5,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'incertitude sur la teneur en soufre est de l'ordre de 0,01 à 0,03 % pour des teneurs comprises entre 0,1 et 6 %. En utilisant deux sources de photons d'énergie assez peu différente, la sélectivité est augmentée, en particulier en se plaçant pour l'élément à doser de part et d'autre de la discontinuité d'absorption K. L'absorption d'électrons β^- , fonction du rapport Z/M est quelquefois utilisée pour le dosage de l'hydrogène pour lequel ce rapport est au moins le double de celui des autres éléments. On connaît enfin aussi l'absorption des neutrons (sources de Am-Be ou ^{252}Cf) utilisée pour des dosages rapides de bore (21) (tableau 2), de lithium et d'humidité.

La rétrodiffusion des radiations ou particules émises par une source radioactive a été illustrée en tant qu'outil analytique par la première analyse du sol lunaire le 9 septembre 1967 avec le vol Surveyor V. La rétrodiffusion de particules α allait ensuite connaître un développement certain, mais en utilisant des accélérateurs. La rétrodiffusion de photons ou d'électrons β^- permet des analyses à distance d'échantillons épais; la rétrodiffusion de β^- a été proposée spécialement dans le cas d'analyses en continu d'alliages binaire ou de minerais. La rétrodiffusion de neutrons est à la base des sondes d'humidité des sols, dont il ne faut pas attendre une précision meilleure que $\pm 10 \text{ g}$ d'eau par décimètre cube.

C'est sans doute sous l'aspect « fluorescence X » que l'emploi

Tableau 2 (21). Dosage de bore dans l'alliage AT5B par absorption des neutrons. Comparaison avec l'émission de flamme.

Référence	% de bore	
	Émission de flamme	Absorption des neutrons
12	0,88 \pm 0,03	0,87 \pm 0,02
T	0,65 \pm 0,02	0,64 \pm 0,02
21,2	0,75 \pm 0,03	0,69 \pm 0,01
21,4	0,70 \pm 0,02	0,73 \pm 0,01
81,1	0,93 \pm 0,03	0,93 \pm 0,03
82,1	0,97 \pm 0,03	1,01 \pm 0,03
82,3	0,94 \pm 0,03	0,95 \pm 0,02
85,3	0,89 \pm 0,03	0,86 \pm 0,02
85,6	0,91 \pm 0,03	0,85 \pm 0,02
92,1	0,89 \pm 0,03	0,96 \pm 0,03
94,7	0,86 \pm 0,03	0,86 \pm 0,02
12,7	0,72 \pm 0,03	0,74 \pm 0,01
14,2	0,68 \pm 0,03	0,68 \pm 0,01
62,1	0,84 \pm 0,03	0,87 \pm 0,01
63,5	0,74 \pm 0,03	0,77 \pm 0,01
65,3	0,90 \pm 0,03	0,90 \pm 0,02
71,1	0,87 \pm 0,03	0,82 \pm 0,02

- Les résultats sont exprimés en M.
- L'intervalle de confiance sur les résultats d'émission de flamme est propre à la méthode.
- L'intervalle de confiance sur les résultats d'absorption des neutrons est calculé pour le risque $\alpha = 0,05$ à partir de la dispersion de six résultats.

analytique des sources radioactives est le plus connu (figure 1). Une quinzaine de sources sont commercialisées dans ce but. L'intérêt par rapport à la fluorescence X classique (à tubes RX) se situe au niveau de l'encombrement et du poids, de l'autonomie (dispositif portable), de la stabilité dans le temps (reproductibilité) et de la facilité à changer l'énergie d'excitation en changeant la source (sélectivité). L'inconvénient majeur vient de l'intensité de l'excitation, plus faible, réduisant la sensibilité moyenne. A ce point de vue, l'emploi de sources radioactives ne prétend pas naturellement rivaliser avec la méthode basée sur la détection des RX sous faisceau de particules chargées issues d'accélérateurs (PIXE). L'usage de filtres, de détecteurs à semi-conducteurs (Si généralement) et d'un traitement informatisé donne naissance à des ensembles analytiques séduisants. Nous renvoyons à la réf. (20) pour des exemples et plus de détails.

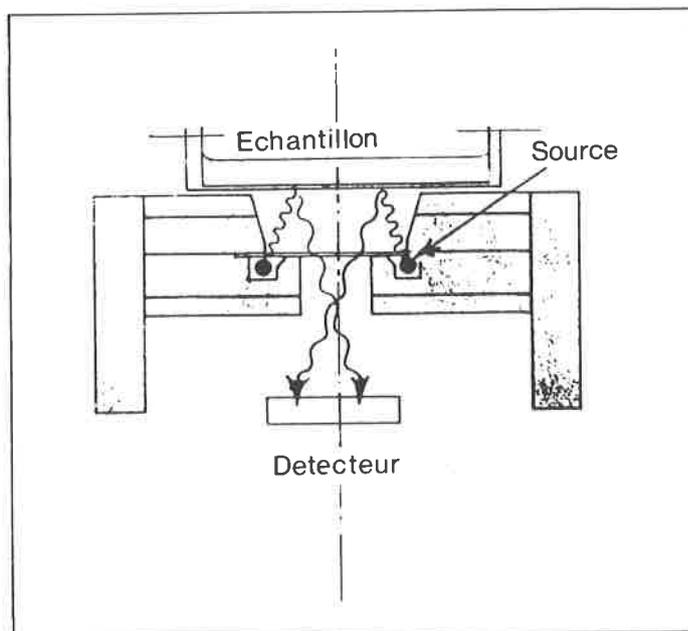


Figure 1. Dispositif d'analyse par fluorescence X avec source radioactive.

L'absorption résonnante de γ par des noyaux appartenant à des atomes d'une phase solide constitue l'effet Mössbauer, découvert en 1958. Bien qu'en pratique souvent limitée au fer et à l'étain, cette spectroscopie Mössbauer n'en revêt pas moins un puissant intérêt, rehaussé encore, dans le cas d'étude de surfaces, par son aspect non destructif. On sait que l'absorption résonnante du gamma de désexcitation de 14,4 keV de l'isotope 57 du fer (γ produits par une source radioactive de cobalt 57) par des noyaux de fer 57 de l'échantillon dépend de façon critique de l'état chimique des atomes correspondants. La densité électronique à l'endroit du noyau, l'asymétrie des distributions de charges dans le réseau cristallin, l'interaction magnétique dipolaire dans le cas de phases magnétiques influencent suffisamment le noyau pour que leurs variations, fonction de l'état chimique, ne permettent l'absorption résonnante, grâce à l'effet Doppler, que pour certaines vitesses relatives entre sources des γ et échantillon bien précis. Un spectre Mössbauer est donc la représentation de cette absorption résonnante en fonction de la vitesse de déplacement.

Si seules les zones très superficielles de l'échantillon sont à étudier, on peut éliminer l'influence de la matrice épaisse et mettre en évidence l'absorption résonnante d'une autre manière. En effet, lorsqu'un noyau de fer de l'échantillon a absorbé un photon, il peut se désexciter par conversion interne, c'est-à-dire céder son énergie à un des électrons qui forment avec lui l'atome de fer, spécialement à un des électrons K. Il y a donc émission d'un électron de conversion de 7,3 keV, suivie d'électrons Auger de réorganisation du cortège électronique. Tous ces électrons ont des libres parcours

moyens dans l'échantillon très réduits, ils ne seront détectés dans des tranches d'énergie de 6 à 7,3 keV que s'ils proviennent de moins d'une centaine de nanomètres environ de la surface. La mesure du rendement d'émission électronique dans ces conditions en fonction de la vitesse relative entre source γ et échantillon permet donc une étude de l'état chimique du fer dans des couches superficielles d'un échantillon épais. C'est la spectroscopie Mössbauer à électrons de conversion (CEMS). Par exemple, il est facile de mettre en évidence dans du fer implanté très superficiellement en azote la formation de divers nitrures : ϵ , Fe_2N , γ' - Fe_4N , carbonitrures ϵ - Fe_{2+x} , (C, N), α' -martensite (N), etc. (22) (figure 2).

Certaines sources radioactives produisent des électrons positifs β^+ . Émis en milieu liquide, ce positon s'annihile avec un électron soit spontanément, soit après avoir formé un quasi-atome, le positonium Ps, ou un état lié avec l'un des constituants en solution

(e^+X^-) (23). Selon les orientations relatives des spins des deux électrons, Ps existe à l'état triplet (O-Ps) ou singulet (p-Ps). Leur durée de vie moyenne est de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-7}$ s pour O-Ps et $1,25 \cdot 10^{-10}$ pour p-Ps. Chacune des espèces précédentes peut être caractérisée soit par sa durée de vie, soit par la quantité de mouvement associée à la paire e^+e^- au moment de l'annihilation. Les modalités d'annihilation du positon dépendent de la nature physico-chimique du milieu. Celle-ci peut être modifiée soit par ajout de solutés captant l'une ou l'autre des espèces réactives tels les électrons ou les positons (inhibition de la formation de Ps) ou les ions positifs (augmentation de la formation de Ps), soit en changeant la température du milieu (influence sur les états et les vitesses de solvation des espèces réactives). Certains solutés, tels les halogénures forment avec le positon des états liés. Les probabilités de formation et les stabilités relatives ont été déterminées. C'est ce qu'on appelle la chimie du positon. Le positonium peut, lui, participer à des réactions chimiques avec le soluté : réactions d'oxydation ($\text{Ps} + \text{S} \rightarrow e^+ + \text{S}^-$), de complexation ($\text{Ps} + \text{S} \rightarrow \text{PsS}$) et dans le cas de solutés paramagnétiques, comme les ions des métaux de transition, de conversion de spin (O-Ps + S \rightarrow p-Ps + S). C'est ce qu'on appelle la chimie du positonium qui débouche sur d'intéressantes applications analytiques. La mesure de la réactivité d'un ion vis-à-vis de Ps en fonction de la concentration met en évidence des associations ou des complexations et elle permet de déterminer les constantes de réaction associées. Compte tenu des domaines de concentration relativement élevée explorés, ces constantes doivent être faibles. Elles sont difficilement accessibles par des méthodes classiques, ce qui donne tout son intérêt à cette technique d'annihilation des positons. Un accélérateur linéaire d'électrons fournissant des impulsions brèves et intenses est aussi utilisable comme sources de positons. Un exemple d'applications de la chimie du positonium est fourni par G. Duplatre et al. (24) montrant les variations de la durée de vie de O-Ps dans le méthanol en fonction de la concentration des bromures ou de l'iode, permettant d'accéder à la constante de formation de $\text{I}_2 \text{Br}^-$ (valeur trouvée $5,4 \text{ M}^{-1}$).

On peut aussi signaler l'emploi d'un faisceau de tritium de 3 MeV pour l'examen microscopique d'un échantillon assez mince (~ 10 micromètres). Le faisceau est recueilli après traversée de l'échantillon par un empilement de feuilles de Mylar minces dans lesquelles la densité et la localisation des atomes de tritium recueillis sont mesurées par autoradiographie. On obtient ainsi une image spatiale de l'échantillon avec une résolution limitée par celle de l'autoradiographie, soit environ un micromètre. Vu la sensibilité de la détection, la dose reçue par l'échantillon est 10 000 fois plus faible qu'en microscopie électronique. Cette technique RIM (Radioactivité Ion Microscopy) convient particulièrement à des échantillons fragiles (25).

III. Production de radioéléments : l'analyse par activation

L'analyse par activation est la plus ancienne des méthodes nucléaires d'analyse puisqu'elle remonte aux travaux de von Hevesy et Levi en 1936, deux ans seulement après la découverte de la radioactivité artificielle.

Comme le montre la courbe ci-contre (figure 3) (26) son développement a été remarquable, le nombre des publications doublant toutes les 2, 2 années jusqu'en 1970, alors que celui de chimie analytique doublait (et double encore) tous les 14 ans environ. Depuis 1970, l'analyse par activation a atteint sa période dite de maturité et on peut dire qu'elle a trouvé maintenant son rôle et sa place parmi d'autres techniques. Le nombre d'articles et de livres (27) qui lui ont été consacrés est assez considérable. On pourra se reporter aussi aux comptes rendus des Colloques « Modern Trends in Activation Analysis » tenus assez régulièrement depuis 1961, ainsi qu'aux très nombreux articles paraissant, entre autres, dans le « *Journal of Radioanalytical Chemistry* ».

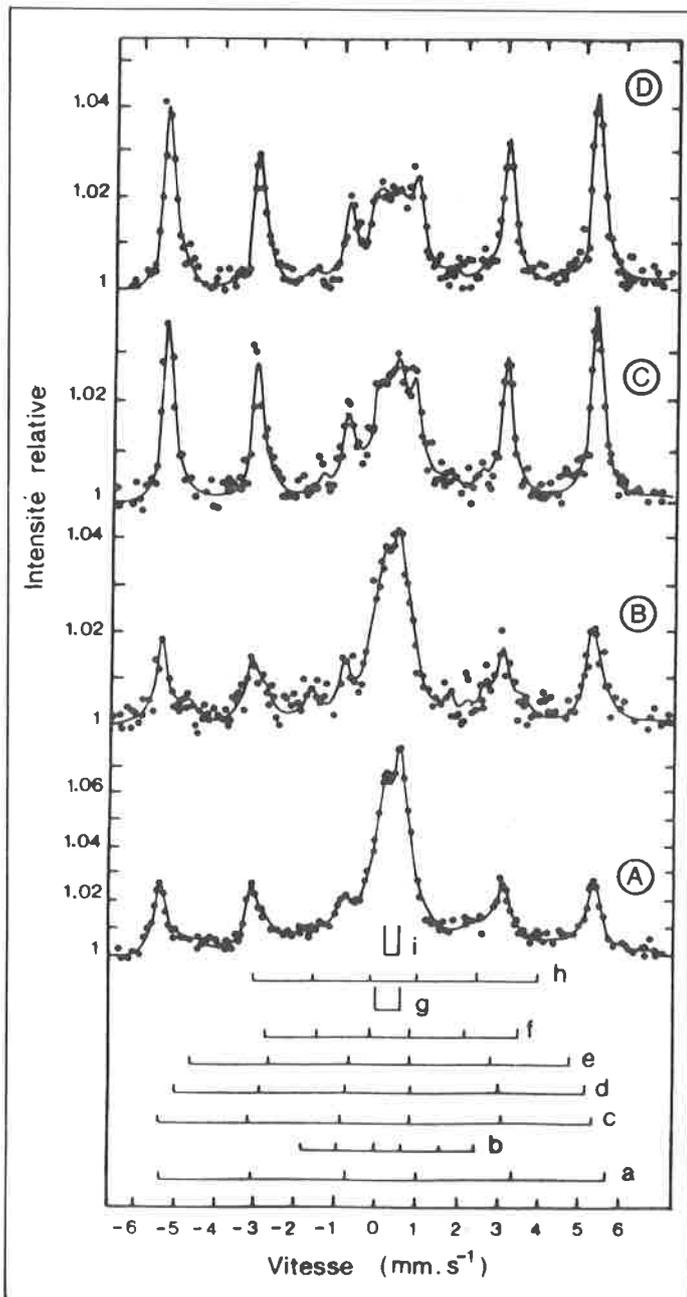


Figure 2. Spectres Mössbauer à électrons d'un acier 42 CD 4 implanté en azote en fonction de l'usure abrasive (A : implanté tel quel; B : après 50 nm d'usure; C : après 120 nm d'usure; D : après 180 nm d'usure) (22).

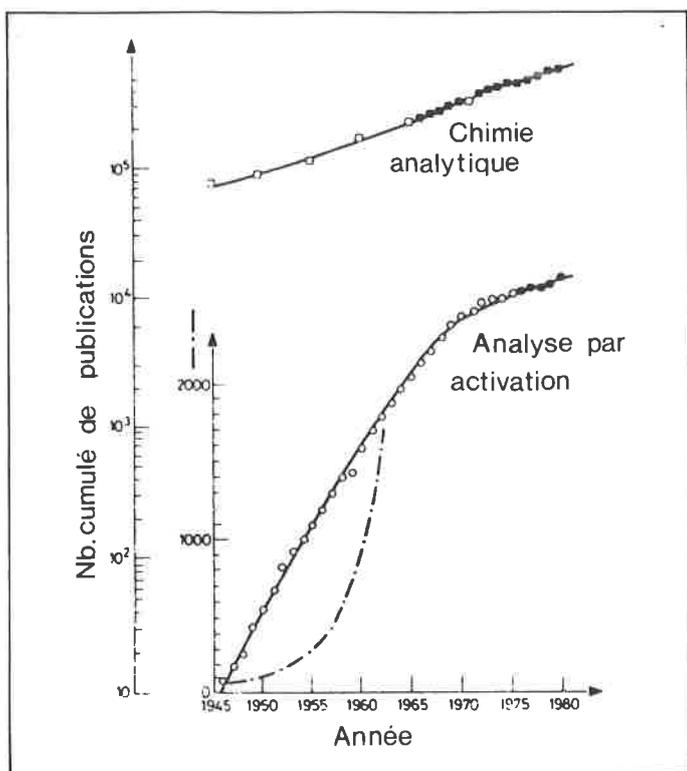


Figure 3. Nombre cumulé de publications en analyse par activation et en chimie analytique en fonction des années (26).

En France, outre des laboratoires du CEA, de l'industrie, du CNRS et de l'Université, qui utilisent couramment cette technique, un laboratoire mixte CEA-CNRS, le laboratoire Pierre Süe, créé en 1970 à Saclay a pour vocation l'accueil de chercheurs et la réalisation d'analyses. Le service du Cyclotron d'Orléans, créé en 1974, consacre une part importante de ses activités aux développements de pointe de cette technique.

On rappelle que l'analyse d'un échantillon (généralement solide) et le dosage des éléments constituants résulte de l'identification et du comptage des radioisotopes créés par une irradiation (souvent de neutrons, mais aussi d'ions légers ou de gammas durs).

Sauf cas particulier, le but recherché est le dosage d'éléments traces dans la masse de l'échantillon. L'analyse par activation se révèle sur ce plan complémentaire des autres méthodes nucléaires d'analyse que sont la rétrodiffusion d'ions RBS et l'observation directe de réactions nucléaires NRS (non envisagées ici puisque ne faisant pas appel à la radioactivité) dont le domaine privilégié est la caractérisation et l'analyse des surfaces ou zones superficielles.

Son intérêt tient encore aujourd'hui à essentiellement trois facteurs :

- l'absence d'interférences chimiques, puisque la méthode est nucléaire;
- sa sensibilité, toujours parmi les meilleures;
- l'association unique de cette sensibilité et de la sécurité de l'analyse. Cette sécurité tient à la possibilité d'éliminer sans risque les contaminations superficielles souvent présentes, grâce à un décapage effectué après l'irradiation. Toute nouvelle pollution lors de cette opération est sans importance puisque non radioactive. C'est aussi vrai de tout traitement éventuel postérieur à l'irradiation.

Ces qualités ne signifient pas qu'elle est une panacée, les causes d'incertitude et d'erreur sont nombreuses; mais elles expliquent l'intérêt de cette méthode nucléaire dans les étalonnages, les circuits d'intercomparaison, les dosages d'ultratraces.

Un exemple quasi historique de saine concurrence entre méthodes a été fourni lors des premières analyses (1971) du sol lunaire au retour des missions Apollo 11 et 12 (28). Pour l'analyse des traces, sur 60 éléments, l'analyse par activation est présente pour 51 et seule pour 10 d'entre eux. Le choix des méthodes ne serait sans doute plus le même en 1984, mais l'analyse par activation garderait une excellente place.

Un bon résumé des sensibilités accessibles, des types de réactions nucléaires utilisées et des domaines privilégiés peut apparaître dans le tableau 3.

Tableau 3.

Nature de l'irradiation	Type de réactions nucléaires	Ordres de grandeur de la limite de détection ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	Domaines habituels d'applications
Neutrons thermiques	(n, γ)	10^{-12} à 10^{-9}	Analyse multiélémentaire instrumentale ou après séparations radiochimiques. Spécialement utilisable pour des éléments plus lourds que l'oxygène
Neutrons rapides	(n, p) $(n, 2n)$ (n, α)	10^{-9} à 10^{-7}	Même domaine que les neutrons thermiques Sont compris les éléments C, N, O et F
Particules chargées : $p, d, t, {}^3\text{He}, \alpha,$ ${}^7\text{Li}, {}^{10}\text{B}, {}^{18}\text{O},$	(X, n) (X, p) $(X, 2n)$ (X, pn) (X, α) $(X, \alpha n)$ (X, Xn)	10^{-10} à 10^{-8}	Dosages très sensibles des éléments légers (H, Li, B, C, N, O, S,...) Analyse multiélémentaire instrumentale (par ex. : Li, Ca, Ti, Cr, 2n, Ga, Ge, Se, Br, Rb, Y, Zr, Mo,...)
Photons γ	(γ, n) (γ, p) $(\gamma, 2n)$ (γ, pn)	10^{-9} à 10^{-7}	Dosages sélectifs d'éléments légers (C, N, O, et F) Possibilités d'analyses multiélémentaires instrumentales performantes (par ex. : Ti, Ni, Zn, Ga, Sr, Zr, I, Tl, Pb,...)

Brosser un tableau complet de l'état et des tendances actuelles de l'analyse par activation serait présomptueux. On peut, néanmoins, souligner les aspects suivants :

● en premier lieu, le développement attendu mais poussé de l'analyse instrumentale automatisée pour des dosages de routine. Un système existe par exemple qui a déjà analysé environ 180 000 échantillons de sédiments à travers les USA pour les dosages d'uranium et de 31 autres éléments (30);

● en second lieu, un effort de recherche continu est poursuivi dans les domaines des particules chargées, des neutrons rapides produits par accélérateur, des périodes courtes, des sources portables et de l'analyse elle-même, comme par exemple l'analyse par activation associée à la dilution d'isotopes stables activables (31, 32). Cet effort conduit à l'extension du domaine d'utilisation et des performances et à une concurrence accrue avec d'autres techniques elles-mêmes très dynamiques [cf. par exemple (25)].

C'est aussi l'approfondissement et la continuité de son usage dans les sciences de la Terre et en archéologie (33) et spécialement dans les domaines biologique et médical, et dans les sciences de l'environnement, qui doivent retenir l'attention. A titre d'illustration, treize éléments peuvent être dosés *in vivo* dans le corps humain (entier ou localement) (34, 35).

Les applications industrielles persistent (36, 37, 38). Une mention spéciale sera donnée en France au Centre Aluminium Pechiney de Voreppe qui possède une longue histoire réussie d'analyses par activation avec neutrons de réacteurs, de générateurs (14 MeV) et de sources isotopiques (39, 40).

Le rôle de l'analyse par activation apparaît clairement au vu de ses qualités propres et de ses difficultés, à travers ses diverses applications. Souvent utilisée pour sa seule sensibilité remarquable, elle est aussi jugée indispensable grâce à sa sécurité et à son absence d'interférences chimiques. A côté de son utilisation propre en tant que méthode multiélémentaire instrumentale, elle est souvent choisie comme méthode de référence et aussi pour le dosage de quelques éléments difficiles par les autres techniques (en particulier des éléments légers).

Conclusion

Les développements des utilisations remarquables de la radioactivité à la chimie souffrent des contraintes logiques imposées par la législation, mais plus encore de l'image de marque de la radioactivité et aussi de la carence pédagogique la concernant. En ce qui concerne l'usage des traceurs en physico-chimie en particulier, une sous-utilisation semble manifeste.

Bibliographie

- (1) A. Adamson, G. Boyd et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2769.
- (2) F. Joliot : *J. Chem. Phys.*, 1930, **27**, 119.
- (3) F. David : *Radiochem. Radioanal. Letters*, 1970, **5**, 279.
- (4) G. Beurton, A. Renouprez, P. Bussièrre : *J. de Chimie Physique*, 1973, **1**, 33.
- (5) K. Schwabe : *Electrochim. Acta*, 1962, **6**, 223.
- (6) G. Blondeau, M. Froment, J. Zerbino, N. Jaffrezic-Renault, G. Revel : *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **105**, 409.
- (7) J. P. Candy : Thèse, Université Lyon, 1976.
- (8) R. Guillaumont, G. Bouissières : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, 4555.
- (9) M. Hussonnois, R. Guillaumont : *L'actualité chimique*, 1976, **4** (avril), 9.
- (10) B. Jouniaux, Y. Legoux, J. Merinis, G. Bouissières : *Radioch. Radioanal. Letters*, 1979, **39**, 129.

- (11) G. Bouissières, B. Jouniaux, Y. Legoux, J. Merinis, F. David, K. Samhoun : *Radioch. Radioanal. Letters*, 1980, **45**, 121.
- (12) J. Tölgyessy, T. Braun, T. Kyrs : « Isotope Dilution Analysis », Pergamon Press, 1972.
- (13) J. Ruzicka, J. Sary : « Substoichiometry in Radiochemical Analysis », Pergamon Press, 1968.
- (14) K. Kudo, N. Suzuki : *J. of Radioanal. Chem.*, 1980, **59**, **2**, 605.
- (15) T. Braun : « Radiometric Titrations », Pergamon Press, 1967.
- (16) V. I. Shamaev : *J. of Radioanal. Chem.*, 1979, **51**, 205; 1981, **63**, 301.
- (17) B. Claustrat : *Cah. Med.*, 1981, **6**, **14**, 915.
- (18) « Immunoassays for the 80 s. », Éd. A. Voller, A. Bartlett, D. Bidwell, MTP Press limited, 1981.
- (19) J. Ingrand : *L'actualité chimique*, 1977, **9** (novembre), 23.
- (20) P. Martinelli : « Analyses utilisant les rayonnements nucléaires. Emploi de sources radioactives », Techniques de l'ingénieur, p. 2555 (1976). Fiche de mise à jour 1984.
- (21) G. Beurton, F. Dugain : *Revue de l'aluminium*, 1980 (avril), **494**, 202.
- (22) G. Marest, N. Moncoffre, S. Fayeulle : *Appl. of Surf. Science* (à paraître).
- (23) J. Ch. Abbe : Rapport d'activité 1983. Laboratoire de chimie nucléaire, C.E.N. Strasbourg.
- (24) G. Duplatre, L. M. Al-Shukri, A. Haessler : *J. of Radioanal. Chem.* 1980, **65**, 199.
- (25) E. A. Schweikert : *J. of Radioanal. Chem.*, 1981, **64**, 195.
- (26) F. Girardi : *J. of Radioanal. Chem.*, 1982, **69**, 15.
- (27) ● « L'analyse par radioactivation », Ph. Albert, 1974, Gauthier-Villars.
 - « Activation Analysis-Principles and Applications », J. M. A. Lenihan, S. J. Thomson, 1965 Academic Press.
 - « Advances in Activation Analysis ». Volume 1, J. M. A. Lenihan, S. J. Thomson, 1969, Academic Press.
 - « Advances in Activation Analysis ». Volume 2, J. M. A. Lenihan, S. J. Thomson, V. P. Guinn, 1972, Academic Press.
 - « Principles of Activation Analysis », P. Kruger, 1971, Wiley-Interscience.
 - « Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry », A. O. Brunfelt, E. Steinnes, 1971, Universitetsforlaget.
 - « Neutron Activation Analysis », D. De Soete, R. Gijbels, J. Hoste, Vol. 34 of Chemical Analysis, 1972, Wiley-Interscience.
 - « Activation Analysis with neutron generators », Vol. 39 of Chemical Analysis, S. S. Nargolwalla Éd., P. Przybylowicz, 1973, Wiley Interscience.
 - « Nondestructive Activation Analysis », Éd. : Saadia Amiel, 1981, Elsevier.
 - « Analyse par activation neutronique », S. May, p. 2565 (1975), Techniques de l'Ingénieur.
 - « Analyse par activation aux particules chargées et photons gamma », Ch. Engelmann, p. 2575 (1976), Technique de l'Ingénieur.
- (28) G. H. Morrison : *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 7.
- (29) Ch. Engelmann : Europhysics Conference, Darmstadt (RFA), Sept. 1980.
- (30) M. M. Minor, W. K. Hensley, M. M. Denton, S. R. Garcia : *J. of Radioanal. Chem.*, 1982, **70**, 459.
- (31) C. Yonezawa, T. Komori : *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 2059.
- (32) K. Masumoto, M. Yagi : *J. of Radioanal.*, 1983, **79**, 57.
- (33) Rapports d'activité du Laboratoire P. Süe.
- (34) Proceedings Symp. Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, IAEA, Vienne, 1978.
- (35) T. Takeuchi : *J. of Radioanal. Chem.*, 1980, **59**, 545.
- (36) E. Bujdoso, L. Toth : *J. of Radioanal. Chem.*, 1980, **59**, 255.
- (37) J. L. Verot : *J. of Radioanal. Chem.*, 1980, **55**, 261.
- (38) E. Bujdoso, L. Toth : *J. of Radioanal. Chem.*, 1982, **68**, 39.
- (39) G. Beurton, F. Dugain : *J. of Radioanal. Chem.*, 1980, **55**, 395.
- (40) G. Beurton :
 - *J. of Radioanal. Chem.*, 1983, **77**, 123.
 - *Analisis*, 1981, **9**, 21.
 - 25^e Colloque de Métallurgie de Saclay INSTN, juin 1982.

L'énergie nucléaire : de la découverte de la fission aux enjeux actuels

J. P. Schapira ¹

1. Introduction

On peut distinguer quatre grandes étapes au cours desquelles l'énergie nucléaire de fission s'est constituée comme moyen de production d'énergie, à des fins aussi bien militaires que civiles.

Commencée en 1932 avec la découverte du neutron, la première étape concerne les grandes découvertes scientifiques de base largement initiées par celle, en 1934, de la radioactivité artificielle par Irène Curie et Frédéric Joliot, il y a maintenant cinquante ans. Cette première étape, qui s'achève en décembre 1942 avec la divergence de la première pile atomique à Chicago, est, pour l'essentiel, marquée par les travaux menés dans quelques pays (France, Grande-Bretagne, Allemagne, Canada et États-Unis) par un nombre restreint de savants, en liaison de plus en plus étroite avec les milieux politiques et industriels.

Cette collaboration va prendre une importance jamais vue dans l'histoire des sciences et techniques, au cours de la deuxième étape marquée par l'effort militaire considérable fourni essentiellement aux États-Unis, pendant la 2^e Guerre mondiale, effort symbolisé dans ce pays par le projet Manhattan, puis pendant les premières années de la guerre froide. Le développement ultérieur du nucléaire civil est très largement tributaire de cette période qui va de 1941 à 1955, à cause non seulement du lancement, en août 1945, des deux bombes atomiques sur Hiroshima et Nagasaki, une décision tout à fait inqualifiable qui pèsera très lourd par la suite sur l'acceptabilité sociale du nucléaire, mais aussi de la constitution des grandes options technologiques de l'électronucléaire. Celui-ci se mettra à peu près en place selon un mode d'organisation hérité de l'économie de guerre, très autonome, hautement centralisé, vite dominé par des bureaucraties, traduisant le fait que le nucléaire est perçu comme une affaire qui doit directement relever de l'appareil d'État.

La troisième période commence en 1953 avec le programme « Atomes pour la Paix » du Président Eisenhower qui, en reconnaissant l'échec de la politique du secret et de l'hégémonie technologique américaine, à la suite des deux explosions A et H soviétiques, et de la reconstitution du savoir-faire nucléaire en Grande-Bretagne puis en France, ouvrira l'ère de l'énergie nucléaire civile proprement dite. Cette période est celle du consensus au niveau mondial sur l'inévitabilité du nucléaire, conforté par les premiers succès commerciaux aux États-Unis des commandes de centrales nucléaires « clefs en mains » du milieu des années 1960. Elle s'achève vers 1970, et cède la place à la 4^e étape, celle que nous vivons actuellement et qui est celle de « la confusion » pour reprendre une expression empruntée à Bertrand Goldschmidt. Deux exemples extrêmes illustreront cette période : la crise du nucléaire aux États-Unis à partir du début des années

1970, crise qui semble se prolonger actuellement malgré la volonté de relance de la part de l'Administration Reagan, et le cas assez exceptionnel de la France qui a connu, jusqu'à présent au plan mondial, le plus fort rythme de construction de centrales nucléaires depuis 1974 et une forte percée de la part du nucléaire dans la production d'électricité, mais pour lequel apparaissent des éléments d'incertitude liés à la mise en route prochaine de grands projets nucléaires (usine de retraitement UP3 à La Hague et Super-Phénix, le réacteur surgénérateur de 1 200 MW(e) qui doit diverger à la fin de 1984), dans un contexte de ralentissement des consommations électriques et de stagnation des programmes nucléaires au plan mondial.

1. Les découvertes fondamentales (1932-1934)

Une des conséquences les plus directes de la découverte du neutron, en 1932, par Chadwick, à la suite des travaux de Bothe et Becker (1930) et I. Curie et F. Joliot (1932), puis de la radioactivité artificielle en 1934, est celle de la découverte de la fission en 1938-1939.

Cette découverte est en effet le résultat inattendu d'un long travail systématique, initié dès 1935 à Rome par Fermi et Segré et à Paris par I. Curie et F. Joliot, visant à produire de nouveaux radioisotopes par capture neutronique suivi d'émission β^- , à l'aide des puissantes sources de neutrons Po-Be (qqc mCi) dont on disposait alors ainsi que de cyclotrons comme celui récemment construit par Lawrence à Berkeley, en 1932. Un des premiers succès fut la découverte, en 1937, du technétium $Z = 43$, l'élément manquant dans le tableau de Mendeleev. On se posait alors la question de savoir si l'on pourrait produire par ce processus des éléments plus lourds que l'uranium, appelés transuraniens $Z > 92$. C'est en bombardant ainsi du thorium et de l'uranium que l'on crût, au terme d'expériences chimiques, avoir formé des activités correspondant aux radioéléments $Z = 93, 94$ et 95 dont les propriétés chimiques étaient analogues à celles du rhénium, de l'osmium et du platine, éléments situés plus haut dans les colonnes correspondantes du tableau de Mendeleev. Cette interprétation se heurtait à des difficultés, car il fallait admettre l'existence de nombreux isomères pour rendre compte des activités observées.

C'est ainsi qu'en particulier, I. Curie et P. Savitch mirent en évidence un corps d'une période de 3,5 h aux propriétés chimiques analogues à celles du lanthane. D'abord interprété comme un isotope de l'actinium, de même famille chimique que le lanthane, puis comme n'étant pas de l'actinium, ces auteurs durent admettre

¹ Institut de Physique Nucléaire, B.P. n° 1, 91406 Orsay Cedex.

qu'ils étaient bien en présence de lanthane radioactif, à la suite de la découverte, en décembre 1938, par Hahn, Meitner et Strassman de la formation de baryum radioactif au cours du bombardement d'uranium par les neutrons. La preuve chimique de la fission était ainsi apportée et F. Joliot en apportera la preuve physique en photographiant à la chambre de brouillard de Wilson les traces des deux produits de fission, emportant une énergie d'environ 200 MeV. Toute l'année 1939 sera consacrée par le groupe du Collège de France, constitué de F. Joliot, H. V. Halban et L. Kowarski à la mise en évidence d'une réaction en chaîne dont la possibilité est prévue dès janvier 1939, par F. Joliot. Tous les ingrédients de base des futurs réacteurs sont alors reconnus et étudiés : nombre moyen de neutrons émis au cours d'une fission, ralentissement des neutrons avec de l'eau ordinaire, du graphite ou de l'eau lourde, utilisation d'uranium métal ou oxyde, structure homogène ou hétérogène, intérêt de l'enrichissement de l'uranium en U235, phénomènes d'absorption résonnante dans l'U238.

Ces travaux, interrompus en France par la défaite de 1940, sont poursuivis en Grande-Bretagne, au Canada puis aux États-Unis. La preuve d'une réaction en chaîne est donnée alors en Grande-Bretagne par H. V. Halban et L. Kowarski avec les 200 litres d'eau lourde récupérés de Norvège (1940). Mais ce sera à partir des recherches développées parallèlement par Fermi à Columbia, sans le recours à l'eau lourde dont il ne disposait pas, que sera réalisée à Chicago, en décembre 1942, la première pile atomique modérée au graphite de haute pureté.

Si la découverte de la fission fut inattendue, celle du plutonium en revanche fut l'aboutissement attendu des idées développées, dès 1935, par Fermi sur les transuraniens. Ce fut d'abord la mise en évidence par Abelson et Mac Millan du Np239 dont l'activité β^- est détectée à la suite du bombardement avec les neutrons produits par le cyclotron de Berkeley d'une couche mince d'uranium. Le plutonium fut ensuite découvert par réaction ($d, 2n$) à 16 MeV au cyclotron de Berkeley par Seaborg, qui isola quelques μg en 1940. Après avoir montré, en 1941, que ce nouveau corps était fissile, sa masse critique est calculée par Oppenheimer en 1941. Il apparaît alors que ce corps peut jouer à l'instar de l'uranium très enrichi, difficile à obtenir, le rôle de « combustible » dans une bombe atomique. Mais ce sera avec l'entrée des États-Unis dans la guerre que se mettra en place le formidable projet Manhattan (150 000 travailleurs, 2 milliards de dollars de l'époque sans aucun contrôle parlementaire) qui permettra d'utiliser sur une grande échelle toutes les découvertes obtenues jusqu'alors.

2. La période militaire (1941-1955)

L'enjeu militaire lié à la fission avait été compris dès 1939, et avait conduit un certain nombre de physiciens comme Szilard, Wigner, Breit puis Joliot à proposer (ce qui ne s'était jamais vu) l'autocensure relative à la publication de résultats scientifiques concernant la fission, pour éviter à l'Allemagne nazie d'en tirer profit. Par ailleurs, avec la mise en route de recherches nécessitant des matériaux rares en grande quantité comme l'uranium, le graphite de grande pureté, l'eau lourde, vont se nouer des liens étroits entre scientifiques, politiques et industriels; c'est ainsi par exemple que F. Joliot entrera en relation avec les dirigeants de l'Union Minière du Haut-Katanga pour se procurer de l'oxyde d'uranium, puis Raoul Dautry pour l'affaire de l'eau lourde en Norvège.

Mais c'est avec la guerre que les scientifiques vont s'engager totalement, en Grande-Bretagne puis aux États-Unis, dans la course à la fabrication de la bombe contre l'Allemagne. Ceci démarra d'ailleurs, dès 1939, avec la fameuse lettre d'Einstein à Roosevelt, l'avertissant de l'importance militaire des découvertes récentes effectuées par Joliot en France.

C'est au cours de cette période que vont se mettre en place les différentes technologies nécessaires à la production de l'arme atomique. Celles-ci figeront les différentes filières électronucléaires qui s'imposeront par la suite. Il s'agit en l'occurrence de celles relatives aux 2 voies choisies pour faire une bombe :

- a) la voie uranium 235, développée par les Anglais puis les Américains,
- b) la voie plutonium, développée par les Américains.

2.a. La voie U235

La nature fissile de l'uranium naturel a été reconnue comme due à l'isotope 235, dès 1939, avec les travaux théoriques de Bohr et Wheeler. C'est en Grande-Bretagne que l'idée d'utiliser un explosif à base d'uranium très riche en U235 a germé, à la suite du calcul, en 1940, de la masse critique de l'U235 par Peierls et Frisch. Leurs calculs très « optimistes » (d'un facteur 20 environ !) donnèrent l'impulsion à la mise en route des techniques d'enrichissement nécessaires à la confection de la bombe atomique à uranium 235. Le premier dispositif de séparation électromagnétique, le calutron, fonctionne dès 1944 à Oak Ridge et sera abandonné quelques mois après Hiroshima, après avoir fourni les quelques kilogrammes nécessaires, parce que beaucoup trop dispendieux (on dut recourir à la réserve de métal argent de la Réserve Fédérale faute de cuivre en quantités suffisantes pour faire fonctionner ces calutrons !).

Le procédé d'enrichissement par diffusion gazeuse allait en revanche s'imposer avec les constructions d'usines après la guerre : Oak Ridge (1945), Paducah (1953), Portsmouth (1954) puis, plus tard en Grande-Bretagne (Capenhurst 1957) et en France (Pierrelatte 1967). L'U235 allait d'ailleurs principalement servir à la fabrication des amorces des bombes à hydrogène, décidée en 1950 aux États-Unis, puis à alimenter le moteur pour sous-marin atomique. La marine américaine sous l'égide de l'Amiral Rickover développa en effet de 1948 à 1954 un programme de propulsion atomique, envisagé dès 1939 par F. Joliot. Ce moteur, utilisant l'uranium très enrichi, est basé pour des raisons de compacité sur un système à eau sous pression. Ce sera la base technique de la filière à eau ordinaire pressurisée.

2.b. La voie plutonium

En 1942, Seaborg dans le cadre du « Metallurgical Project », une des composantes du Manhattan Project, isole les premiers milligrammes de Pu 239 produits par irradiation de plusieurs kilos de nitrate d'uranyle au cyclotron de Berkeley.

Mais c'est le succès de Fermi, en décembre 1942, qui a incité à utiliser des réacteurs uranium naturel modérés au graphite pour produire les kilos nécessaires à la confection des bombes (Almagordo et Nagasaki, août 1945). Ce plutonium riche en 239 sera fourni par la pile de Fermi, puis par celle d'Oak Ridge et enfin, sur une grande échelle, par les 3 piles construites à Hanford. Vers 1950, l'AEC disposera ainsi pour son programme militaire d'environ 5 tonnes par an (voir figure 1).

C'est dans le cadre de ces programmes que se sont développés les procédés d'extraction du plutonium, qui serviront plus tard de base au retraitement des combustibles irradiés, ainsi que toute la chimie et la métallurgie du plutonium.

En résumé, la période qui recouvre la seconde guerre mondiale et l'après-guerre, caractérisée par l'aspect compétition militaire américano-soviétique, voit se constituer les technologies de base qui fixeront définitivement les choix de filières et du cycle du combustible pour l'énergie nucléaire civile :

- l'enrichissement,
- le moteur de sous-marin,
- la filière graphite-uranium naturel pour la production de plutonium,
- chimie et métallurgie du plutonium, en particulier les techniques de retraitement des combustibles irradiés.

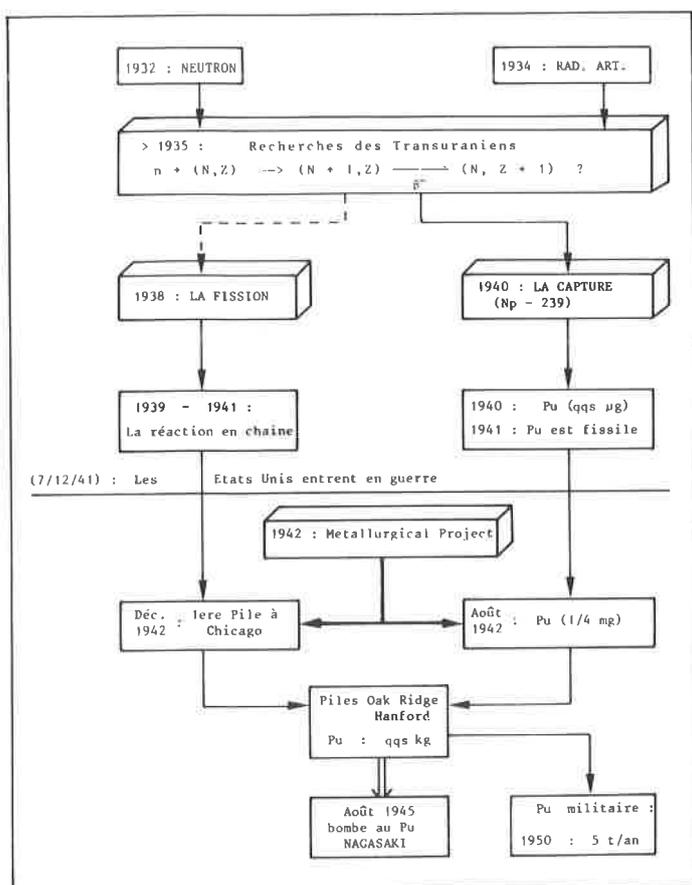


Figure 1. Les principales étapes menant des découvertes scientifiques de base à l'utilisation militaire du plutonium aux États-Unis.

Il faut de plus signaler qu'à partir de 1960, le nucléaire civil pourra bénéficier très largement des nouvelles ressources d'uranium découvertes dans les années 1950 à la suite de l'effort de prospection minière stimulé par l'AEC, non seulement aux États-Unis mais dans le monde, pour les besoins militaires américains (et dans une moindre mesure britanniques et français).

3. Le consensus sur « l'inéluctabilité » du nucléaire civil et sa percée

Après la guerre, l'énergie nucléaire militaire et civile va connaître des modes de développement différents selon les pays. On verra cependant un peu partout se mettre en place de puissantes agences gouvernementales, dotées d'une large autonomie et de moyens financiers et humains importants. C'est à cette époque que se développe l'idée de l'inéluctabilité à terme du nucléaire, pour la production d'électricité sous la responsabilité directe de l'État.

On insiste sur des coûts anticipés très faibles à terme, puisqu'on pense être en présence, pour la première fois, d'une forme d'énergie hautement concentrée en matière pour laquelle le combustible, l'uranium, dont d'importants gisements ont été découverts, ne coûterait pratiquement rien. Le physicien Alvin M. Weinberg, Directeur du centre d'Oak Ridge, dira qu'avec le nucléaire « on brûlera des roches », tandis que Seaborg annonce l'ère du « zero cost energy ». Cet optimisme est consolidé par le concept de surgénération, développé très tôt aux États-Unis (en raison de la pénurie apparente d'uranium). D'ailleurs le premier réacteur à avoir produit de l'électricité fut un réacteur à neutrons rapides, EBR-I en 1951.

Possédant de larges gisements d'uranium, et produisant de l'eau lourde, le Canada adoptera la filière à eau lourde, pour des usages strictement civils, grâce aux travaux développés durant la guerre à Montréal avec l'aide de scientifiques français (Goldschmidt, Halban, Kowarski, Auger, Guéron).

La France et la Grande-Bretagne optent, dès 1950, pour la filière Uranium Naturel Graphite Gaz (U.N.G.G.) ou Magnox, avec la perspective de produire à la fois de l'électricité et du plutonium militaire (selon une technique dérivée de celle mise au point aux États-Unis durant la guerre). Des usines d'extraction du plutonium sont construites à Windscale (1952) et à Marcoule (1957). Les réacteurs qui produiront ce plutonium, Calder Hall au Royaume-Uni et Marcoule en France divergent en 1956. Avec la révocation de Joliot en 1950 pour des raisons politiques, et le renforcement du poste d'administrateur général, le rôle prééminent des scientifiques prend fin. Ceci va permettre au CEA, sous la direction de P. Guillaumat, de mettre en place tout ce dispositif qui sera couvert après coup par le gouvernement lorsque F. Gaillard décidera de la construction de l'arme atomique en 1958, juste avant l'arrivée du Général de Gaulle au pouvoir. La première bombe atomique française explosera deux ans plus tard, en 1960, au Sahara.

Aux États-Unis, le développement industriel de l'électronucléaire empruntera une autre voie. A partir de 1953, l'administration Eisenhower abandonne en effet la politique du secret total, battu en brèche par les deux explosions soviétiques, par le démarrage d'un programme nucléaire en France et en Grande-Bretagne, et lance le programme « Atomes pour la Paix » (Conférence de Genève en 1955, création de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique à Vienne en 1956), visant à assurer l'hégémonie américaine dans le domaine de l'énergie nucléaire civile. L'AEC encouragera, à partir de 1954, les industriels privés à se lancer dans la construction de réacteurs, puis plus tard à entrer dans le marché du retraitement (West Valley, 1960) tout en gardant le contrôle de l'enrichissement. Pour cela, elle mettra largement à leur disposition des technologies mises au point pour les programmes militaires, en particulier réacteur à eau pressurisée et retraitement des combustibles irradiés.

Disposant d'un monopole de fait sur l'enrichissement de l'uranium, profitant des perspectives des nouveaux gisements d'uranium récemment découverts dans l'ouest des États-Unis, l'industrie américaine va rapidement porter son choix sur une filière, supposée éprouvée, disponible à partir du programme des sous-marins atomiques, sur laquelle elle a déjà acquis une compétence (Westinghouse) et rapidement commercialisable, c'est-à-dire la filière à eau légère.

C'est ainsi qu'à partir des années 1960, avec la commande de l'unité Oyster Creek de 650 MW(e) construite dans la filière à eau légère bouillante, développée par General Electric, que va réellement démarrer l'ère commerciale des réacteurs à eau légère. Contrôlant le marché de l'uranium enrichi, l'industrie américaine se lance par ailleurs, dans les années 1970, dans une politique d'exportation de réacteurs et de licence imposant la suprématie de la filière à eau ordinaire et devenant de loin le premier exportateur au monde de réacteurs, comme l'indique le tableau suivant :

Puissances nucléaires exportées jusqu'au 1^{er} janvier 1983 (source CEA)

Pays exportateurs :	
États-Unis	49,5 GW(e)
U.R.S.S.	38,3 GW(e)
R.F.A.	8,5 GW(e)
France	7,1 GW(e)
Canada	3,7 GW(e)
Suède	1,4 GW(e)
G.-B.	0,4 GW(e)

Cette position dominante va conduire l'Europe, la R.F.A. et le Japon à s'équiper en réacteurs de cette filière (PWR et BWR) sous licence américaine, à partir de la fin des années 1960. La France suivra plus tard et abandonnera définitivement, en 1969, sous l'action conjuguée de l'EDF et de certains groupes industriels liés à Westinghouse, la filière UNGG développée par le CEA. Dès 1973, avec le premier choc pétrolier, un important programme de centrales, basé sur un seul constructeur, une seule filière (PWR) et pour un seul producteur d'électricité, est alors mis en place dans notre pays.

4. La crise du nucléaire aux États-Unis

Bien que ce soit aux États-Unis que le nucléaire connaît dès les années 1960 le plus fort développement, ce pays sera, à partir du milieu des années 1970, le siège d'une crise dans ce domaine. Ceci est pratiquement attesté par le nombre considérable d'annulations de commandes de centrales et la progression concurrente du charbon.

Cette crise reflète l'intervention, à partir du début des années 1970, de nombreux acteurs sociaux dans le domaine du choix nucléaire : groupes environnementalistes, scientifiques indépendants, états et collectivités locales, intervention rendue possible (Freedom of information Act. 1970) et effective au niveau légal.

Apparaissent alors les premières controverses au sujet de la sûreté des réacteurs, puis de l'utilisation du plutonium (posée entre autres par son recyclage, rendu possible avec les usines de retraitement commercial envisagées alors) et enfin de la « non gestion » des déchets nucléaires.

C'est à partir de là qu'émerge aux États-Unis la nécessité de l'évaluation technologique indépendante et de la séparation des pouvoirs, la toute puissante AEC étant soupçonnée de connivence avec l'industrie privée. Une nouvelle réorganisation aura lieu avec la disparition de l'AEC et la création d'organismes séparés, la Nuclear Regulatory Commission (NRC) pour la sûreté et le Department of Energy (DOE) pour l'exécution des programmes.

Cette remise en cause du choix nucléaire et de l'optimisme de la décennie précédente aura une traduction légale : réglementation beaucoup plus sévère, procédures d'autorisation plus complexes donc plus longues. Elle aura une traduction économique : allongement des délais de construction, envolées des coûts (x10 pour certaines tranches). C'est à ce moment que démarre alors un mouvement d'annulation de commandes, les compagnies d'électricité se tournant vers le charbon.

Cette crise s'est traduite évidemment au plan politique, avec la politique de Ford et Carter (1977) sur la non-prolifération : arrêt du retraitement (l'usine de retraitement de Barnwell de 1 500 t/an n'est pas autorisée à démarrer) et du programme surgénérateur. Enfin, les perspectives énergétiques étant revues en baisse et le charbon étant moins cher, les États-Unis arrêtent en fait le programme de construction de centrales nucléaires (presqu'aucune commande de centrales, des réacteurs en construction sont arrêtés). L'accident nucléaire de TMI à Harrisburg, en 1979, ne fait qu'accentuer le recul du nucléaire aux États-Unis. Actuellement ne sont en fonctionnement aux États-Unis que des centrales commandées avant 1970, les autres étant soit en construction, soit simplement annulées (voir figure 2). Le volume de ces annulations est d'ailleurs du même ordre que les puissances installées plus celles en construction !

5. Le cas de la France

Cette crise a affecté d'autres pays que les États-Unis (R.F.A., Pays Scandinaves notamment) moins engagés que la France dans le nucléaire.

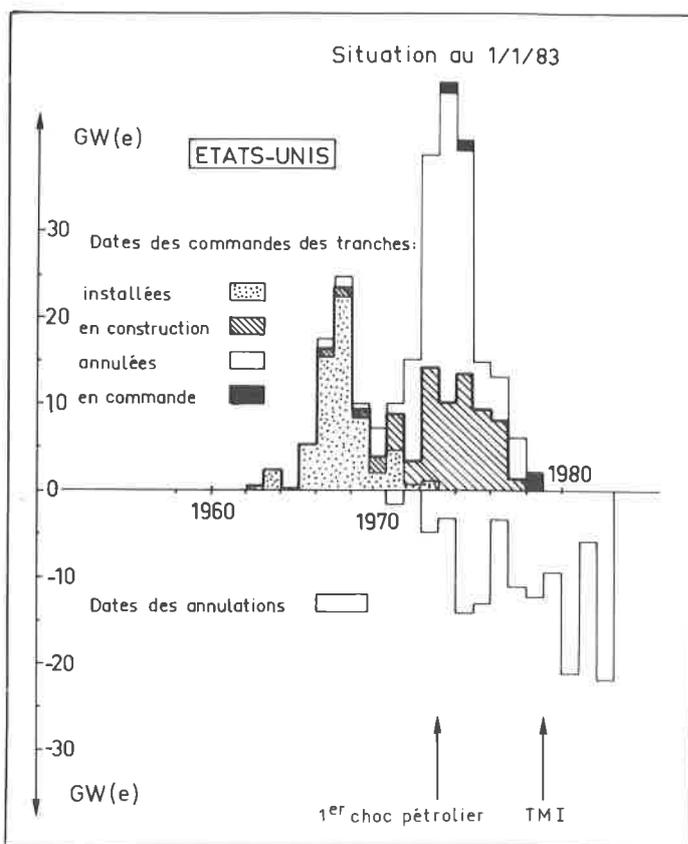


Figure 2. Évolution des puissances électriques commandées aux États-Unis, en fonction de leur date de commande selon leur situation au 1^{er} janvier 1983 (réf. : doc. CEA/DPG-GIDE/83-335/J. C. Le Ralle). On a fait l'hypothèse que la date de commande des centrales en construction précédait de deux ans la date de début de construction.

Notre pays constitue à cet égard en effet un cas tout à fait exceptionnel si on compare son programme non seulement à celui des États-Unis, mais même à celui de la R.F.A. et du Japon, ces derniers ayant un rythme de construction plus étalé dans le temps (voir figures 3 et 4).

Contrairement à ce qui se passe dans les pays à structures décentralisées où se sont malgré tout développées des procédures de choix plus ouvertes dans le domaine technologique, le nucléaire a trouvé en France un terrain très favorable, en raison des mentalités et de structures institutionnelles de décision et de pouvoir fortement concentrées faisant intervenir un nombre très restreint d'acteurs sociaux.

On a vu, qu'à partir de 1974, la France s'est équipée avec la filière PWR, et qu'elle a eu un des plus forts pourcentages de nucléaire dans la production électrique. On constate cependant, depuis 1980, un certain ralentissement dans les GW(e) mis en construction, les prévisions énergétiques ayant été revues en baisse depuis le 7^e Plan. Pour 1990, les prévisions sont en effet passées de 90 GW(e) en 1974 (EDF) à 59 GW(e) (IX^e Plan). La Commission Long Terme d'énergie a même proposé de ne plus engager la construction de réacteurs jusqu'en 1987, notre équipement ayant 10 ans d'avance sur les besoins.

Et c'est dans ce contexte de ralentissement des consommations, d'excédents d'uranium dont le prix continue de baisser que va démarrer, à la fin de cette année, Super-Phénix, le premier surgénérateur de taille commerciale. Avec cette nouvelle filière dont le lancement nécessitera de nouvelles activités du cycle de combustible nécessitant d'importants investissements, se pose la

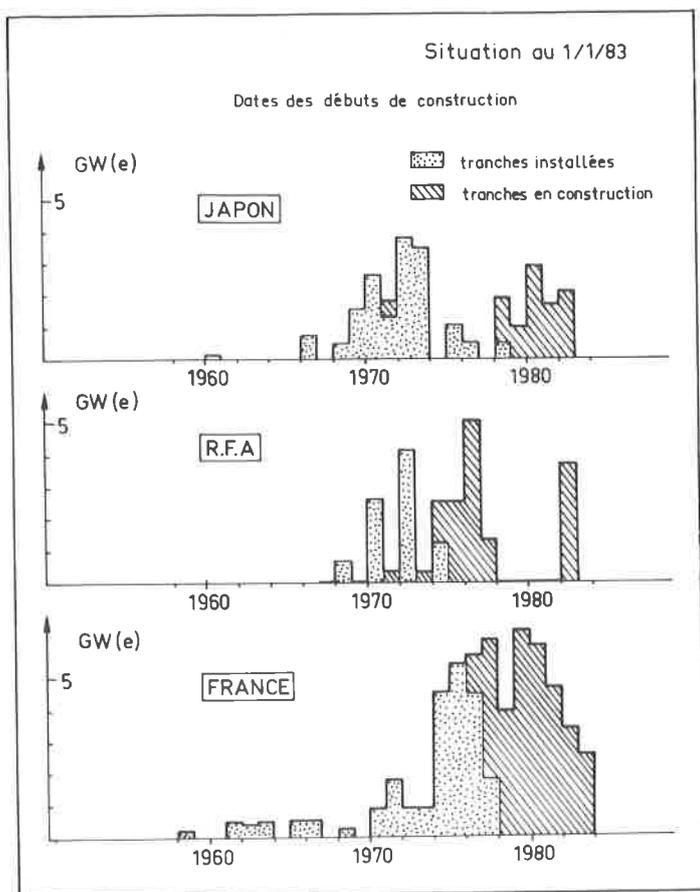


Figure 3. Évolution des puissances électriques au Japon, R.F.A. et France en fonction de leur date de début de construction, selon leur situation au 1^{er} janvier 1983 (réf. : doc. CEA/DPG-GIDE/83-335/J. C. Le Ralle).

question : la situation de dépendance énergétique, les prix prévisibles de l'uranium, les dispositions techniques que l'on peut prendre avec la filière eau légère pour faire face à une augmentation éventuelle du prix de l'uranium, exigent-ils que l'on recoure dès maintenant à cette nouvelle filière dont l'effet ne pourrait se faire sentir au mieux que dans le milieu du 21^e siècle ?

Un autre enjeu, enfin, concerne la gestion des combustibles irradiés avec la confirmation, en mars 1982, de l'extension de l'usine de retraitement de La Hague (UP3 de 800 t/an). Depuis le débat énergétique d'octobre 1981, des initiatives ont été prises dans ce domaine particulier par le Gouvernement, visant à élargir le champ de l'expertise, réservé jusqu'à présent au seul CEA, par la création, fin 1981, d'un Groupe présidé par le Pr. Castaing. Le dossier de la fin de cycle a pu ainsi être mis à plat, conduisant à la prise en considération d'autres stratégies de fin de cycle que celle actuellement retenue (par exemple celle du stockage définitif des combustibles irradiés en l'état, du retraitement poussé avec séparation des actinides des produits de fission). Le Groupe Castaing a également contribué à faire avancer le problème du stockage définitif des déchets de faible et moyenne activité, pour lequel une

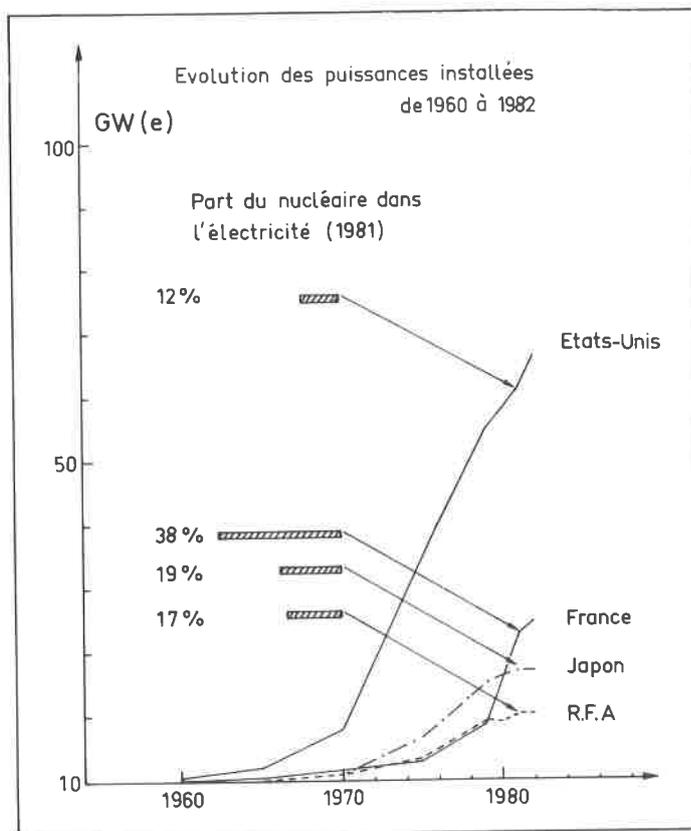


Figure 4. Évolution comparée (États-Unis, Japon, R.F.A., France) des puissances électriques installées (réf. : doc. CEA/DPG-GIDE/83-335/J. C. Le Ralle).

réglementation plus rigoureuse et des procédures plus transparentes devraient voir très prochainement le jour. L'enjeu est donc ici de nature plus institutionnelle, dans la mesure où l'exercice Castaing est probablement un premier pas effectué en France vers un mode de décision plus ouvert à l'expertise indépendante, dans un domaine de nature technologique.

Cette démarche se concrétise actuellement dans la mise en place d'une collaboration entre le CEA et le CNRS sur des problèmes relatifs au retraitement et à la gestion des déchets : matériaux, corrosion, chimie en solution (notamment le comportement à long terme de l'oxyde d'uranium des combustibles irradiés en situation d'enfouissement géologique), transmutation d'actinides (Np237, Am241) et éventuellement de produits de fission à vie longue (I129) à l'aide d'accélérateurs de haute intensité en vue de réduire le risque potentiel à long terme de déchets contaminés par ces corps. Cette initiative fait suite à la recommandation du premier Groupe Castaing invitant la Communauté scientifique et technique à travailler sur ces types de problèmes. Une telle approche serait certainement souhaitable à d'autres domaines technologiques, relevant du nucléaire ou non, de manière à apporter aux décideurs des éclairages multiples sur des choix de nature technologique. Le surgénérateur représentera certainement un exemple de tels choix, du moins dans les prochaines années, après la divergence attendue de Super-Phénix en fin 1984.

Règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Section A : Hydrocarbures.

Section B : Systèmes hétérocycliques.

Section C : Groupes caractéristiques contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre, de sélénium et de tellure.

Un livre de 320 pages édité par la Société Chimique de France.

Membres de la S.F.C. : 70 F.

Non membres de la S.F.C. : 140 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Règles de nomenclature pour la chimie organique

Section D : Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

Section E : Stéréochimie.

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.F.C. : 70 F

Non membres de la S.F.C. : 140 F

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Un livre édité par la Société Chimique de France

MARIE SKŁODOWSKA-CURIE (1867-1934)

J. Hurwic ¹

I. Introduction

Heinrich Geissler, un souffleur de verre de Bonn, avait réussi, vers 1860, à souder des électrodes métalliques au verre. Cette invention technique eut des conséquences scientifiques d'importance considérable. Julius Plücker, mathématicien et physicien allemand de la même ville, entreprit l'étude de la décharge électrique dans des gaz raréfiés contenus dans des tubes de verre préparés pour lui par Geissler. Les rayons cathodiques, qui y apparaissent sous faible pression, sont restés, pendant une quarantaine d'années, le sujet préféré de recherches en Allemagne (Johann Hittorf, élève de Plücker, Eugen Goldstein, Heinrich Hertz et son élève Philipp Lenard), en Angleterre (William Crookes, Joseph John Thomson) et en France (Jean Perrin).

Ces rayons attirèrent aussi l'attention de Wilhelm Conrad Röntgen, à l'époque professeur de physique à l'Université Julius-Maximilian à Wurtzbourg en Bavière. A la fin de 1895, au cours de ses études sur les rayons cathodiques, il aperçut une nette fluorescence sur un petit écran recouvert de BaPt(CN)₄ placé à côté de son dispositif. L'analyse approfondie de cet heureux hasard conduisit à la découverte des rayons X (1).

Le jour du Nouvel An 1896, Röntgen envoya les tirés à part de sa communication préliminaire (2) sur cette découverte, accompagnés des photographies aux rayons X, à quelques savants, en Allemagne et à l'étranger, entre autres au mathématicien français, Henri Poincaré. Celui-ci, n'étant, ni physicien, ni médecin, ne s'intéressa pas au début à cette communication. Mais deux semaines plus tard, il est chargé de présenter, devant l'Académie des Sciences à Paris, l'expérience de Röntgen, reproduite par deux médecins français, Toussaint Barthélemy et Paul Oudin qui avaient photographié aux rayons X le squelette d'une main (3). Alors Poincaré se pencha sérieusement sur la découverte de Röntgen.

Aujourd'hui, les rayons X sont produits dans les tubes possédant en face de la cathode, froide ou chauffée, une anticathode métallique qui, bombardée par des électrons, émet des rayons X. Mais à l'époque, les rayons X étaient produits dans des tubes de Crookes ne possédant pas d'anticathode métallique. C'est la paroi de verre du tube, bombardée par les rayons cathodiques, qui était la source des rayons X. Simultanément, on observait une fluorescence de la partie de cette paroi, centre de la radiation. Poincaré, trompé par la construction du tube utilisé, prit les rayons X pour l'effet de la fluorescence. C'était possible parce que, dans le tube utilisé, ces deux phénomènes étaient inséparables. C'est un exemple de l'influence des conditions techniques de l'expérience sur la recherche. Ce raisonnement de Poincaré le conduisit à faire l'hypothèse que tous les corps dont la fluorescence (ou phosphorescence) était suffisamment intense, émettaient, outre les rayons lumineux, les rayons X, quelle que soit la cause de la luminescence (4).

Les physiciens français, Charles Henry (5) et Henri Becquerel (6), entreprirent la vérification de cette hypothèse fautive, comme on le sait aujourd'hui. D'ailleurs, Poincaré, lui-même, estimait qu'il était peu probable que des rayons X pussent apparaître sans une cause électrique. Les recherches de Becquerel (6 à 10) aboutirent à la découverte de la radioactivité.

Il avait à sa disposition, dans le Muséum d'Histoire naturelle à Paris, toute une collection de minéraux phosphorescents, rassemblés par son père, Edmond Becquerel, qui étudia la phosphorescence. Henri Becquerel s'attacha à l'étude de sels phosphorescents d'uranium. Il les soumettait à la lumière solaire, qui excite la phosphorescence pour les placer ensuite sur une plaque photographique enveloppée du papier noir. La lumière visible de la phosphorescence est arrêtée par le papier. Si toutefois il y a émission de rayons X, pour lesquels le papier n'est pas un obstacle, la plaque doit noircir. Conformément à son attente, Becquerel put constater ce noircissement (6). L'expérience confirmait donc, semblait-il, l'hypothèse de Poincaré. Il fallait, naturellement, répéter plusieurs fois l'expérience pour être sûr de la conclusion. Un jour, le 26 février 1896, le ciel était resté couvert. En attendant un meilleur temps, Becquerel plaça la plaque, avec le sel d'uranium dans un tiroir. Elle fut donc exposée uniquement à la faible lumière diffuse. Lorsque le soleil reparut, avant de reprendre ses expériences, Becquerel, en utilisant cet hasard, développa la plaque pour voir si une trace d'impression avait été obtenue. Mais, à son grand étonnement, l'impression était plus forte que dans les expériences antérieures (7). Dans ses recherches ultérieures, Becquerel posa sur la plaque photographique, entourée d'une enveloppe protectrice, de papier noir ou d'aluminium, le sel d'uranium mais sans l'avoir auparavant exposé à la lumière, donc sans phosphorescence. Pourtant, la plaque fut, aussi cette fois, impressionnée (7). Le résultat demeura identique même quand le sel était gardé à l'obscurité. Becquerel constata, enfin, que tous les composés d'uranium, phosphorescents et non phosphorescents, irradiés préalablement par la lumière ou non exposés, noircissent la plaque photographique et déchargent les corps électrisés, c'est-à-dire que, sous leur action, l'air s'ionise en devenant conducteur. L'uranium métallique donne le même effet, mais plus accentué (8). Le phénomène, conclut Becquerel, n'est donc absolument pas lié à la phosphorescence (9, 10). Le rayonnement qui décharge les corps électrisés et, traversant le papier noir, agit sur la plaque photographique, est émis spontanément par l'uranium et ses composés. C'était, en mars 1896, la découverte d'un phénomène qui a, ensuite, obtenu le nom de radioactivité. Les faits décrits ci-dessus montrent irréfutablement que c'est bien l'hypothèse erronée de Poincaré qui fut à l'origine de cette découverte fondamentale. Et, dans ce cas, comme dans la découverte des rayons X, le hasard a joué un certain rôle. Mais le hasard conduit à la découverte seulement lorsqu'il arrive chez un savant bien préparé comme Röntgen ou Becquerel.

¹ Université de Provence, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3.

C'est alors qu'une jeune Polonaise, Marie Sklodowska-Curie, entre sur la scène scientifique. C'est notamment elle qui inventa l'appellation « radioactivité » (11).

La vie de cette femme extraordinaire est décrite de façon détaillée dans l'ouvrage qu'Eve Curie consacre à sa mère (12). Dans les dernières années parurent deux autres vastes biographies de Mme Curie : une écrite par un chimiste anglais, auteur de plusieurs publications de l'histoire des sciences, Robert Reid, et traduite en français (13), l'autre par une journaliste française, Françoise Giroud (14). On peut trouver beaucoup de renseignements sur l'activité de Marie Curie dans son autobiographie (15) éditée en anglais, aux États-Unis. La première partie de cet ouvrage, consacrée à Pierre Curie fut aussi publiée en français (16). La correspondance entre Marie Curie et sa fille Irène pendant près de trente ans, éditée en 1974 (17), informe non seulement sur les relations entre une mère et une fille, mais aussi sur certains faits importants et sur leurs opinions concernant les différents problèmes scientifiques. On peut encore mentionner le choix de textes, concernant Pierre et Marie Curie ainsi que Frédéric et Irène Joliot-Curie, présentés et commentés par Eugénie Cotton (18). En outre, la vie et l'œuvre de Madame Curie font l'objet d'innombrables brochures et articles. Le recueil complet de ses publications originales a été édité par l'Académie Polonaise des Sciences à l'occasion du 20^e anniversaire de sa mort (19).

II. Jeunesse de Maria Sklodowska

Elle est née le 7 novembre 1867, cinquième et plus jeune enfant de sa famille, à Varsovie, dans la maison où se trouve aujourd'hui le siège de la Société Chimique de Pologne et le Musée Maria Sklodowska-Curie. Son père, Wladyslaw Sklodowski, professeur de mathématiques et de physique dans un lycée, était un homme de grand savoir qui suivait attentivement le progrès de la science. Sa mère, Bronislawa, née Boguska, dirigeait une école pour jeunes filles. La petite Maria, exceptionnellement douée et faisant preuve d'une extraordinaire mémoire depuis sa tendre enfance, vécut dans une atmosphère studieuse et commença, très tôt, à assimiler certaines notions de sciences physiques. Sa vie familiale lui avait inculqué une assiduité au travail qu'elle garda toute sa vie.

La jeune Maria eut à connaître, fort tôt, l'amertume de l'existence. Sa sœur aînée mourut en 1876, avant d'avoir atteint quinze ans. Deux ans plus tard, sa mère, âgée de 43 ans à peine, la quitta, consumée par la tuberculose. A ce drame personnel, vint s'ajouter la tragédie nationale. La Pologne était à l'époque partagée entre l'Autriche, la Prusse et la Russie. La capitale appartenait à la partie annexée par la Russie. La russification des institutions et, en particulier de l'enseignement, y fut très poussée. Dans l'atmosphère de conspiration contre les tendances des autorités, un patriotisme ardent des jeunes gens se forma. Maria le conserva toute sa vie dont, pourtant, la plus grande partie s'écoula à l'étranger.

En 1883, Maria Sklodowska termine le lycée avec la mention très bien et la médaille d'or. Elle voudrait entreprendre des études universitaires, mais l'Université russe de Varsovie était inaccessible aux femmes. Afin de rassembler l'argent nécessaire pour un départ à l'étranger, elle donne, durant cinq années, des cours particuliers et consacre le temps que lui laissent ses obligations à parfaire ses propres connaissances en suivant l'enseignement supérieur clandestin illégalement organisé par les Polonais. Elle profite aussi de la possibilité d'accès aux laboratoires du Musée de l'Industrie et de l'Agriculture à Varsovie. Son cousin, Jozef Jerzy Boguski, ancien assistant de Mendeleev, y dirige le laboratoire de physique. Dans le laboratoire de chimie, sous la direction d'un élève de Bunsen, Napoléon Milicer, et de assistant, Ludwik Kossakowski, elle suit un cours complet d'analyse chimique, qualitative et quantitative, l'analyse des minéraux inclus. Les connaissances acquises dans ce laboratoire l'ont aidée, plus tard, dans ses recherches parisiennes, ce qu'elle se plaisait elle-même à souligner.

Elle passa quelques années à la campagne, comme préceptrice dans

une famille de riches propriétaires terriens et industriels, celle des Zorawski. Signalons qu'Eve Curie, dans la biographie de sa mère (12), donne uniquement l'initiale du nom de cette famille. Le fils aîné de la maison, Kazimierz, qui poursuivait ses études à Varsovie, revient pour les vacances de Noël chez ses parents. Maria et Kazimierz tombent amoureux l'un de l'autre. On parla de mariage. Mais l'opposition des parents de Kazimierz, qui espéraient pour leur fils un « meilleur » parti, provoqua la rupture. Kazimierz Zorawski devint un célèbre mathématicien, professeur et recteur de l'Université Jagellon à Cracovie et ensuite professeur à l'École polytechnique de Varsovie. Un théorème d'hydromécanique porte son nom.

La première expérience amoureuse était pour Maria très douloureuse. Mais si les événements prirent une autre tournure, l'histoire des recherches sur la radioactivité eut été, probablement, différente.

III. Grandes découvertes

Enfin, en 1891, âgée de 24 ans, à force de privations et d'économies, Maria Sklodowska put réaliser son rêve longtemps caressé d'aller à Paris. Avec toute l'ardeur qui la caractérisait, en vivant de peu, elle fait ses études à la Sorbonne. En 1893, elle était reçue première à la licence ès sciences physique. L'année suivante, elle devint licenciée ès sciences mathématiques, cette fois seconde sur la liste des reçus.

Avant qu'elle eut décroché cette seconde licence, la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale lui commanda de faire



Dessin de 1892 représentant Marie Sklodowska à une réunion des étudiants polonais de Paris.

une étude sur les propriétés magnétiques de divers types d'acier. Elle commença ce travail dans le laboratoire de l'un de ses professeurs, le physicien Gabriel Lippmann, mais les échantillons de métaux étudiés étaient trop encombrants pour ce laboratoire. Marie (elle avait francisé son prénom) Sklodowska confia son embarras à un physicien polonais, Jozef Kowalski Wierusz, nommé professeur à Fribourg, se trouvant de passage à Paris. Celui-ci, pour l'aider à trouver un local plus vaste, la présenta à Pierre Curie, jeune physicien de l'École de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris. Agé de 35 ans à peine, il était déjà un savant connu par ses recherches dans le domaine du magnétisme et de la cristallographie. Les deux jeunes scientifiques, furent immédiatement attirés l'un vers l'autre. Leur ressemblance de caractère, leur attitude identique à l'égard de la vie et de la science, firent naître une camaraderie qui se transforma vite en amour. Leur mariage eut lieu, en 1895, à la mairie de Sceaux. Paul Schützenberger, le directeur de l'École où travaillait Pierre Curie, autorisa Marie à faire ses recherches aux côtés de son époux. En 1896, elle se présenta au concours de l'agrégation de physique et fut, encore une fois, reçue la première. Avant les vacances de 1897, elle termina son travail sur les aciers (20). En dehors du fait que ce fut un excellent apprentissage des méthodes d'expérimentation et qu'il donna l'occasion à Marie de faire connaissance de son futur mari, ce travail n'eut aucune influence sur sa future carrière scientifique.

En septembre naissait la première fille des Curie, Irène. Dès que la jeune maman eut organisé son nouveau train de vie, elle retourna au laboratoire, décidée à préparer un doctorat. Elle choisit, pour sujet de sa thèse, l'étude des rayons découverts par Becquerel. Elle commença par répéter les expériences de Becquerel avec les sels d'uranium en étudiant leur pouvoir ionisant. Mais tandis que Becquerel, en disposant d'un simple électroscope ne put faire uniquement que des recherches qualitatives, Mme Curie était en mesure de faire une étude quantitative très précise. C'était possible grâce à l'association du quartz piézo-électrique et de l'électromètre à quadrants, mis au point, par Pierre Curie et son frère Jacques, 15 ans auparavant pour d'autres fins. Ce dispositif permettait la mesure du très faible courant électrique d'ionisation recueilli par une chambre effectuant la récolte des ions gazeux sur une électrode isolée. Marie Sklodowska-Curie confirma ainsi quantitativement que l'intensité des rayons de Becquerel ne dépend ni des propriétés physiques, ni de la composition chimique de l'échantillon émetteur, mais seulement de sa teneur en uranium, l'intensité notamment étant proportionnelle à cette teneur. Le pouvoir de radiation est donc une propriété de l'élément uranium, autrement dit de ses atomes, ce qui veut dire qu'il s'agit d'une propriété atomique.

Marie Curie se proposa, ensuite, de rechercher si d'autres éléments donnaient lieu au même phénomène et elle soumit à l'analyse un grand nombre de métaux, sels, oxydes et minéraux en mesurant pour chaque substance la conductibilité de l'air. Bientôt, elle constata la radioactivité du thorium (21) et ceci indépendamment du chercheur allemand Gerhard C. Schmidt, travaillant à l'époque à Erlangen, qui publia la même découverte deux mois plus tôt (22). En revanche, tous les autres éléments essayés se montrèrent inactifs. L'étude du rayonnement émis par les composés du thorium prouva qu'il s'agit, là aussi, d'une propriété atomique mais, naturellement, l'intensité est différente.

La confirmation définitive de la conclusion du caractère atomique de la radioactivité exigeait la vérification des mesures. Ce faisant la chercheuse constata que certains minéraux uranifères (naturels) tels que la pechblende, l'autunite, la chalcélite, émettaient un rayonnement beaucoup plus puissant qu'il ne résultait de leur teneur en uranium. Ne voulant pas renoncer à la conclusion que le phénomène était atomique, Marie Curie émit l'audacieuse hypothèse que les minéraux en question devaient contenir un ou plusieurs éléments chimiques, inconnus jusque là, et plus actifs que l'uranium (et le thorium). Afin de vérifier cette hypothèse, elle synthétisa un composé similaire à la chalcélite, le phosphate de cuivre et d'uranium. L'activité de ce composé se montra 6 fois moins importante que celle de la chalcélite naturelle, c'est-à-dire en accord avec la quantité de l'uranium qui s'y trouvait. Si l'élément hypothétique, plus radioactif que l'uranium existe, il faut l'isoler. Marie et Pierre Curie (celui-ci, intéressé par la découverte de sa

The image shows two pages from a handwritten laboratory notebook. The left page is dated '16. Janvier' and contains notes about 'Séparation de l'élément X' and 'Séparation de l'élément Y'. It lists several measurements, such as 'Poids 1.250 g', 'Poids 1.250 g', and 'Poids 1.250 g'. The right page is dated '17. Janvier' and contains a table with columns for 'Méthode', 'Poids', and 'Résultat'. The table lists four entries with weights of 1.6, 1.3, 1, and 4, and corresponding results of 49, 4, 54, and 37. Below the table, there are more notes and a small table with four rows and two columns, showing values like 1, 2, 3, 4 and 19, 38, 57, 11.

Découverte du radium : pages du carnet de laboratoire de Marie Curie.

femme, abandonne pour peu de temps, pense-t-il alors, ses propres recherches cristallographiques et magnétiques) s'attachent à l'extraire, de la pechblende, provenant de la mine d'uranium à Yachimov (Joachimsthal) en Bohême, appartenant à l'époque à l'Autriche-Hongrie. Les Curie, créant les fondements de la radiochimie, séparent chimiquement diverses fractions et étudient, suivant l'ionisation, leur rayonnement, car l'élément recherché devrait signaler sa présence par une radiation accrue. Après quelques mois d'un travail épuisant, les chercheurs obtiennent une fraction dont l'activité est 400 fois plus forte que celle de l'uranium. Dans cette fraction, contenant du bismuth, se trouvait donc l'élément responsable de l'intense radiation. Ses propriétés chimiques devaient, pensent les Curie, le rapprocher du bismuth; plus tard il s'avéra ressembler au tellure. En honneur de la patrie d'origine de Marie Curie, les deux savants donnèrent au nouvel élément le nom de polonium. Ils annoncèrent leur découverte en juillet 1898 (11). En décembre de la même année, parut une note des Curie, en commun avec Gustave Bémont, sur la découverte d'un second élément nouveau, fortement radioactif, chimiquement apparenté au baryum, qu'ils appelèrent radium (23). Plus tard, Marie Curie devait exprimer son regret de n'avoir pas réservé le nom de polonium à ce deuxième élément dont l'importance se révéla être plus grande. Il faut remarquer que l'on oublie souvent la participation à cette découverte de Gustave Bémont qui était chef de travaux de chimie à la même École où Pierre Curie était chef de travaux de physique. Bémont était d'ailleurs très peiné par cette injustice (24).

A la demande des Curie, Eugène Demarçay, spécialiste de la spectrographie d'émission, a entrepris l'analyse spectrale. Dans la conclusion de sa courte note (25), on lit : « La présence de la raie 3814,8 (Å) confirme l'existence, en petite quantité, d'un nouvel élément dans le chlorure de baryum de M. et Mme Curie ».

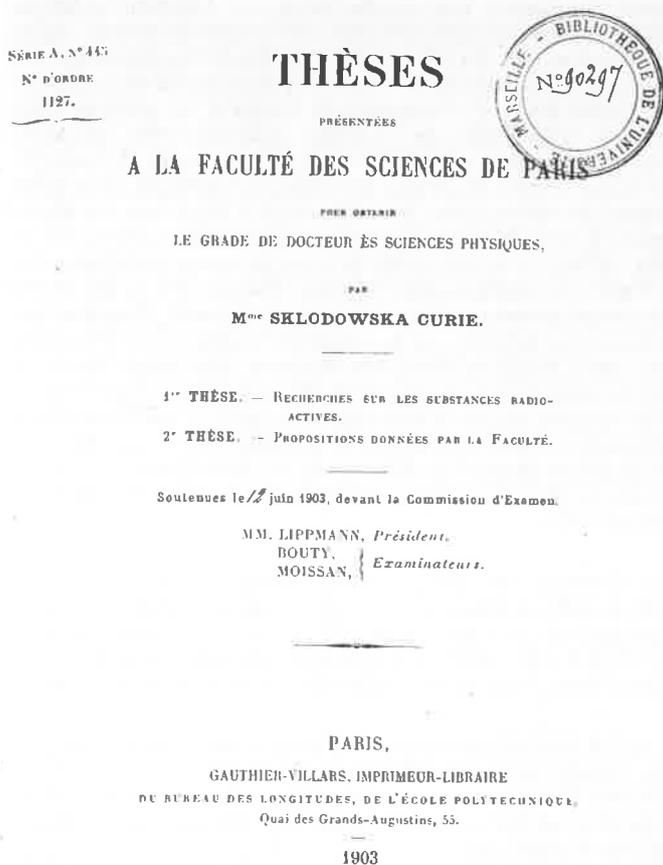
On venait donc de découvrir de nouveaux éléments sans les voir, sans pouvoir les peser, seulement par le rayonnement ionisant qu'ils émettaient et, dans le cas de radium, aussi par spectre optique (ultraviolet). Il fallait ensuite isoler les chlorures des nouveaux éléments à l'état pur.

Les résidus de pechblende, après extraction industrielle de l'uranium à Yachimov, utilisés pour la fabrication de colorants pour verre, ne contenaient plus cet élément mais contenaient du polonium et du radium. Ces résidus représentaient donc un bon matériel pour extraction du radium. Grâce à l'intervention du géologue Édouard Suess, professeur à l'Université de Vienne, Président de l'Académie des Sciences de Vienne et correspondant de l'Institut de France, le Gouvernement autrichien offrit gracieusement pour les recherches des Curie, d'abord, cent kilogrammes et, ensuite, une tonne de résidus. Pour les besoins

ultérieurs, sur la proposition de l'Académie des Sciences de Vienne, le Gouvernement autrichien donna son accord pour la vente à bas prix, de 10 tonnes de résidus. Le Baron E. de Rothschild fournit les fonds nécessaires pour cette acquisition. Le directeur de l'École de Physique et de Chimie Industrielles mit à la disposition des Curie un hangar abandonné, rue Lhomond, ayant jadis servi de salle de dissection aux étudiants de l'École de Médecine. Le sol était en bitume. Le toit vitré protégeait mal du soleil et de la pluie. Pendant l'été, la chaleur y était insupportable tandis, qu'en hiver, le poêle en fonte constituait [comme l'a écrit Mme Curie dans son autobiographie (15)] plutôt une source de déception que de chaleur. L'équipement de ce « laboratoire » se composait de quelques vieilles tables en pin avec des fours et des brûleurs à gaz, de récipients, de tiges de fer servant de mélangeurs et d'un tableau noir. Certains travaux ne pouvaient être effectués que dans la cour. Ces conditions ne facilitaient pas la tâche. Mais, d'autre part, elle réduirent un peu l'influence nuisible des rayons ionisants sur la santé; les Curie, ignorant encore le danger, travaillaient sans prendre de précautions. Dans ces conditions matérielles si primitives, les deux enthousiastes infatigables commencèrent alors un long et pénible travail afin de séparer le radium des résidus. Marie Curie exécuta presque tout le travail chimique, alors que Pierre Curie se consacrait surtout à l'étude des propriétés physiques des rayons émis. De la première tonne de résidus, Marie Curie extrayait, elle-même, 8 kg de chlorure radifère. Pour le traitement de cinq tonnes suivantes, elle eut recours à l'aide d'André Debierne.

Il s'agissait d'abord de dissoudre les résidus, de concentrer la solution et de procéder au fractionnement. Par de nombreuses cristallisations, Mme Curie parvint, enfin, à obtenir un décigramme de chlorure de radium dont la pureté fut vérifiée par Demarçay en utilisant la spectrographie. Cette substance pure permit de déterminer la masse atomique du radium (26). Le procédé utilisé consistait à la détermination, sous forme de chlorure d'argent, de la quantité de chlore contenue dans la masse connue de chlorure de radium anhydre, le radium étant considéré comme un élément bivalent. La valeur obtenue était : 225 ± 1 . De cette façon on a démontré, selon les exigences de la chimie, que le radium était réellement un élément nouveau. On pouvait donc l'inscrire dans le système périodique sous le baryum comme le plus lourd élément alcalino-terreux. L'ensemble des résultats obtenus jusqu'en 1902 était réuni par Marie Sklodowska-Curie dans sa thèse de doctorat ès sciences, présentée à la Faculté des Sciences de Paris et soutenue, le 12 juin 1903, devant la commission d'examen présidée par le professeur Lippmann. Cette thèse a été publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique* en trois mémoires (27) et sous forme d'un fascicule, deux fois édité (28), et aussi en polonais (29), en allemand (30) et dans d'autres langues (anglais, russe).

Bien que n'étant pas encore docteur ès-sciences, Marie Curie fut nommée, en 1900, Maître de conférences à l'École Normale Supérieure de jeunes filles de Sèvres. Cela apportait au ménage une certaine amélioration matérielle mais prenait une partie du temps à la recherche. Elle occupa ce poste jusqu'en 1905, date à laquelle le physicien Paul Langevin, élève le plus doué de Pierre Curie, lui succéda.



Déjà, au début de ses recherches sur la radioactivité, Marie Curie s'intéressa au mécanisme de ce phénomène. Dans son article publié le 30 janvier 1899 (31), elle énumère différentes hypothèses qui peuvent expliquer la radioactivité. Parmi ces explications on trouve la suivante: « Le rayonnement est une émission de matière, accompagné d'une perte de poids des substances radioactives ». Dans leur rapport commun, présenté en 1900 au Congrès international de physique (32), Pierre et Marie Curie parlent déjà de la possibilité de la transformation d'atome. On y lit: « Le radium émettrait d'une façon continue des particules extrêmement petites chargées d'électricité négative. L'énergie utilisable emmagasinée sous forme d'énergie potentielle se dissiperait peu à peu, et cette manière de voir conduirait nécessairement à ne plus admettre l'invariabilité de l'atome ». Il faut ici seulement remarquer que les auteurs parlent de l'émission de particules chargées d'électricité négative, c'est-à-dire d'électrons mais, en réalité, ce n'est pas le radium qui est β -radioactif mais les autres radionucléides qui l'accompagnent.

L'hypothèse sur la transformation possible de l'atome est développée, ensuite, au cours d'une conférence faite par Mme Curie le 14 juin 1900 en Sorbonne, à la séance publique annuelle de la Société de Secours des Amis des Sciences et, plus tard, publiée (33). Après la description détaillée de la radioactivité du polonium, du radium et de l'actinium, Mme Curie constate que le rayonnement semble être constitué en partie par des rayons analogues aux rayons cathodiques et en partie des rayons analogues aux rayons X.

« Ce ne serait donc même plus les atomes libres de la chimie, écrit Mme Curie sur les particules des rayons cathodiques, c'est-à-dire les électrons, mais des sous-atomes bien plus petits encore et animés de vitesse prodigieuse ». Passant ensuite aux rayons β , elle dit: « De même que dans un tube à vide ces particules s'échappent de la cathode, de même le radium en enverrait dans l'espace d'une façon continue. (...) La matière radioactive serait donc la matière où règne un état de mouvement intérieur violent, de la matière en train de se disloquer. S'il en est ainsi, le radium doit perdre constamment de son poids ». Et encore: « La théorie matérialiste de la radioactivité est très séduisante. Elle explique bien le phénomène de radioactivité. Cependant, en adoptant cette théorie, il faut nous résoudre à admettre que la matière radioactive n'est pas un état chimique ordinaire; les atomes n'y sont pas constitués à l'état stable puisque des particules plus petites que l'atome sont rayonnées. L'atome indivisible au point de vue chimique est divisible ici et les sous-atomes sont en mouvement. La matière radioactive éprouve

Couverture de la thèse de Marie Curie.

Parmi les quatre noms figurant sur cette couverture, il y a trois futurs Prix Nobel: Marie Curie (physique et chimie), Gabriel Lippmann (physique), Henri Moissan (chimie).

une transformation chimique qui est source de l'énergie rayonnée; mais ce n'est point une transformation chimique ordinaire, car les transformations chimiques ordinaires laissent l'atome invariable. Dans la matière radioactive, s'il y a quelque chose qui se modifie, c'est forcément l'atome puisque c'est à l'atome qu'est attachée la radioactivité ». Du point de vue actuel, il n'y a rien, sauf un peu le langage, à modifier dans ce texte. Il est valable pour l'explication aussi bien de la transformation β que de la désintégration α .

Marie Curie indique que le rejet de cette explication, qu'elle caractérise comme séduisante et matérialiste, nous force à admettre que les substances radioactives n'obéissent pas au second principe de la thermodynamique. Il faut cependant reconnaître qu'elle n'exclut pas cette possibilité, bien que, selon ses propres termes, elle porte une atteinte grave aux idées admises en physique. Elle justifie son indécision par la remarque que, d'autre part, l'hypothèse de la transformation des éléments est sérieusement en contradiction avec les principes de la chimie (de cette époque). Le savant ne peut pas se prononcer définitivement en faveur de cette hypothèse sans l'appui de l'expérience. Une telle preuve expérimentale a été donnée, en 1902, par Ernest Rutherford et Frederick Soddy (34-36). Ils ont montré qu'en réalité un élément, le thorium X (isotope du radium, comme on le sait aujourd'hui) se transforme spontanément en un autre élément, l'émanation, de façon exponentielle en fonction du temps. L'année suivante, les mêmes chercheurs (37) ont étendu leur conclusion aux transformations de l'uranium et du radium (^{226}Ra). On considère généralement ces publications de Rutherford et Soddy comme la première explication du mécanisme de la radioactivité. Au contraire, on cite rarement l'article de Mme Curie de 1900. C'est probablement parce qu'il est peu connu, car il parut dans un journal de faible diffusion : la « *Revue Scientifique* ». Mais, il y a une raison encore plus importante : c'est que Marie Curie, sous l'influence, très facile à admettre, de Pierre Curie, qui était très prudent dans ses conclusions, s'est ensuite rétractée. Et, de plus, la note (39) dans laquelle cette nouvelle position est exposée, a été publiée dans un journal mondialement connu : « *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* » à Paris. Dans cette note, les Curie soutiennent que la radioactivité est une propriété atomique et que l'atome radioactif est une source constante d'énergie. Néanmoins, ne pouvant, par la précision de leurs mesures constater expérimentalement la diminution de la radioactivité avec le temps (sauf pour le cas du polonium), ni aucune variation en masse des substances radioactives, ni aucune variation du spectre, les auteurs inclinent plutôt vers l'hypothèse que l'atome radioactif est un transformateur d'énergie empruntée de l'extérieur. Cette énergie peut provenir, expliquent-ils, soit d'un refroidissement du milieu ambiant, contrairement au second principe de la thermodynamique non respecté dans ce cas, soit être empruntée à des sources inconnues. Parmi ces sources inconnues Pierre et Marie Curie indiquent la possibilité de l'existence de « radiations ignorées de nous », très pénétrantes, venant constamment de l'espace. L'existence d'un tel rayonnement a été, d'ailleurs, plus tard confirmée par la découverte des rayons cosmiques, mais ce n'était pas du tout la source de l'énergie radioactive. Cette explication fut donc, à juste titre, contestée par les savants britanniques. Dans sa monographie fondamentale sur la radioactivité, éditée au début 1904 et ensuite rééditée sous forme complétée en 1905 (39), Rutherford traçant l'histoire de la théorie de la radioactivité, entre en polémique avec la note de 1902 des Curie (38), mais ne cite pas la publication antérieure de Mme Curie (33) dans laquelle elle a, la première, formulé l'hypothèse valable.

L'impartialité exige de mentionner encore deux chercheurs allemands : Julius Elster et Hans Friedrich Geitel. Dans une communication faite le 19 janvier 1899, à Braunschweig, devant la Société des Naturalistes, envoyée à la rédaction le 5 août et publiée le 14 septembre de la même année (40), c'est-à-dire après la première (31), mais avant les publications suivantes des Curie (32, 33), ils ont donné aussi une hypothèse raisonnable de la nature de la radioactivité. Ils excluent même la possibilité de l'influence des rayons excitateurs de l'espace et estiment que la source d'énergie se trouve dans l'intérieur de l'atome qui, peut-être, comme une molécule excitée, passe d'un état non stable à un état



Marie Curie avec ses deux filles.

stable en rayonnant de l'énergie. Ils considèrent, d'ailleurs, que la radioactivité représente l'émission des rayons semblables aux rayons X, mais moins intenses.

Les succès scientifiques apportent aux Curie une renommée croissante. L'année 1903, en laquelle Marie Curie est devenue docteur ès sciences, se terminait pour les Curie par la consécration internationale. La moitié du prix Nobel de physique leur fut attribuée; l'autre moitié allant à Becquerel pour la découverte de la radioactivité. La gloire était pour les Curie, gens modestes et désintéressés, un pesant fardeau. Mais, d'autre part, la reconnaissance officielle leur ouvrait des nouvelles possibilités de travail, plus commodes que par le passé. En 1904, fut créée à la Sorbonne une chaire, spécialement pour Pierre Curie, et sa femme fut nommée Chef de travaux dans son laboratoire.

Pierre Curie n'occupa cette chaire que 18 mois. Le 19 avril 1906 un tragique accident mis fin à sa carrière : en traversant la rue, il glissa sur le pavé mouillé et fut écrasé par un lourd camion attelé de chevaux.

IV. Après la mort de Pierre Curie

Après la mort de son mari, Marie Curie courageusement fait face à la situation. Elle doit maintenant assumer seule la charge de ses deux enfants; la deuxième fille, Eve, est venue au monde en 1904. Et les obligations d'une mère de famille ne l'empêchèrent pas de poursuivre avec une énergie redoublée l'activité scientifique qu'elle avait partagée jusque-là avec son mari à qui elle succéda à la

chaire de la Sorbonne : en qualité, d'abord, de Chargé de cours, puis titularisée deux ans plus tard. Elle était ainsi la première femme nommée professeur à la Sorbonne et, plus généralement, la première femme en France accédant à l'enseignement supérieur.

Pendant quelques années Mme Curie tenta d'obtenir une quantité appréciable de chlorure de radium à l'état pur. Disposant finalement de plusieurs dizaines de grammes de ce composé, elle répète, en 1907, la détermination de la masse atomique du radium, donnant la valeur de 226,45 (41). Enfin, en 1910, en collaboration avec Debierne, elle obtient du radium métallique (42). La méthode utilisée consistait à l'obtention de l'amalgame, par électrolyse d'une solution de chlorure de radium, sur une cathode de mercure. Le mercure était ensuite chassé de l'amalgame par distillation. C'est surtout ce succès qui lui valut, en 1911, un second prix Nobel, cette fois décerné sans partage, et non plus de physique, mais de chimie.

Marie Curie était, jusqu'en 1935, non seulement la seule femme couronnée par le prix Nobel scientifique (la seconde étant sa fille, Irène Joliot-Curie, pour la découverte de la radioactivité artificielle), mais jusqu'en 1962 l'unique double lauréat d'un prix Nobel. L'Américain Linus Pauling, prix Nobel de chimie en 1954 pour ses travaux sur la liaison chimique, reçut en 1962 le prix Nobel de la paix. Mme Curie resta encore dix ans le seul cas de double prix Nobel scientifique. En 1972, un autre Américain, John Bardeen, prix Nobel de physique en 1958 pour ses recherches sur semi-conducteurs, a obtenu un deuxième prix Nobel en physique pour ses découvertes dans le domaine de la supraconductivité. En 1981, le Britannique Frederik Sanger, prix Nobel de chimie en 1958 pour l'étude de l'insuline, a reçu un deuxième prix Nobel de chimie pour sa contribution à la détermination des séquences de base dans les acides nucléiques. Mais jusqu'à aujourd'hui, il n'y a pas eu d'autre lauréat de prix Nobel de physique et de Chimie que Mme Curie.

Le monde entier admirait le grand savant : plusieurs universités lui offrent le titre de docteur honoris causa, plusieurs académies l'élisent membre, mais pas en France. Encouragée par ses collègues, Marie Curie, à la fin de 1910, posa sa candidature à l'Académie des Sciences de Paris. Le 23 janvier 1911, pendant la séance électorale publique, à laquelle, d'ailleurs, les femmes... n'avaient pas accès, au cours du deuxième tour, c'est le physicien Edouard Branly, l'inventeur du cohéreur à limaille, qui fut élu par 30 voix contre 28 à Mme Curie. Elle ressentit cet échec comme une certaine humiliation. Cette même année, elle devait subir une humiliation beaucoup plus grave : à l'automne éclata ce qu'on appela l'affaire Curie-Langevin.

Jusqu'à la mort accidentelle de Pierre Curie, se retrouvait fréquemment chez les Curie un groupe de jeunes physiciens et chimistes et parmi eux Paul Langevin. En 1905, Pierre Curie étant nommé à la Faculté, Langevin lui succéda comme professeur titulaire à l'École de Physique et de Chimie. Après la mort de son maître, il aida sa veuve à préparer ses premiers cours à la Sorbonne. Sa contribution à la physique moderne augmente constamment et il devient professeur au Collège de France, en conservant son poste à Sèvres. Marie Curie et Paul Langevin se rencontrent souvent. Leur intimité intellectuelle se transforme peu à peu en intimité amoureuse. André Langevin, fils de Paul, dans la biographie de son père, écrite un demi-siècle plus tard (43), a caractérisé ces rapports de la façon suivante : « *N'est-il pas assez naturel que cette amitié, doublée d'une admiration mutuelle, se soit plusieurs années après la mort de Pierre Curie transformée, petit à petit, en une passion et une liaison* ». Il faut ajouter que Paul Langevin, de quatre ans plus jeune que Marie Curie, était à l'époque marié et père de quatre enfants. Mais les querelles incessantes divisaient, depuis longtemps, son ménage. Ces événements, d'ordre privé, ont servi pour certaine presse à sensation à entamer une campagne antiféministe et xénophobe contre Mme Curie. Gustave Téry, directeur d'un hebdomadaire parisien « *L'Œuvre* », écrit ironiquement dans son journal (44) : « *On frémit en songeant que si cette fatale étudiante n'était pas venue de Pologne tout exprès pour assister à la découverte du radium, il n'y aurait plus de science*

française... Et il y a encore des patriotes assez obtus pour considérer l'invasion des métèques comme un fléau national ! ».

Mme Curie, comme rapporte sa fille Eve (12), était presque au bord du suicide et tomba malade. Mais, malgré son état de faiblesse, elle s'est rendu à Stockholm pour recevoir personnellement, le 10 décembre 1911, son deuxième prix Nobel. Dans le discours prononcé à cette occasion, elle décrit ses recherches, n'oubliant pas de mentionner les mérites de Pierre Curie.

De retour à Paris, elle se sent complètement épuisée. Les relations avec Langevin son totalement détruites; c'est, d'ailleurs, elle qui a rompu. Le public commença à se désintéresser de l'affaire. Mais c'est seulement après plusieurs mois que Mme Curie s'est reprise en main et a repris son enseignement et ses recherches. Elle étudia surtout la décroissance de la radioactivité avec le temps et, conformément aux décisions du Congrès international de Radiologie à Bruxelles en 1910, elle prépara l'étalon international du radium (45).

En outre, elle engage ses forces retrouvées pour créer des conditions meilleures pour la recherche. Grâce à ses efforts l'Université de Paris et l'Institut Pasteur fondèrent, en commun à Paris, l'Institut du Radium, qui devint le principal centre mondial des recherches sur la radioactivité. On confia à Mme Curie la direction d'un de deux laboratoires, le Laboratoire Curie consacré à la physique et à la chimie des substances radioactives, l'autre, dirigé par Claude Regaud, à la médecine et à la biologie. En 1915, le savant transféra son laboratoire dans le nouveau bâtiment, mais ne put commencer ses travaux qu'après la fin de la première guerre mondiale.

Durant cette guerre, elle s'occupa de l'installation de services radiologiques aux armées et de la formation du personnel. Elle-même conduisait une ambulance radiologique sur le front afin de porter aide aux blessés, souvent accompagnée par sa fille Irène comme manipulatrice. Plus tard, Mme Curie décrira en détails le fonctionnement des services radiologiques en temps de guerre (46).

Après la guerre, Marie Curie revient à ses recherches interrompues sur le polonium. Une préparation importante de cet élément lui



Irène et Marie Curie.



Statue de Marie Curie érigée à l'Institut du radium de Varsovie.

permet d'étudier l'émission des particules α (47). Sa fille Irène devient sa plus proche collaboratrice. Cet élément lui servira plus tard, à elle-même et son mari, Frédéric Joliot, comme source de particules α pour les réactions nucléaires au cours desquelles les premiers radionucléides artificiels seront créés (48). Mme Curie non seulement découvrit avec son mari, en 1898, le polonium mais, ensuite, elle fonda la chimie de cet élément. Tous les radiochimistes ultérieurs n'ajoutèrent pas beaucoup à ses travaux.

Dans les dernières années de sa vie, Marie Curie s'intéresse aussi à l'actinium (49), élément découvert en 1899 par Debierne, ainsi qu'à l'ionium \equiv ^{230}Th (50), etc.

Une autre grande figure de la science sur la radioactivité, Rutherford, dans sa note nécrologique sur Mme Curie (51), souligne son habileté et sa précision expérimentales ainsi qu'un esprit critique dans l'interprétation des résultats expérimentaux. « Les qualités intellectuelles dominantes de Mme Curie, témoigne Marcel Guillaud (52), un de ses collaborateurs de la dernière période de sa vie, étaient un extrême bon sens et une grande simplicité de vues. [...] une sorte d'instinct l'avertissait de ce qui pouvait raisonnablement être admis, et lui indiquait la voie où, vraisemblablement, il était sage de s'engager, de sorte qu'elle réussissait à être de bon conseil, même quand on venait lui parler d'un travail étranger à ses préoccupations habituelles et à celles du laboratoire ».

Marie Skłodowska-Curie a effectué toutes ses recherches en France, mais elle n'a jamais perdu le contact avec son pays natal qu'elle visitait souvent. Elle aida à créer, à Varsovie, le Laboratoire de radiologie et l'Institut du Radium à des fins médicales.

Les années passées à étudier les substances radioactives, sans aucune précaution, au début, avaient abrégé la vie de Mme Curie

qui mourut d'une leucémie, le 4 juillet 1934, au sanatorium de Sancellemoz dans le midi de la France. Ainsi la nature se venge de ceux qui lui arrachent ses secrets. La science est ce fruit défendu pour lequel, selon le livre biblique, Adam et Eve ont été expulsés du paradis terrestre.

Mme Curie a été témoin des travaux d'Irène et Frédéric Joliot-Curie qui représentaient la continuation de ses propres recherches. Leur découverte, en janvier 1934, de la radioactivité artificielle, c'est-à-dire l'obtention des premiers radionucléides artificiels, fut la dernière grande joie de Marie Curie.

Le cinquantenaire de cette découverte et le cinquantenaire de la mort de Marie Skłodowska-Curie tombent cette même année 1984.

Bibliographie

- (1) J. Hurwic : « W. C. Röntgen et la découverte des rayons X », *L'actualité chim.*, Jan. 1980, p. 41.
- (2) W. C. Röntgen : « Ueber eine neue Art von Strahlen », *Sitzungsber. physik.-med. Ges. Würzburg*, Dez. 1895, p. 132.
- (3) Drs Oudin et Barthélemy : « Une photographie des os de la main, obtenue à l'aide de X-Strahlen de M. le Professeur Röntgen », *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1896, 122, 150.
- (4) H. Poincaré : « Les rayons cathodiques et les rayons Röntgen », *Rev. gen. Sci. pur. appl.*, 1896, 7, 52.
- (5) C. H. Henry : « Augmentation du rendement photographique par le sulfure de zinc phosphorescent », *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1896, 122, 312.
- (6) H. Becquerel : « Sur les radiations émises par phosphorescence », *Ibid.*, 1896, 122, 420.
- (7)/H. Becquerel : « Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents », *Ibid.*, 1896, 122, 501.
- (8) H. Becquerel : « Sur quelques propriétés nouvelles des radiations invisibles émises par divers corps phosphorescents », *Ibid.*, 1896, 122, 559.
- (9) H. Becquerel : « Sur les radiations invisibles émises par les sels d'uranium », *Ibid.*, 1896, 122, 689.
- (10) H. Becquerel : « Sur les propriétés différentes des radiations invisibles émises par les sels d'uranium, et du rayonnement de la paroi anticathodique d'un tube de Crookes », *Ibid.*, 1896, 122, 762.
- (11) P. Curie et Mme S. Curie (L'initiale « S » est la première lettre du nom « Skłodowska » de jeune fille de Mme Curie que, probablement par malentendu, la rédaction prit comme prénom) : « Sur une substance nouvelle radioactive, contenue dans la pechblende », *Ibid.*, 1898, 127, 175; ou : *Œuvres* (19), p. 46-48.
- (12) E. Curie : « Madame Curie », Gallimard, Paris 1938.
- (13) R. Reid : « Marie Curie derrière la légende », Traduit de l'anglais par M.-F. de Paloméra, Seuil, Paris 1979.
- (14) F. Giroud : « Une femme honorable », Fayard, Paris 1981.
- (15) M. Curie : « Pierre Curie and Autobiographical Notes », The Macmillan Company, New York 1923.
- (16) M. Curie : « Pierre Curie », Payot, Paris 1924.
- (17) M. et I. Curie : « Correspondance, Choix de lettres 1905-1934 », Présentation par G. Ziegler, Les Éditeurs Français Réunis, Paris 1974.
- (18) E. Cotton : « Les Curie et la radioactivité », Éditions Seghers, Paris 1963.
- (19) M. Curie : « Œuvres », Recueillies par I. Joliot-Curie, Polska Akademia Nauk, PWN, Varsovie 1954. Cité dans cette bibliographie comme : *Œuvres*.
- (20) Mme Skłodowska Curie : « Propriétés magnétiques des aciers trempés », *Bull. Soc. Encouragement Industrie nation.*, suivant : *Œuvres*, p. 3-42.
- (21) Skłodowska Curie : « Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium ». *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1898, 126, 1101 (ou : *Œuvres*, p. 43-45).
- (22) G. C. Schmidt : « Ueber die vom Thorium und den Thorverbindungen ausgehende Strahlung », *Verhandl. phys. Ges. Berlin*, 1898, 17, 14.
- (23) P. Curie, Mme P. Curie et G. Bémont : « Sur une nouvelle

substance fortement radioactive, contenue dans le pechblende », *Ibid.*, 1898, 127, 1215 (ou : Œuvres, p. 57-59).

(24) P. Rouard : Renseignement privé.

(25) E. Demarçay : « Sur le spectre d'une substance radio-active », *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1898, 127, 1218.

(26) Mme Curie : « Sur le poids atomique du radium », *Ibid.*, 1902, 135, 161 (ou : Œuvres, p. 137-138).

(27) Mme Sklodowska Curie : « Recherches sur les substances radioactives », *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, 1903, 30, 99, 145, 289.

(28) Mme Sklodowska Curie : « Recherches sur les substances radioactives », Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris pour obtenir le grade de docteur ès Sciences physiques, Gauthier-Villars, Paris 1903; Deuxième édition, revue et corrigée, 1904 (ou : Œuvres, p. 139-239).

(29) M. Sklodowska Curie : « Badanie cial radioaktywnych », *Chemik Polski*, 1904, 4, 141, 161, 181, 201, 221, 241 (ou : Œuvres, p. 241).

(30) M. Sklodowska Curie : « Untersuchungen über den radioaktiven Substanzen », Traduit par W. Kaufmann, Ed. F. Vieweg, Braunschweig 1904.

(31) Sklodowska Curie : « Les rayons de Becquerel et le polonium », *Rev. gén. Sci. pur. appl.*, 1899, 10, 41 (ou : Œuvres, p. 60).

(32) P. Curie et M. Curie : « Les nouvelles substances radioactives et les rayons qu'elles émettent », Rapports présentés au Congrès international de Physique, 1900, t. III, p. 79-114; In : Œuvres de Pierre Curie, Gauthier-Villars, Paris 1908, p. 374-409; In : Œuvres, p. 106-133.

(33) Mme Curie : « Les nouvelles substances radioactives », *Rev. sc. (Rev. rose)*, 4^e série, 1900, 14, 65 (ou : Œuvres, p. 95).

(34) E. Rutherford et F. Soddy : « The Radioactivity of Thorium Compounds, I. An Investigation of the Radio-Active Emanation », *J. chem. Soc., Trans.*, 1902, 81, 321.

(35) E. Rutherford et F. Soddy : « The Radioactivity of Thorium Compounds, II. The Cause and Nature of Radioactivity », *Ibid.*, 1902, 81, 837.

(36) E. Rutherford et F. Soddy : « The Cause and Nature of Radio-Activity », *Phil. mag., Ser. 6*, 1902, 4, 370, 569.

(37) E. Rutherford et F. Soddy : « A comparative Study of the Radioactivity of Radium and Thorium », *Ibid.*, 1903, 5, 445.

(38) P. Curie et Mme S. Curie : « Sur les corps radioactifs », *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1902, 134, 85 (ou : Œuvres, p. 134).

(39) E. Rutherford : « Radioactivity », 2nd ed., University Press, Cambridge 1905, p. 439.

(40) J. Elster et H. Geitel : « Weitere Versuche an Becquerelstrahlen », *Wied. Ann. Phys. Chem.*, 1899, 69, 83.

(41) Mme Curie : « Sur le poids atomique du radium », *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1907, 145, 422 (ou : Œuvres, p. 336).

(42) Mme P. Curie et A. Debierne : « Sur le radium métallique », *Ibid.*, 1910, 151, 523 (ou : Œuvres, p. 379).

(43) A. Langevin : « Paul Langevin mon père », Les Éditeurs Français Réunis, Paris 1971.

(44) G. Téry : « Les scandales de la Sorbonne, Pour une Mère », *L'Œuvre*, 8^e année, n° 47 du 23 novembre 1911.

(45) Mme P. Curie : « Les mesures en radioactivité et l'étalon du radium », *J. Phys.*, 1912, 2, 795-826 (ou : Œuvres, p. 398).

(46) M. Curie : « La radiologie et la guerre », Librairie F. Alcan, Paris 1921.

(47) Mme Curie : « Sur la distribution des intervalles d'émission des particules α du polonium », *J. Phys., Rad.*, (6), 1920, 1, 12 (ou : Œuvres, p. 494).

(48) J. Hurwic : « Frédéric Joliot-Curie (1900-1958), Un des fondateurs de la chimie nucléaire », *L'actualité chim.*, déc. 1980, p. 33.

(49) Mme P. Curie : « Sur l'actinium », *J. Chim. phys.*, 1930, 27, 1 (ou : Œuvres, p. 609).

(50) Mme P. Curie et Mme S. Cotelle : « Sur la vie moyenne de l'ionium », *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1930, 190, 1289 (ou : Œuvres, p. 618).

(51) Lord Rutherford : « Mme Curie », *Nature*, 1934, 134, 90.

(52) M. Guillot : « Marie Curie - Sklodowska (1867-1934) », *Nucl. Phys.*, 1967, A 103, 1.

Parlez-vous correctement « chromatographie » ? Ce n'est pas certain ?



Alors, achetez sans tarder...

LE COMPENDIUM DE LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.
- Pour les Membres de la S.F.C. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la **Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris**, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (7078-60 U Paris) à l'ordre de la Société Française de Chimie. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.

PARLEZ-VOUS CHIMIE THÉORIQUE ?

B. Bigot¹
F. Volatron²

1^{re} partie : Méthodes de calcul

Depuis une dizaine d'années, les calculs quantiques représentent des outils de plus en plus utiles et fiables dans l'étude de la structure et de la réactivité des composés chimiques (1). De nombreux travaux réalisés à l'aide de ces calculs paraissent régulièrement dans des revues dont la fréquentation n'est pas limitée aux seuls chimistes théoriciens. Or, il faut constater que, hors de ce cercle, la lecture de tels articles s'avère souvent difficile, pour partie en raison de l'obstacle constitué par leur vocabulaire spécialisé.

Cet article traite des méthodes de calcul. Premier d'une série de mises au point écrites dans le même esprit à l'intention des expérimentateurs, il se propose de décrypter le vocabulaire des chimistes théoriciens afin de permettre à l'ensemble de la communauté des chimistes de lire et de juger, plus aisément qu'actuellement, les travaux théoriques publiés. Cette étape devrait permettre une utilisation plus fréquente et adaptée des résultats théoriques par les autres disciplines de la chimie et favoriser l'approfondissement des collaborations.

Les difficultés éprouvées par des non-spécialistes devant les articles théoriques ont une double origine. D'une part, le formalisme mathématique de la théorie quantique est peu familier au domaine de l'expérimentation chimique (opérateur, valeur propre, fonction d'onde, convergence, etc.), d'autre part, en dépit de ce formalisme rigoureux et solidement établi, son application pratique à des systèmes moléculaires d'intérêt chimique est complexe et exige des traitements par approximations successives, de nature essentiellement numérique. Face à cette complexité, la chimie théorique a, au cours de son développement encore récent, exploré de nombreuses voies parallèles. Cette multiplicité d'approches rend difficile l'exacte appréciation des qualités et des limites de chacune d'elles.

L'objectif de cet article est d'aider à aplanir ces difficultés en mettant en évidence les réalités physiques que traduisent les formalismes mathématiques et en établissant un panorama aussi clair que possible des différentes techniques et de leurs capacités respectives.

L'objet d'étude de la chimie théorique est la matière considérée à l'échelle moléculaire dans ses divers états. A cette échelle, les briques élémentaires des édifices chimiques sont les atomes. La cohésion et la dynamique de ces édifices sont le fruit des interactions, principalement électrostatiques, entre les noyaux et les électrons des atomes constitutifs. La spécificité de ces interactions tient à ce que la vitesse des particules élémentaires, en conjonction avec l'ordre de grandeur de leur masse, rend impossible l'analyse de leur mouvement en terme de trajectoire au sens de la mécanique classique [relation d'incertitude de Heisenberg (2)]. Cette analyse requiert l'usage de la théorie quantique. En raison de la différence d'ordre de grandeur entre la vitesse des électrons et celle des

noyaux (3), le chimiste théoricien est amené à traiter de manière distincte les mouvements nucléaires et les mouvements électroniques. Il décrit une suite d'images du système moléculaire, comparables aux images couchées sur la pellicule du cinéaste. Leur temps d'exposition est tel que, dans cet intervalle, les noyaux ont connu un déplacement imperceptible alors que les électrons se sont tant déplacés que leur image n'apparaît que sous forme d'une trace d'autant plus sombre que le volume élémentaire « photographié » a été plus fréquemment traversé. Le caractère singulier de la théorie quantique est d'affirmer que la netteté de cette image n'est pas susceptible d'amélioration.

En raison de cette conception d'image, la notion explicite de temps disparaît. Les noyaux sont maintenus en positions relatives fixes, et les distributions électroniques moyennes résultantes sont sans dépendance temporelle. Cette approche porte le nom d'approximation de Born-Oppenheimer (4). Elle est utilisée dans la quasi-totalité des calculs quantiques qui cherchent donc à rassembler une collection d'images d'arrangements atomiques se distinguant les unes des autres par les positions relatives des noyaux. Une autre étape consistera à déterminer à quel rythme et dans quel ordre défilent ces images. Ceci est l'objet de la dynamique moléculaire qui ne sera pas abordée dans la suite de cet article.

Nous allons désormais concentrer notre attention sur les moyens disponibles pour obtenir les « images » moléculaires.

1. Équation de Schrödinger ; principe de résolution

La tâche fondamentale du chimiste théoricien, pour obtenir les distributions électroniques à noyaux fixes et les informations associées, est de résoudre une équation différentielle fonction des seules coordonnées électroniques, la célèbre équation de Schrödinger (5a) :

$$H\psi = E\psi \quad (5b) *$$

H est l'opérateur (6) hamiltonien dont l'expression est dérivée de la fonction de Hamilton utilisée en mécanique classique; ψ est la fonction d'onde et E l'énergie associée à la distribution électronique

* Le premier membre figure l'application de l'opérateur H à la fonction ψ tandis que le second représente le produit par un scalaire E de cette même fonction.

¹ Laboratoire de chimie théorique, École Normale Supérieure de Saint-Cloud, 92111 Saint-Cloud Cedex.

² Laboratoire de chimie théorique, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex.

correspondante ψ^2 . La fonction ψ possède pour variables les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons constitutifs du système étudié. De manière simplifiée, ψ est écrite sous la forme :

$$\psi(1, 2, \dots, i, \dots, n)$$

la variable i représente les 3 coordonnées d'espace et la coordonnée de spin de l'électron i .

Rappelons que le spin de l'électron est une coordonnée intrinsèque qui définit chaque électron au même titre que ses coordonnées d'espace x , y ou z . L'introduction de cette coordonnée nouvelle est liée aux lois d'équivalence espace-temps utilisée en mécanique quantique relativiste (7). Pour un électron, cette coordonnée, contrairement aux variables de position, ne peut prendre que deux valeurs distinctes : $+1/2$ et $-1/2$. Des contributions relativistes à l'énergie sont liées à son existence (couplage spin-orbite ou spin-spin par exemple). Elles seront négligées dans la suite de cet exposé. Cette approximation est correcte pour les systèmes ne comportant pas d'atomes plus lourds que le brome. Cependant, même dans les cas où les effets sur l'énergie peuvent être négligés, la présence de la coordonnée de spin est conservée puisqu'elle est nécessaire pour décrire complètement l'état des différents électrons d'un système moléculaire.

Dans ces conditions, l'hamiltonien d'un système de N noyaux et n électrons prend, en unités atomiques (8), la forme suivante :

$$H = \sum_{i=1}^n H(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n 1/r_{ij} + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N Z_I Z_J / r_{IJ} \quad (I)$$

$H(i)$ (9) est l'opérateur hamiltonien d'un système qui ne comporterait que le seul électron i dans le champ des N noyaux. Cet opérateur est dit monoélectronique puisqu'il n'agit que sur les seules coordonnées de l'électron i . Les termes en $1/r_{ij}$ et $1/r_{IJ}$ traduisent respectivement les répulsions électrostatiques interélectroniques et internucléaires.

Il convient donc de rechercher les fonctions ψ qui, soumises à l'action de l'opérateur hamiltonien H , se contentent d'être multipliées par un scalaire E . ψ est fonction propre de H et E la valeur propre associée de l'énergie. La solution d'une équation de Schrödinger n'est pas unique, plusieurs couples (ψ^a, E^a) existent. Ils correspondent à ce qui est appelé les états électroniques du système moléculaire, et sont associés à des distributions électroniques distinctes. Plusieurs états électroniques possédant la même énergie sont dits dégénérés. La levée de dégénérescence est éventuellement effectuée lors de la prise en compte des effets relativistes. Parmi les états électroniques, on distingue l'état fondamental d'énergie minimale et les états excités d'énergie plus élevée. L'équation de Schrödinger étant une équation de recherche de valeurs propres, l'ensemble des valeurs E associées à ces états forment généralement un spectre discret et non pas un continuum comme en mécanique classique.

Si l'écriture d'une équation de Schrödinger est simple, sa résolution, sous forme analytique directe, n'est pas possible, hormis dans les cas monoélectroniques élémentaires (H^+, H_2^+) (10). La raison tient à l'existence des termes de répulsion biélectronique et à la nature polycyclique du champ d'attraction noyaux-électrons.

Devant cette impossibilité, un cadre général de résolution numérique a été développé. Il repose sur une série de simplifications et de techniques par approximations successives qui utilisent, en particulier, les méthodes dites des variations et des perturbations (11). Rappelons succinctement le principe de ces méthodes.

La méthode des variations est basée sur l'équivalence de l'équation différentielle de Schrödinger : $H\psi = E\psi$ et de l'équation

intégrodifférentielle $E = \langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle^*$. Le théorème de Ritz (12a) montre que, si ψ est fonction de divers paramètres (a_i), le meilleur choix possible pour ψ est obtenu en minimisant l'énergie E par rapport à chacun de ces paramètres ($\partial E / \partial a_i = 0$). Il en résulte qu'en adoptant, dans la recherche d'une fonction aussi proche que possible de ψ , une fonction paramétrée, $f(a_i)$, le meilleur choix des paramètres a_i , est tel que l'expression : $E_{f(a_i)} = \langle f(a_i) | H | f(a_i) \rangle / \langle f(a_i) | f(a_i) \rangle$ est minimale par rapport à l'ensemble des a_i . L'équation différentielle s'est ainsi transformée en une recherche d'un jeu optimal de paramètres dans une expression analytique.

La méthode des perturbations est différente en ce sens qu'elle présuppose la connaissance des fonctions d'onde ψ_0^a d'un système de référence voisin du système étudié, et dont l'hamiltonien est H_0 . Le système étudié diffère du système de référence par une faible modification des forces ou perturbation, de telle sorte que l'hamiltonien H puisse s'écrire : $H = H_0 + V$. Les fonctions recherchées s'expriment alors sous la forme de développement en série sur les fonctions ψ_0^a solutions du système de référence. Cette méthode exige, comme la précédente, la détermination d'expressions intégrodifférentielles du type : $\langle \psi_0^a | V | \psi_0^b \rangle$.

Ces méthodes sont physiquement intéressantes dans la mesure où elles permettent de progresser vers la solution exacte par pas successifs, sans être limité par une impossibilité théorique, mais par les capacités pratiques de calcul numérique qu'elles peuvent exiger. Ce point est fondamental et explique les progrès continus dans la précision des résolutions de systèmes de complexité croissante. La rapidité de la convergence de ces méthodes dépend fortement du choix des fonctions dites de base, c'est-à-dire des fonctions utilisées pour construire f ou les fonctions ψ_0^a . Ce sujet est de première importance et sera abordé dans un prochain article.

Dans le cadre de ces méthodes, les différentes étapes possibles vers la solution numérique exacte d'une équation de Schrödinger passe par l'adoption de simplifications dans la forme analytique de la fonction ψ , et dans l'expression de l'hamiltonien. Après avoir défini successivement, dans l'un et l'autre cas, les divers stades d'approximation que représentent ces simplifications, nous analyserons les différentes classes de méthodes en nous attachant à préciser les niveaux d'approximation pour ψ et pour H auxquels elles se situent.

2. Simplification de la fonction d'onde

2.1. Produit simple de fonctions monoélectroniques

La voie à suivre pour résoudre numériquement l'équation $H\psi = E\psi$ commence par le choix de la forme analytique de la fonction ψ . ψ est une fonction des coordonnées spatiales et de spin des n électrons du système étudié : $\psi = \psi(1, 2, \dots, i, \dots, n)$. Si le mouvement d'un électron i était indépendant du mouvement des autres électrons, il serait possible de déterminer les propriétés de i en fixant formellement le mouvement des $(n-1)$ autres électrons. L'équation générale $H\psi = E\psi$ se ramènerait alors à une équation monoélectronique $H_i\psi = E_i\psi$ dont la solution ψ se présenterait nécessairement sous la forme :

$$\psi(1, 2, \dots, i, \dots, n) = \psi'(1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, n) \times f(i).$$

* Cette notation est une forme condensée de l'écriture intégrale classique :

$$\langle f | H | g \rangle = \int f^* H g \, dv.$$

L'expression $f^* H g$ placée sous le signe intégrale est le produit de la fonction f^* conjuguée complexe de f par la fonction Hg résultant de l'application de l'opérateur H à la fonction g .

De proche en proche, on en déduit que la fonction d'onde totale pourrait se mettre sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques :

$$\psi(1, 2, \dots, i, \dots, n) = \prod_i f_i(i) \quad (II)$$

En réalité, les mouvements des électrons sont liés (en chimie théorique, on dit *corrélés*) en raison de la répulsion électrostatique interélectronique (termes $1/r_{ij}$ dans l'hamiltonien), et l'adoption de la forme (II) pour ψ constitue une approximation importante. Cette approximation est néanmoins quasi universellement utilisée en chimie théorique pour la triple raison qu'elle simplifie considérablement le traitement mathématique, qu'elle représente une base de départ acceptable et, enfin, qu'aucune impossibilité théorique ne s'oppose à progresser vers la solution exacte à partir de ce point initial. Cette séparation des variables électroniques porte le nom d'*approximation orbitalaire*; en raison de la non-considération des termes relativistes de l'énergie, f_i se présente sous la forme d'un produit d'une fonction φ_i où n'apparaissent que les coordonnées d'espace, et d'une fonction σ_i où n'apparaissent que les coordonnées de spin. La fonction φ_i est appelée orbitale, et la fonction f_i spin-orbitale : $f_i = \varphi_i \cdot \sigma_i$.

2.2. Produit antisymétrisé de fonctions monoélectroniques

La description de l'ensemble des électrons que nous considérons doit obéir à certaines lois physiques imposées par la nature même de ce type de particules. En premier lieu, les électrons sont indiscernables, ce qui signifie que, dans la fonction d'onde, ils doivent tous jouer des rôles identiques. Il n'est pas possible d'attribuer un électron particulier à une spin-orbitale précise. Par exemple, pour un système à deux électrons 1 et 2, les descriptions : $\psi(1, 2) = f_a(1)f_b(2)$ ou $\psi'(1, 2) = f_a(2)f_b(1)$, obtenues en permutant les coordonnées des électrons 1 et 2, ne peuvent convenir puisqu'on impose à chaque électron l'occupation d'une spin-orbitale déterminée, les rendant ainsi discernables par leur distribution spatiale. A l'opposé, les fonctions $F(1, 2) = \psi + \psi'$ et $G(1, 2) = \psi - \psi'$ sont satisfaisantes au regard de la loi d'indiscernabilité des électrons.

En second lieu, parce que les électrons sont des fermions (12b), toute fonction de plusieurs électrons $A(1, 2, \dots, i, j, \dots, n)$ doit être antisymétrique par rapport à la permutation de n'importe lequel des couples (i, j) :

$$A(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = -A(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, n)$$

Dans le cas d'un système à deux électrons, la solution la plus simple consiste à prendre pour fonction A la fonction G envisagée précédemment :

$$G(1, 2) = f_a(1)f_b(2) - f_a(2)f_b(1).$$

Le résultat que nous venons d'obtenir pour deux électrons se généralise à un système de n électrons. A partir d'une seule fonction produit de spin-orbitales, il faut, comme nous l'avons effectué dans le cas précédent, envisager toutes les permutations possibles des différents couples d'électrons. On engendre ainsi les fonctions dont la combinaison linéaire (coefficients $+1$ ou -1) permet de décrire ce système de fermions. Cette combinaison correspondant au développement d'un déterminant est appelée déterminant de Slater :

$$A(1, 2, \dots, i, \dots, n) = 1/\sqrt{n!} \begin{vmatrix} f_1(1), f_2(1) & \dots & f_n(1) \\ \dots & \dots & \dots \\ f_1(n), f_2(n) & \dots & f_n(n) \end{vmatrix}$$

Ce déterminant définit une *configuration électronique* du système envisagé et s'écrit simplement sous la forme $|f_1(1) \dots f_n(n)|$. Il satisfait le principe de Pauli (13). Dans le cas des systèmes dits à couches complètes (14), un déterminant de Slater représente une fonction physiquement satisfaisante et une bonne approximation de la fonction réelle. Dans le cas général où le système est à couches ouvertes, un simple déterminant n'est pas une fonction physiquement satisfaisante sur le plan de l'association des

différentes fonctions de spin. La fonction correcte doit être une combinaison linéaire de déterminants relatifs à des configurations qui possèdent en commun les mêmes orbitales, mais différent par leurs fonctions de spin. Les coefficients de la combinaison linéaire sont fixés par les lois d'association des spins.

Une configuration est bâtie à partir d'un certain jeu de spinorbitales dont la détermination fait l'objet de la partie 5 de cet article. Si le nombre de spin-orbitales obtenues par le calcul est supérieur au nombre d'électrons, plusieurs configurations peuvent être construites à partir de ce jeu; elles se différencieront par le choix des spin-orbitales présentes dans le déterminant de Slater : celles-ci seront dites spin-orbitales occupées, les autres seront dites vacantes.

2.3. Combinaison linéaire de déterminants de Slater

L'antisymétrisation de la fonction d'onde a pour effet d'interdire à deux électrons de même spin de se trouver dans le même volume élémentaire. Illustrons ce point dans le cas d'un système de deux électrons. Lorsque les électrons 1 et 2 ont mêmes coordonnées d'espace $\varphi_b(1) = \varphi_b(2)$, la fonction d'onde a pour valeur :

$$G_0(1, 2) = \varphi_a(1)\varphi_b(1)(\sigma_a(1)\sigma_b(2) - \sigma_a(2)\sigma_b(1)).$$

Il est clair que $G_0(1, 2)$ est nul si les fonctions σ_a et σ_b sont identiques, c'est-à-dire si les spins de 1 et 2 sont parallèles, mais que dans le cas de spins anti-parallèles, $G_0(1, 2)$ n'est nul que si, au point où se trouvent les deux électrons, $\varphi_a(1)$ ou $\varphi_b(1)$ est nul. Un électron est donc en raison de l'antisymétrisation entouré d'un volume élémentaire, dit volume de contact, à l'intérieur duquel ne peut se trouver aucun autre électron de même spin que lui. *L'antisymétrisation réintroduit donc pour les électrons de même spin une partie de la corrélation des mouvements électroniques que l'approximation orbitalaire nous avait fait négliger* et qui impose, en raison des répulsions électroniques, que deux électrons évitent impérativement de se trouver au contact l'un de l'autre.

L'antisymétrisation ne réintroduit donc pas la corrélation des mouvements d'électrons de spin distinct. Pour ce faire, il faut introduire une flexibilité supplémentaire dans la fonction d'onde pour réduire les possibilités qu'ont deux électrons de spins antiparallèles de se trouver dans un même volume élémentaire. Cette flexibilité est obtenue en développant la fonction d'onde sur un ensemble de déterminants de Slater représentant plusieurs configurations du système. Ces différentes configurations peuvent être obtenues soit à partir d'une configuration de base par promotion d'un ou deux électrons des orbitales occupées vers les orbitales vacantes (méthodes d'interaction de configurations ou méthodes SCF-CI), soit directement par détermination simultanée des spin-orbitales de chaque déterminant et de son coefficient dans la combinaison linéaire (méthodes MC-SCF).

Avant d'étudier les simplifications de l'hamiltonien, il convient de noter deux points. D'une part, il est démontré que la fonction d'onde *exacte* peut s'exprimer rigoureusement sous forme de combinaison linéaire de déterminants de Slater. Cependant, l'expérience montre que le nombre de termes significatifs est quasi infini. Lors d'un développement pratique de la fonction en déterminants de Slater, la seule approximation résidera dans le niveau de troncature du développement. La seconde remarque se rapporte à la taille minimale du développement nécessaire pour décrire correctement un système : pour la plupart des molécules à couches fermées, une seule configuration judicieusement choisie est une approximation acceptable de la fonction d'onde. En revanche, pour les systèmes à couches ouvertes, une description physiquement correcte ne peut être monoconfigurationnelle.

3. Simplification de l'hamiltonien

3.1. La simplification impossible

L'obstacle essentiel à la résolution analytique directe de l'équation de Schrödinger est l'existence des termes de répulsion biélectronique $1/r_{ij}$ dans l'opérateur hamiltonien. On peut

contourner cet obstacle en écrivant un hamiltonien simplifié où ne figurent pas explicitement ces termes qui dépendent simultanément des coordonnées de deux électrons. Une condition nécessaire est que le système physique modèle associé à ce nouvel opérateur hamiltonien soit suffisamment proche du système étudié pour que les informations obtenues, pour celui-là, soit qualitativement ou semi-quantitativement en accord satisfaisant avec les propriétés de celui-ci. Cette condition rend impossible la simplification qui consisterait à éliminer purement et simplement les termes biélectroniques. En effet, une évaluation (15) de l'importance numérique relative des termes qui seraient ainsi négligés, montre qu'ils représentent, dans le cas d'un atome polyélectronique, de l'ordre de 50 % de l'action de l'opérateur H. Un tel pourcentage rend vain tout espoir de rejoindre le système réel par corrections successives d'un tel système modèle initial.

Cette simplification est pourtant fort attrayante dans la mesure où elle transformerait l'équation unique à $4n$ inconnues (les coordonnées d'espace et de spin de n électrons) en n équations à 4 inconnues (les coordonnées d'espace et spin d'un seul électron). En effet, comme cela a été présenté précédemment, la fonction d'onde polyélectronique, en l'absence de termes de couplage entre les mouvements des électrons, a la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques, et l'équation à résoudre

$$\sum_i H'(i) \prod_i f_i(i) = E' \prod_i f_i(i)$$

est équivalente aux équations :

$$H'(i)f_i(i) = E'_i f_i(i) \quad \text{avec la condition} \quad \sum E'_i = E'$$

La simplification est considérable puisque tous les opérateurs H'_i sont rigoureusement identiques et donc les n équations sont toutes équivalentes entre elles. Cette transformation de l'équation de Schrödinger en un ensemble de n équations indépendantes est très générale et se retrouvera chaque fois que l'opérateur simplifié dérivé de H pourra s'écrire comme une somme d'opérateurs ne possédant pas de variables communes. L'écriture d'équations indépendantes traduit la constitution de groupes mutuellement indépendants à l'intérieur de l'ensemble des n électrons.

Les conséquences mathématiques de cette simplification impossible sont si importantes que les chimistes théoriciens ont cherché à en conserver l'esprit à défaut de la lettre.

3.2. Approximation de l'opérateur effectif

Cette approximation repose sur l'estimation que les répulsions biélectroniques dont est l'objet un électron i de la part d'un ensemble d'électrons $(j - k)$ varient, dans les différents cas où la situation de l'électron i est étudié, soit de manière négligeable au point d'être assimilables à une constante, soit ne dépendent que des coordonnées de l'électron i . Cette dernière situation correspond au cas où la distribution de l'électron i est sans influence notable sur celle des électrons $(j - k)$. La dépendance simultanée et explicite aux coordonnées des deux électrons i et k disparaît donc pour l'opérateur simplifié. Les termes $1/r_{ik}$ correspondant qui figurent dans l'hamiltonien total se transforment en opérateurs monoélectroniques $H_{rep}(i)$. Ils traduisent l'influence moyenne des électrons $(j - k)$ sur les propriétés de l'électron i . Cette simplification peut être introduite à différents niveaux, selon le système chimique considéré, et crée plusieurs partitions possibles dans l'ensemble des électrons.

Par exemple, dans le cas des atomes lourds, la distribution spatiale des électrons de coeur est peu modifiée au cours des transformations chimiques et il est de peu d'intérêt d'étudier leur variation au cours de telles transformations. L'influence de ces électrons sur les électrons de valence peut être prise en compte par l'intermédiaire de l'opérateur moyen H_{rep} introduit précédemment. Cette approximation porte le nom de méthode de pseudo-potentiel.

De même, dans les hydrocarbures insaturés, la partition s'effectue entre les électrons σ et les électrons π du squelette carboné.

L'introduction de $H_{rep}(i)$ crée à l'intérieur de l'hamiltonien total H une partition en différents opérateurs dont chacun n'agit que sur des électrons effectivement en interaction. Par exemple, dans le cas des méthodes de pseudo-potentiel :

$$H_{tot} = H_{coeur} + H_{valence}$$

Dans ce cas l'énergie totale est la somme des énergies de coeur et de valence, et la fonction d'onde totale est le produit des deux fonctions d'onde de valence et de coeur.

Le cas limite de cette simplification de l'hamiltonien est atteint lorsque l'on suppose que chaque électron i n'est en interaction explicite avec aucun autre électron. Un opérateur simplifié monoélectronique apparaît alors :

$$H_{eff}(i) = H(i) + H_{rep}(i)$$

Cet hamiltonien est dit *effectif* car il se limite à traduire les effets physiques des interactions sans les représenter analytiquement dans leurs détails.

A ce point, les simplifications de l'hamiltonien portent sur le remplacement des termes $1/r_{ij}$ des répulsions biélectroniques par des expressions analytiques plus facilement manipulables. Une autre approche est possible grâce à un formalisme développé par Hartree et dans lequel l'expression analytique de l'hamiltonien est intégralement préservée.

4. Les équations de Hartree-Fock (16)

Dans cette partie, nous considérerons l'action de l'hamiltonien total sur un déterminant de Slater. La minimisation de l'énergie associée à la configuration choisie conduit à une série d'équations monoélectroniques : $F(i)f_a(i) = \epsilon_a f_a(i)$, où $F(i)$ est un opérateur monoélectronique, dit opérateur de Fock, f_a une orbitale moléculaire, et ϵ_a l'énergie associée à cette orbitale. Dans le cas des systèmes à couches fermées, l'opérateur de Fock a pour expression :

$$F(i) = H(i) + \sum_b (2J_b(i) - K_b(i))$$

où b est l'indice des orbitales occupées et n le nombre total d'électrons. Les opérateurs H , J_b et K_b sont respectivement les opérateurs monoélectroniques de l'expression (1) et les opérateurs coulombien et d'échange. Ces deux derniers sont définis par les expressions :

$$J_b(1)f_a(1) = \int f_b(2)1/r_{12}f_b(2) dv_2 \times f_a(1)$$

$$K_b(1)f_a(1) = \int f_a(2)1/r_{12}f_b(2) dv_2 \times f_b(1)$$

Si l'on utilise les notations :

$$J_{ab} = \langle f_a | J_b | f_a \rangle, \quad K_{ab} = \langle f_a | K_b | f_a \rangle \quad \text{et} \quad H_{aa} = \langle f_a | H | f_a \rangle,$$

on obtient pour ϵ_a l'expression suivante :

$$\epsilon_a = H_{aa} + \sum_b 2J_{ab} - K_{ab}$$

L'énergie totale se met sous la forme :

$$E = \sum_a 2\epsilon_a - \sum_a \sum_b (2J_{ab} - K_{ab})$$

Les termes J_{ab} et K_{ab} représentent les répulsions électrostatiques

entre deux distributions électrostatiques de densité volumique respective f_a^2 et f_b^2 pour le premier, $f_a f_b$ et $f_b f_a$ pour le second. Le premier terme représente donc la répulsion électrostatique moyenne entre les deux électrons 1 et 2 dont les mouvements seraient indépendants et qui auraient pour fonctions d'onde f_a et f_b . K_{ab} est un terme correctif à cette répulsion lié au fait que l'antisymétrisation de la fonction réintroduit la corrélation des électrons à spins parallèles. Il traduit le principe de Pauli : deux électrons de même spin ne peuvent se trouver au même instant au même endroit.

Ces équations de Hartree-Fock transforment un problème polyélectronique en une somme de problèmes monoélectroniques, mais la détermination des orbitales n'est toujours pas accomplie à ce stade. Plusieurs directions sont envisageables pour progresser vers la solution. Une première voie consiste, pour construire les déterminants de Slater, à utiliser les orbitales de chaque atome (OA), sans permettre le mélange des OA de deux atomes différents. Cette méthode porte le nom de méthode de la liaison de valence (VB en anglais) et sera développée dans un article ultérieur. Une autre méthode, beaucoup plus courante, consiste à exprimer chaque orbitale moléculaire comme combinaison linéaire des OA de tous

les atomes q constitutifs : $\varphi_i = \sum c_{iq} \chi_q$ (théorie MO-LCAO). Dans ce cas, les équations de Hartree-Fock se transforment en un système d'équations non linéaires couplées : les équations de Roothaan (17). Pour un système à couches complètes, ces équations ont la forme suivante :

$$0 = \sum_q c_{iq} [H_{pq} + \sum_{j \text{ occ}} \sum_r \sum_s c_{jr} c_{js} (2(pq|rs) - (pr|qs)) - \varepsilon_i S_{pq}]^* \quad (\text{III})$$

avec

$$H_{pq} = \langle \chi_p | H | \chi_q \rangle \quad \text{et} \quad (pq|rs) = \langle p(1)q(1) | 1/r_{12} | r(2)s(2) \rangle.$$

On constate que ce système d'équations devient linéaire si les termes c_{jr} et c_{js} intervenant dans l'équation sont considérés comme des paramètres, et les termes c_{iq} comme les seules inconnues. Cette constatation est à la base de la résolution numérique itérative (dite autocohérente ou SCF en anglais), où, partant d'un jeu de valeurs d'essai c_{iq}^0 pour l'ensemble des coefficients, on aboutit à un nouveau jeu de valeurs c_{iq}^1 par la résolution des équations :

$$0 = \sum_q c_{iq}^1 [H_{pq} + \sum_j \sum_r \sum_s c_{jr}^0 c_{js}^0 (2(pq|rs) - (pr|qs)) - \varepsilon_i S_{pq}]$$

On répétera cette procédure en utilisant ce nouveau jeu de coefficients comme valeur d'essai et ceci autant de fois que nécessaire pour que la différence entre les énergies totales E_i et E_{i+1} obtenues les $i^{\text{ème}}$ et $(i+1)^{\text{ème}}$ fois devienne inférieure à un seuil librement fixé. Ce seuil devra être suffisamment bas de façon à obtenir une convergence significative du processus itératif non seulement sur l'énergie totale, mais aussi sur la fonction d'onde.

Ces équations de Hartree-Fock et de Roothaan sont actuellement très largement utilisées en chimie quantique. Divers niveaux d'approximations pour le calcul des intégrales $(pq|rs)$ peuvent être utilisés. La description des différentes méthodes, utilisant des hamiltoniens ou des fonctions d'onde plus ou moins simples, est maintenant abordée.

5. Les différentes méthodes

Les différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger, utilisées par les chimistes théoriciens, se distinguent par le jeu des combinaisons d'approximation dans l'hamiltonien et dans la

* $S_{pq} = \langle X_p | X_q \rangle$, voir précédemment (I) pour la compréhension de cette annotation.

fonction d'onde qu'elles considèrent. Il apparaît nécessaire d'envisager six ensembles nettement différenciés pour analyser la totalité de ces méthodes. Par ordre de complexité croissante, ces ensembles peuvent être intitulés :

1. Méthodes de Hückel,
2. Méthodes semi-empiriques monoconfigurationnelles,
3. Méthodes de pseudo-potentiels monoconfigurationnelles,
4. Méthodes *ab-initio* monoconfigurationnelles,
5. Méthodes multiconfigurationnelles non autocohérentes,
6. Méthodes multiconfigurationnelles autocohérentes.

Pour décrire ces méthodes, nous nous placerons systématiquement dans le cadre de l'approximation orbitalaire. De plus, chaque OM sera développée sur une base d'OA (théorie LCAO). Cette dernière condition n'est pas indispensable pour la mise en oeuvre de ces différentes méthodes, mais rend leur description beaucoup plus aisée.

5.1 a) La méthode de Hückel simple (18 a)

Cette méthode, la plus simple de toutes, s'applique au système π des molécules insaturées. Elle utilise l'approximation de l'hamiltonien effectif monoélectronique. La fonction d'onde totale est alors un simple produit de spin-orbitales : $\psi(1, 2 \dots n) = \pi_i f_i(i)$. Chaque atome n'intervient que par une seule orbitale $2p$ notée χ_i sans qu'il soit nécessaire de préciser son expression analytique. L'hamiltonien effectif est déterminé par les valeurs des paramètres H_{ii} et H_{ij} sélectionnés par l'utilisateur :

$$H_{ii} = \langle \chi_i | H | \chi_i \rangle; \quad H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle.$$

Dans sa version la plus simple, pour les hydrocarbures conjugués, tous les termes H_{ii} ont une valeur commune α , et tous les termes H_{ij} des valeurs communes, β ou 0, selon que les atomes i et j sont ou ne sont pas liés au niveau du squelette σ .

Cette méthode, dont la mise en oeuvre se limite à la résolution d'un système d'équations linéaires couplées (18 b), ne permet qu'une description qualitative des orbitales moléculaires et de leur énergie relative. En particulier, la définition essentiellement topologique de l'hamiltonien effectif exclut toute possibilité de détermination précise de la géométrie moléculaire : seules les distorsions géométriques importantes perturbant profondément le nuage π (rotation de 90° d'un groupe méthylène par exemple), pourront être analysées par ce type de calcul.

En résumé, la méthode de Hückel est très simplificatrice. Elle reste néanmoins abondamment utilisée car elle permet — sans nécessiter de calcul informatique — de déterminer rapidement les propriétés de symétrie et les énergies relatives approchées des OM dans un système conjugué. Cette description, outre son intérêt pédagogique, est utilisée pour l'application des règles de Woodward et Hoffmann (19).

5.1 b) Extension de la méthode de Hückel (EHT) (20)

Cette méthode, développée par R. Hoffmann, est une extension de la méthode de Hückel dans la mesure où elle traite dans le même cadre d'approximation, l'ensemble des électrons de valence de l'édifice chimique considéré. Les termes H_{ij} sont déterminés à partir des valeurs des paramètres H_{ii} , H_{jj} et des recouvrements S_{ij} entre les orbitales atomiques χ_i et χ_j (21). Ces recouvrements sont calculés numériquement à partir de l'expression analytique des OA (en général, on utilise des orbitales de Slater (22) dont il convient de choisir la valeur de l'exposant). Contrairement au cas précédent, plusieurs OA peuvent être centrées sur le même atome et peuvent être de nature s , p , d ou f .

Les choix relatifs aux paramètres H_{ii} et aux exposants des orbitales de Slater sont, comme dans la méthode de Hückel simple, guidés par les résultats obtenus sur des systèmes modèles pour diverses variations des valeurs de ces paramètres. Ces paramètres, attachés à un atome de nature donnée, sont transférables quel que soit le système moléculaire dans lequel ce dernier est engagé.

L'extension de la méthode de Hückel s'est avérée nécessaire pour l'étude de molécules où le système π peut perturber le système σ [état d'hyperconjugaison (23)], interdisant ainsi la séparation σ/π utilisée précédemment. Cette méthode reste néanmoins simple. Elle permet de traiter, à des coûts limités, des systèmes allant des molécules diatomiques jusqu'aux systèmes moléculaires de grande dimension que sont les complexes des éléments de transition (24) ou les solides métalliques (25).

Les informations fournies par cette méthode sont une description qualitative des orbitales moléculaires, et une détermination approchée de leurs énergies relatives qui sont essentielles aux raisonnements sur les propriétés structurales dans le cadre de la théorie des fragments (26) et à la construction de diagrammes de corrélation. Cette méthode n'est pas appropriée pour déterminer les longueurs de liaisons ou des données énergétiques associées à de profondes transformations moléculaires (27).

Cette extension de la méthode de Hückel est un excellent outil exploratoire pour l'étude de systèmes moléculaires que la taille rend inaccessibles aux méthodes plus raffinées, et où un grand nombre de possibilités structurales sont envisageables. Elle met clairement en évidence l'influence des propriétés locales de symétrie des atomes sur les propriétés des édifices moléculaires.

5.2. Les méthodes semi-empiriques (28)

L'ensemble de ces méthodes utilisent le formalisme Hartree-Fock dans le cadre de la théorie LCAO. Elles conduisent en conséquence aux équations de Roothaan. Un grand nombre de ces méthodes sont disponibles aujourd'hui, les plus connues sont dénommées sous forme de sigle : CNDO/1 ou 2 (29); INDO (30); MINDO/1,2 ou 3 (31); MNDDO (32); PRDDO (33); VRDDO (34).

Elles possèdent toutes un point essentiel en commun qui est de négliger un certain nombre de termes biélectroniques contenus dans l'opérateur de Fock (voir § 4). Cette approximation est dite d'annulation, partielle ou totale, du recouvrement diatomique différentiel (35). Ceci explique l'intitulé de ces méthodes CNDO, INDO, MNDO et MINDO sont les sigles des expressions anglaises de « complete » ou « intermediate » ou « modified » ou « modified intermediate » « neglect of differential overlap », PRDDO et VRDDO sont les sigles des expressions « partial » ou « variable » « retention of diatomic differential overlap ».

Les équations de Hartree-Fock-Roothaan se présentent sous la forme (voir § 4) :

$$0 = \sum_q c_{iq} [H_{pq} + \sum_j \sum_r \sum_s c_{jr} c_{js} (2(pq|rs) - (pr|qs)) - \epsilon_i S_{pq}]$$

Les termes $(pq|rs)$ sont en nombre très élevés ($m^2(m+1)^2/8$, pour m OA), mais beaucoup d'entre eux ont des valeurs proches de zéro. L'idée de base de ces méthodes semi-empiriques est, non pas de déterminer quels sont les termes biélectroniques $(pq|rs)$ qui sont effectivement négligeables, mais de fixer de manière systématique ceux considérés comme tels. Les critères d'annulation de ces termes $(pq|rs)$ reposent sur les choix d'annulation du recouvrement différentiel (pq) . La distinction entre les différentes méthodes semi-empiriques tient aux différences dans ce choix. Par exemple, pour CNDO, (pq) est nul si p est différent de q ; pour INDO, (pq) est nul si p et q sont centrés sur des atomes différents.

Ces approximations sont telles qu'il deviendrait incohérent de déterminer numériquement de manière directe les autres éléments qui interviennent dans les équations de Roothaan. La conséquence est l'utilisation de l'approximation de l'hamiltonien effectif. Cet hamiltonien ne traite de manière explicite que les électrons de valence. Les différents éléments de cet hamiltonien sont déterminés en utilisant des formules simplifiées des expressions de H_{pq} , J_{pq} , K_{pq} dans lesquelles les résultats de certaines parties des calculs numériques sont remplacés par des paramètres.

Le jeu de valeurs de ces paramètres est fixé une fois pour toutes en

cherchant, sur un ensemble de composés de référence, à reproduire avec un écart type minimal, certaines propriétés expérimentales qui leur sont attachées (chaleur de formation, longueurs et angles de liaison, moment dipolaire, potentiel d'ionisation). Les différentes générations d'une même méthode semi-empirique se distinguent par ces paramètres et par les formules simplifiées où ils interviennent.

La multiplicité des méthodes semi-empiriques indique clairement qu'à ce jour, en dépit des efforts considérables déployés, il n'a été trouvé aucun jeu de paramètres et de formules qui permettent de traiter de manière fiable l'ensemble des composés moléculaires, même limités aux composés ne contenant que les atomes des deux premières périodes du tableau de Mendéléev (36). Il semble cependant qu'il soit possible de trouver des jeux de paramètres acceptables pour des ensembles de composés nettement limités, dont les propriétés ne sont pas significativement éloignées de celles des composés de référence. Le nombre de ces paramètres est souvent impressionnant : par exemple, dans le cas de MINDO/3, et pour 138 composés comportant les atomes H, B, C, N, O et F, 61 paramètres sont nécessaires pour obtenir une erreur moyenne de 45 kJ/mole pour les chaleurs de formation, 0,022 Å sur les longueurs de liaison et 5,6° sur les angles.

L'attrait principal de ces méthodes est leur relative rapidité (37) (facteur 10 à 25 avec les méthodes *ab initio*) pour fournir des informations préliminaires (géométriques et énergétiques) relativement élaborées, sur des composés et des propriétés qui s'apparentent aux composés et aux propriétés de référence ayant servi à la paramétrisation. Cette paramétrisation ne peut être adaptée pour des systèmes profondément perturbés par rapport aux composés de référence, ce qui rend vain le calcul d'états de transition ou de molécules fortement distordues.

5.3. Les méthodes de pseudo-potentiel (38)

Les méthodes de pseudo-potentiel ont en commun avec les méthodes mentionnées jusqu'à présent, de ne traiter que les électrons de valence des systèmes moléculaires étudiés; l'action des électrons de cœur sur les électrons de valence est traduite par un hamiltonien effectif d'interaction. Les autres termes relatifs aux électrons de valence sont, quant à eux, traités explicitement sans approximation dans les parties de l'hamiltonien qui les décrivent :

$$H' = \sum_i [H(i) + \sum_{j>i} 1/r_{ij}] + \sum_i \sum_j Z_i Z'_j / r_{ij}$$

Dans cette expression, Z'_i représente la charge nucléaire Z_i réduite du nombre d'électrons de cœur. $H(i)$ est un opérateur monoélectronique, somme de l'opérateur cinétique habituel $-\frac{1}{2} \nabla_i^2$, et d'opérateurs de pseudo-potentiel $W_A(i)$ relatifs à chacun des noyaux dans le champ desquels se trouve l'électron i . Le terme $W_A(i)$ (équivalent au terme $1/r_{Ai}$ dans l'expression $H(i)$ de (I)), est un opérateur caractéristique d'un atome donné, déterminé par comparaison avec des résultats expérimentaux ou des calculs théoriques incluant tous les électrons.

Cet hamiltonien H' est semblable en tout point à l'hamiltonien total H à la différence près que, pour H' , les sommations portent sur un nombre réduit d'électrons, les seuls électrons de valence.

La résolution de l'équation de Schrödinger modifiée qui en résulte met en jeu les équations de Hartree-Fock-Roothaan, de même nature que celles rencontrées dans le cadre de calculs *ab initio*.

Ces pseudo-potentiels sont activement utilisés, en particulier dans le cas des éléments de transition, ou des éléments lourds pour lesquels il est aisé d'introduire les corrections relativistes de masse. La comparaison avec les calculs tous-électrons est en général très satisfaisante à la condition qu'une optimisation de la base d'orbitales atomiques soit soigneusement entreprise.

5.4. Les méthodes *ab initio* autocohérentes monoconfigurationnelles

Ces méthodes ne supposent aucune approximation dans l'expression de l'hamiltonien non relativiste, elles considèrent la totalité des termes de l'expression (I) et la totalité des électrons. L'approximation réside dans la forme de la fonction d'onde qui est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater; la résolution de l'équation de Schrödinger se ramène donc (dans le cadre de la théorie MO-LCAO) aux équations de Hartree-Fock-Roothaan. L'appellation *ab initio* signifie que toutes les intégrales ($\langle pq|rs \rangle$) sont effectivement calculées, et explique que ces méthodes soient beaucoup plus coûteuses que les précédentes. Deux formalismes ont été développés qui se différencient par la nature des configurations traitées. Cette distinction sera particulièrement importante dans le cas des molécules à nombre impair d'électrons, telles que les radicaux.

Dans le premier cas (dit méthode Hartree-Fock restreint ou RHF) (39), toutes les OM occupées le sont par deux électrons, à l'exception éventuellement d'une seule qui peut être simplement occupée. L'opérateur de Fock pour cette dernière orbitale est modifié en conséquence en plaçant fictivement, dans cette orbitale, un demi-électron alpha et un demi-électron bêta.

La faiblesse de cette méthode, pour les configurations où tous les électrons ne sont pas appariés, est de déterminer les orbitales moléculaires à l'aide d'une configuration fictive; en conséquence, l'énergie totale n'est pas obtenue directement lors du calcul autocohérent, mais calculée à partir de configurations déduites de cette configuration fictive.

Cette description n'est pas physiquement totalement satisfaisante, dans la mesure où l'électron célibataire (alpha) n'interagit pas de la même façon avec les autres électrons alpha et avec les électrons bêta des OM doublement occupées. Il en découle que la double occupation des OM plus profondes impose au système une contrainte en forçant chaque couple d'électron (alpha, bêta) appariés à avoir la même distribution spatiale.

Le second formalisme (dit méthode Hartree-Fock non contraint ou UHF) (40) lève cette contrainte en n'imposant plus la double occupation des OM. On aboutit alors à deux jeux d'équations distinctes, un pour les spin-orbitales alpha, l'autre pour les spin-orbitales bêta. Il en résulte deux jeux d'OM distinctes représentant une polarisation de spin dans la molécule.

La faiblesse de cette méthode est que la fonction d'onde trouvée ne satisfait pas les lois d'association des fonctions de spin : les solutions UHF sont un mélange de configurations de multiplets distincts, par exemple de singulet et de triplet. De plus, le nombre d'équations de Fock à résoudre est le double du nombre des équations pour le calcul RHF correspondant, ce qui nécessite en pratique un temps de calcul approximativement deux fois supérieur. Enfin, la présence simultanée de deux jeux d'OM rend l'interprétation des calculs nettement plus ardue que pour un calcul RHF.

Le problème des contraintes de spin ne se pose que lorsqu'on étudie des systèmes en couches ouvertes. Dans de tels cas, il est pratiquement toujours indispensable de dépasser le stade monoconfigurationnel du calcul *ab initio*, pour obtenir des résultats significatifs.

La distinction entre les différents calculs *ab initio*, outre le choix de la contrainte de spin, s'effectue au niveau de la détermination des OA qui interviendront au cours du processus autocohérent. Ainsi que nous l'avons mentionné, ce problème du choix de la base est essentiel et détermine directement la qualité du calcul effectué. Avec les bases les plus larges et les mieux adaptées, on atteint la « limite Hartree-Fock » qui représente la meilleure énergie accessible à l'aide d'un calcul monoconfigurationnel.

Plusieurs programmes *ab initio* standards sont à la disposition des

utilisateurs. Les plus connus sont les programmes GAUSSIAN (41), HONDO (42), POLYATOM (43) et IBMOL (44); ils se distinguent principalement par l'algorithme utilisé lors du calcul des intégrales biélectroniques. Ils ont été développés à partir de 1965 en association avec l'accroissement considérable des moyens informatiques de calcul numérique. Les plus récents permettent la recherche automatique de géométries optimales (méthodes de gradient) (45).

Les méthodes *ab initio* monoconfigurationnelles fournissent (avec les bases appropriées) des résultats d'excellente qualité pour les problèmes de structure ou d'énergie de réaction, dans lesquels les situations de corrélation électronique ont une importance quasi invariante (46). Les résultats deviennent moins fiables pour les calculs d'énergie d'activation, de dissociation ou pour la recherche d'intermédiaires réactionnels. Dans ce cas, ils peuvent constituer la première étape d'un calcul plus complet multiconfigurationnel.

Les temps de calcul croissent très vite avec la taille de la base considérée. A titre d'exemple, sur une même machine, un calcul avec 40 fonctions de base prend 15 minutes, et celui avec 60 fonctions de base 1 heure (47). Les études comparatives entre calcul *ab initio* et calculs semi-empiriques qui ont été menées (36, 37, 47, 48) sur des rapports précision/vitesse, ne sont pas, à notre sens, significatives, puisqu'elles attribuent le même poids à ces deux facteurs.

5.5. Méthodes multiconfigurationnelles non autocohérentes

Les méthodes semi-empiriques, pseudo-potential ou *ab initio* exposées jusqu'à présent, utilisent toutes une fonction d'onde approchée monoconfigurationnelle. Il a été vu que cette approximation ne permet pas la considération de la corrélation des mouvements électroniques telle qu'elle apparaît dans la réalité. Cette corrélation entraîne qu'autour d'un électron donné, existe un volume limité quasi inaccessible à tout autre électron en raison du terme répulsif en $1/r_{ij}$. Pour traduire cette situation de volume interdit, il convient de créer une distribution électronique totale moins compacte que celle fournie par l'approximation monoconfigurationnelle, donc de transférer une partie de la charge électronique attachée à l'orbitale occupée χ_i , vers une orbitale vacante du système. Ce transfert peut être réalisé en créant une fonction d'onde totale combinaison de déterminants de Slater représentatifs de la configuration envisagée, et des configurations excitées. Les différentes configurations excitées ne sont pas recalculées individuellement, mais bâties, à partir d'un seul calcul Hartree-Fock, par promotion d'un ou plusieurs électrons des OM occupées vers les OM vacantes. Cette méthode porte le nom d'interaction de configuration (IC). Les coefficients des différents déterminants intervenant dans la fonction d'onde peuvent être déterminés par la méthode des variations (49) ou par celle des perturbations (50).

La difficulté de la détermination par la méthode des variations tient à ce que la convergence en fonction du nombre de configurations est en général lente, et que plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de milliers de configurations peuvent être nécessaires pour atteindre la majeure partie de l'énergie de corrélation. Pour contourner cette difficulté, des méthodes mixtes variationnelles/perturbationnelles ont été développées. L'ensemble de ces méthodes s'appliquent après un traitement monoconfigurationnel *ab initio*, pseudo-potential (51) ou même semi-empirique (52).

Les programmes d'IC sont maintenant utilisables de façon standard, malgré leur lourdeur de mise en oeuvre. Ce type de calcul n'a de sens que si le calcul Hartree-Fock est suffisamment proche de ses limites, dans le cas *ab initio* ou pseudo-potential.

La difficulté de ces méthodes réside dans le choix des orbitales vacantes vers lesquelles on réalise les excitations. De plus, l'interprétation simple de la fonction d'onde résultante est généralement très difficile et même souvent impossible.

L'intérêt majeur des calculs d'IC est que les résultats (notamment

pour l'énergie) sont d'excellente qualité, quelles que soient les situations moléculaires considérées (1, 53).

5.6. Méthodes multiconfigurationnelles autocohérentes

Les méthodes décrites au paragraphe précédent sont efficaces dans les cas où une seule configuration est nettement dominante dans la description de l'état considéré, ce qui signifie que la description monoconfigurationnelle est qualitativement correcte (voir § 2.3). Dans les cas contraires, la convergence de l'expansion de l'IC peut être laborieuse, voire quasi impossible, les OM calculées au cours du processus Hartree-Fock étant trop peu adaptées à la description du système. Il est alors nécessaire d'avoir recours à une fonction d'onde multiconfigurationnelle dès la première étape du calcul. On est alors amené à résoudre une équation de type Hartree-Fock dans laquelle on recherche simultanément les meilleures OM pour une configuration donnée, et les poids relatifs des différentes configurations qui interviennent dans la fonction d'onde totale.

La difficulté de la mise en oeuvre de ces méthodes dites MC-SCF (54) tient à ce que le choix des configurations d'essai est décisif, sans que les éléments de ce choix soient simples à déceler. Il est clair que cette méthode générale est extrêmement lourde, cette lourdeur est d'autant plus grande qu'il est souvent souhaitable d'effectuer ensuite un traitement d'IC non autocohérent.

Une méthode apparentée, dite GVB-CI (55) a été développée par Goddard. Elle utilise, dans sa partie autocohérente, une fonction d'essai construite à partir d'orbitales du type liaison de valence (VB). La difficulté principale de cette méthode, qui fournit d'excellents résultats (56), est à nouveau le choix des déterminants introduits dans la fonction d'essai.

6. Conclusion

Les diverses méthodes couramment utilisées en chimie théorique ont été regroupées en six grands ensembles. A l'intérieur de chacun d'eux, les différentes méthodes ont en commun le même type d'approximation sur la forme de la fonction d'onde et dans l'expression de l'hamiltonien.

La coexistence d'un grand nombre de méthodes distinctes s'explique par le fait qu'aucune d'entre elles ne traite, dans un rapport coût/objectif homogène, l'ensemble des problèmes qui relèvent de la chimie théorique. Il est en conséquence nécessaire, avant d'entreprendre un calcul, d'arrêter un choix de méthode, et, lors de l'analyse des résultats, de mesurer la qualité des informations obtenues.

Nous souhaitons que la classification présentement élaborée aide les chimistes non spécialistes de chimie théorique dans ce travail indispensable, où il convient de mesurer que l'adéquation méthode/problème est liée :

- à la nature du système étudié : sa « taille » (nombre et nature des atomes), sa multiplicité de spin, sa stabilité aux déformations géométriques et électroniques (le nombre et la nature des configurations essentielles s'y trouvent liés);
- à la nature des informations recherchées : données topologiques ou quantitatives sur la fonction d'onde, données énergétiques relatives ou absolues, qualitatives ou quantitatives, données structurales.
- à la précision requise.

Les équations de base de la chimie théorique ont été établies au cours des années 1920. Le développement pratique des diverses méthodes, exposées jusqu'ici, a été entrepris au cours des années 1960, le calcul informatique ayant pris entre temps un essor considérable. Ceci montre la connection extrêmement forte qui existe dans ce domaine entre la théorie analytique et les possibilités de calcul numérique. Une brève chronologie des principaux événements dans ce domaine illustre clairement ce dernier point :

- 1926 Équation de Schrödinger,
- 1927 Équation de Born-Oppenheimer,
- 1928 Équation de Hartree-Fock,
- 1931 Établissement de la méthode de Hückel,
- 1944 Construction du premier ordinateur,
- 1955-1960 Premières possibilités de calculs informatiques scientifiques de haute performance (création du FORTRAN),
- 1963 Méthode de Hückel étendue,
- 1965 Énoncé des règles de Woodward-Hoffmann,
- 1967 Méthode CNDO,
- 1968 Premier programme *ab initio*,
- 1970 Diffusion des programmes *ab initio*.

Bibliographie

- (1) H. F. Schaeffer III, *Acc. Chem. Res.*, 1982, 15, 283.
- (2) L. Landau, F. Lifchitz, « Mécanique Quantique », 2^e édition, Mir Ed., Moscou, 1967, p. 61-65.
- (3) La vitesse quadratique moyenne d'un électron 1 s d'un atome d'hydrogène est de $2.2 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$; celle d'un noyau d'hydrogène dans une molécule H_2 est de $7 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$. Tous les autres noyaux ont des vitesses significativement plus faibles.
- (4) M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 1927, 84, 457.
- (5) a) Certaines informations moléculaires (géométries d'équilibre, énergie d'isomérisation, énergie conformationnelle) des composés organiques peuvent être obtenues sans calcul de distribution électronique par les méthodes de la mécanique moléculaire. Un excellent exemple de ces méthodes est constitué par le programme MM2 de Allinger et coll. (N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 8127). D'une très grande rapidité d'exécution (facteur 10^3 - 10^5 avec les méthodes les plus simples *ab initio*), ces méthodes ne sont pas détaillées ici parce que conceptuellement différentes.
- b) E. Schrödinger, *Ann. Physik.*, 1926, 79, 361.
- (6) Un opérateur est un symbole pour traduire la transformation que subit un objet mathématique auquel il est appliqué. Une dénomination équivalente est application. Le fait que tous les opérateurs qui possèdent un sens physique soient linéaires est à l'origine de l'introduction du calcul matriciel en chimie théorique.
- (7) P. M. Dirac, « The principles of quantum mechanics », 4th edition, Oxford Press, 1958, p. 253-262.
- (8) Ces unités, qui ne font pas partie du système S.I., simplifient grandement l'écriture des équations de la chimie théorique. En unités atomiques, la masse de l'électron, la valeur de la constante réduite de Planck, $h/2\pi$, le rayon de Bohr, $0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, et l'expression de $1/4\pi\epsilon_0$ valent 1.
- (9) $H(i) = -1/2 \nabla_i^2 + \sum_A 1/r_{Ai} \cdot \nabla_i^2$ est l'opérateur Laplacien associé à l'énergie cinétique d'un électron.
- (10) O. Burrau, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab.*, 1927, 7, 1.
- (11) M. J. S. Dewar « The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry », Mc Graw-Hill Ed., 1969, p. 36.
- (12) a) C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, « Mécanique Quantique », Hermann Ed., 1973, p. 1137.
- b) C. Cohen-Tannoudji, B. Liu, F. Laloë, « Mécanique Quantique », Hermann Ed., 1973, p. 1374.
- (13) W. Pauli, *Z. Physik*, 1925, 31, 765.
- (14) Un système est dit à couches complètes si toutes les spin-orbitales peuvent être regroupées par paires. Pour chaque paire la partie spatiale (orbitale) est identique, et les fonctions de spin sont opposées (alpha ou beta).
- (15) C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, « Mécanique Quantique », Hermann Ed., 1973, p. 1398.
- (16) a) M. J. S. Dewar, « The Molecular Orbital Theory of Organic Chemists », Mc Graw-Hill Ed., 1969, p. 32 et 57.
- b) R. G. Parr, « The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure », W. A. Benjamin Ed., 1964, p. 165.
- c) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1928, 24, 89; 1928, 24, 111; 1928, 24, 426.
- (17) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, 23, 1969 et références (31 b).
- (18) a) E. Hückel, *Z. Physik*, 1931, 70, 204; 1932, 72, 310; 1932, 76, 628.

- A. Streitwieser, « Molecular Orbital Theory », John Wiley and Sons Ed., N.Y., 1961.
- L. Salem, « The Molecular Orbital Theory of Conjugated System », W. A. Benjamin Ed., N.Y., 1966.
- C. A. Coulson, B. O'Leary, R. B. Mallion, « Hückel Theory for Organic Chemists », Academic Press Ed., London, 1978.
- N. Trinajstić, « Modern Theoretical Chemistry », vol. 7, « Semi-empirical Methods of Electronic Structure Calculations ». Part A : Techniques. Plenum Press Ed., 1977, p. 1-28.
- (18) b) Ces équations résultent de l'application du théorème de Ritz et aboutissent à la résolution d'un déterminant $|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$.
- (19) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew Chem. Inter. Ed.*, 1969, 8, 871; *Science*, 1970, 167, 825.
- N. T. Anh, « Les Règles de Woodward-Hoffmann », Ediscience Ed., Paris, 1970.
- I. Fleming, « Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions », Wiley Ed., London, 1976.
- (20) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1963, 39, 1397; 1964, 40, 2474, 2480, 2745.
- (21) L'approximation la plus utilisée est celle de Wolsberg-Helmholtz : $H_{ij} = kS_{ij}(H_{ii} + H_{jj})$.
- (22) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1930, 36, 57.
- (23) L. Libit et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 1370.
- (24) R. Hoffmann, *Science*, 1981, 211, 995 et les références qu'il contient.
- (25) M. H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100, 6093. C. Minot, M. van Hove, G. Somorjai, *Surf. Science*, 1982, 127, 441. E. Canadell, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 3856.
- (26) T. A. Albright, *Tetrahedron*, 1982, 38, 1339 et les références qu'il contient.
- (27) ● Par exemple, selon la méthode EHT, C_6H_6 se décompose spontanément en $3 C_2H_2$. Des modifications des versions EHT standards ont été réalisées qui peuvent fournir des indications de géométrie : C. R. Guerillot, R. Lissillour, A. Le Beuze, *Theor. Chim. Acta*, 1979, 52, 1.
- A. Gavezzotti, M. Simonetta, *Surf. Science*, 1980, 99, 453.
- (28) ● Une classe de méthodes se distinguent des autres méthodes présentées. C'est la classe des méthodes X qui utilisent pour le calcul des termes biélectroniques une expression fonction de la densité électronique totale. N. H. March, « Specialist Periodical Reports Theoretical Chemistry », vol. 4, p. 92-174, Royal Society of Chemistry Ed., 1981.
- J. C. Slater, « The Self-Consistent Field for Molecules and Solids », Mc Graw Hill, N.Y., 1974.
- (29) ● J. A. Pople, D. L. Beveridge, « Approximate molecular orbital Theory », Mc Graw-Hill Ed. 1970.
- J. Del Bene, J. A. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 1807; 1968, 49, 1221.
- (30) J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 2026.
- (31) a) N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 1262. b) M. J. S. Dewar, E. Haselbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, 92, 590.
- c) ● R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1285; 1975, 97, 1294; 1975, 97, 1302; 1975, 97, 1307.
- M. J. S. Dewar, D. H. Lo, C. A. Ramsden, *ibid.*, 1975, 97, 1311.
- (32) ● M. J. S. Dewar, W. Thiel, *ibid.*, 1977, 99, 4899; 1977, 99, 4907.
- W. Thiel, *ibid.*, 1981, 103, 1413; 1981, 103, 1420; 1981, 103, 1425.
- (33) T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, 1569.
- (34) H. E. Popkie, J. J. Kaufman, *ibid.*, 1977, 66, 4827.
- (35) G. Klopman, R. C. Evans, *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 7, « Semi-empirical methods of electronic structure calculations. » Part A. Techniques. Plenum Press Ed., 1977, p. 29-67.
- (36) Pour une discussion sur ce problème, voir J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 5306; W. J. Hehre, *ibid.*, 1975, 97, 5308; M. J. S. Dewar, *ibid.*, 1975, 97, 6591.
- (37) T. A. Halgren, D. A. Kleier, J. H. Hall, L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *ibid.*, 1978, 100, 6395.
- M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *ibid.*, 1979, 101, 5558.
- (38) ● Y. Sakai, S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 2537; 1982, 76, 2552.
- J. C. Barthelat, Ph. Durand, *Gazz. Chim. Italiana*, 1978, 108, 225 et les références qu'il contient.
- O. Gropen, U. Wahgren, L. Petterson, *Chem. Phys.*, 1982, 66, 459.
- M. Pelissier, Ph. Durand, *Theor. Chim. Acta*, 1980, 55, 1; S. Ohara, K. Kitaura, K. Morokuma, 1981, 60, 227.
- (39) ● Plusieurs formalismes ont été développés pour la modification de l'hamiltonien. La plus utilisée est celle de Nesbet : R. K. Nesbet, *Rev. Mod. Phys.*, 1963, 35, 552.
- G. Berthier, *C.R. Acad. Sci.*, 1954, 238, 91; *J. Chim. Phys.*, 1954, 51, 363.
- (40) J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 1954, 22, 571.
- (41) GAUSSIAN 70 : W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, « Program n° 236, Quantum Chemistry Program Exchange », Indiana University, Bloomington, IN. 47401.
- (42) HONDO 76 : M. Dupuis, J. Rys, H. F. King, « Program n° 338 », *ibid.*
- (43) POLYATOM : (1) I. G. Csizmadia, M. C. Harrison, J. W. Moskowitz, S. Seung, B. T. Sutcliffe, M. P. Barnett, « Programm n° 47 », *ibid.*, (2) D. B. Neumann, H. Basch, R. L. Kornegay, L. C. Snyder, J. W. Moskowitz, C. Hornback, S. P. Liebmann, « Program n° 199 », *ibid.*
- (44) IBMOL : E. Clementi, D. R. Davis, *J. Comput. Phys.*, 1966, 1, 223.
- (45) ● H. B. Schlegel, « Computational Theoretical Organic Chemistry », Reidel Ed., 1981, p. 129.
- P. Pulay, « Modern Theoretical Chemistry », vol. 4, Plenum Press, 1977, p. 153-185.
- (46) ● W. J. Hehre, *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9, 399.
- J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 939-947.
- (47) Proceedings of the workshop of National Resource for Computation in chemistry, n° 8, Bloomington, Indiana, 1979.
- (48) Z. B. Macksic, K. Koravic, A. Mogus, *Theor. Chim. Acta*, 1980, 55, 127; K. F. Freed, *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 137.
- (49) I. Shavitt, « Modern Theoretical Chemistry », vol. 3, « Methods of Electronic Structure Theory », Plenum Press, 1977, p. 189.
- (50) C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618. J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.*, 1975, 9, 229. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *ibid.*, 1976, 1, 905.
- (51) S. J. Dinner, J. P. Malrieu, P. Claverie, *Theor. Chim. Acta*, 1969, 13, 11; 1969, 13, 18. B. Huron, J. P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, 5745.
- (52) W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 1413; 1420. A. Schweig, W. Thiele, *ibid.*, 1981, 103, 1425.
- (53) D. J. Defrees, B. A. Levy, S. K. Pollack, W. J. Hehre, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 4085.
- (54) A. Walh, G. Das, « Modern Theoretical Chemistry », vol. 3, « Methods of Electronic Structure Theory », Plenum Press, 1977, p. 51.
- (55) F. W. Bobrowicz, W. A. Goddard III, *ibid.*, p. 79.
- (56) A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 448.

Étude bibliométrique sur les benzodiazépines 1-4 : évolution des recherches

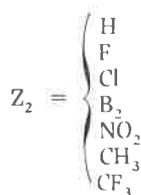
A. Déroulède ¹
C. Dutheil ¹
B. Seite ¹

Dans plusieurs articles (1 et 2) il a été montré que l'interrogation de bases de données bibliographiques en chimie à l'aide du système DARC permet d'obtenir des informations qui vont au-delà de celles que peut donner une recherche bibliographique selon les méthodes classiques, et ceci grâce à la recherche par sous-structure. Ici, nous souhaitons montrer que cette nouvelle approche, associant la recherche structurale et la recherche textuelle, permet de conduire des études globales pour suivre l'évolution des travaux et des recherches publiés sur une famille de composés. Nous avons effectué au CNIC, pour illustrer ces possibilités, une étude sur les benzodiazépines 1-4. L'historique des travaux dont les benzodiazépines ont fait l'objet est présenté dans plusieurs articles dont ceux de L. H. Sternbach (3), et de J. C. Gagnault et L. Nedelec (4).

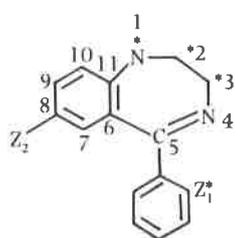
Travaux et publications sur les benzodiazépines 1-4

Les composés benzodiazépines ont suscité un grand intérêt, depuis 1957, du fait de leurs propriétés pharmacologiques, ce qui se traduit par un grand nombre de publications et de brevets de l'ordre de plusieurs milliers. Les benzodiazépines 1-4 connus pour leurs applications thérapeutiques (tranquillisants, relaxants, anxiolytiques, hypnotiques) contiennent l'élément de structure suivant :

avec : $Z_1 = \text{C ou N}$



Les astérisques indiquent les possibilités de substitutions.



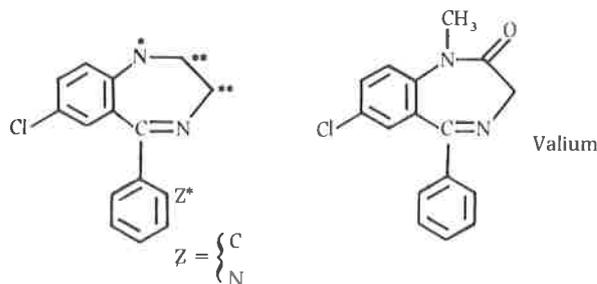
On retrouve cette sous-structure dans les formules développées des produits suivants : Diazépam (Valium), Nitrazépam (Mogadon), Flunitrazépam (Rohypnol), Clonazépam (Rivotril), Bromazépam (Lexomil), Pradézam (Lysanxia), Medazépam (Nobrium), Chlorazépate Dipotassique (Tranxène), Oxazépam (Séresta), Lorazépam (Témesta), Estazolam (Nuactalon), Triazolam (Halcion), Loprazolam (Avlane), etc. pour ne citer que les composés les plus connus.

Dans le fichier EURECAS qui contient plus de 6 millions de structures (provenant du Registry Structure Service de CAS), en

interrogeant par le DARC, à partir de cette sous-structure, on retrouve 2 881 composés dont près de 80 % correspondent à une sous-structure ayant un substituant chloré (sur l'atome de carbone en position 8), et près de 20 % qui comportent un substituant NO_2 dans cette position. Dans les fichiers bibliographiques EUCAS (qui correspondent au fichier CASEARCH de CAS), associés au fichier structural EURECAS, on retrouve 5 352 publications, dont 774 brevets parmi les documents analysés par CAS depuis 1967, qui portent sur les dérivés chlorés des benzodiazépines 1-4. On retrouve aussi 699 documents dont 210 brevets dans lesquels les dérivés nitrés sont cités. Les dérivés contenant d'autres substituants font l'objet de peu de publications : 73 documents dont 63 brevets pour les dérivés avec un substituant CF_3 et 135 publications dont 53 brevets pour les dérivés bromés.

Étant donné l'importance des travaux effectués sur les dérivés chlorés des benzodiazépines 1-4, nous nous sommes limités dans la suite de cette étude à cette sous-famille.

Évolution des publications et des brevets concernant les dérivés chlorés des benzodiazépines 1-4



¹ Centre National de l'Information Chimique, 28 ter, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : (1) 551.37.40.

Les fichiers bibliographiques constituant EUCAS prennent en compte les publications analysées et indexées par CAS à partir de 1967. De ce fait, dans cette étude une partie des publications dont ont pu faire l'objet le Librium et le Valium, respectivement lancés en 1959 et 1963, peut nous échapper dans cette phase initiale. Cependant, on peut déduire de l'analyse des signalements des publications portant sur les dérivés chlorés des benzodiazépines 1-4 plusieurs observations :

- Le nombre de publications concernant ces composés augmente régulièrement d'année en année, dans les Chemical Abstracts et passe de 50 (dont 10 brevets) en 1967, à 607 en 1981 (dont 30 brevets) (fig. 1).
- Le nombre de brevets signalés par CAS présente un maximum en 1976 (fig. 1).

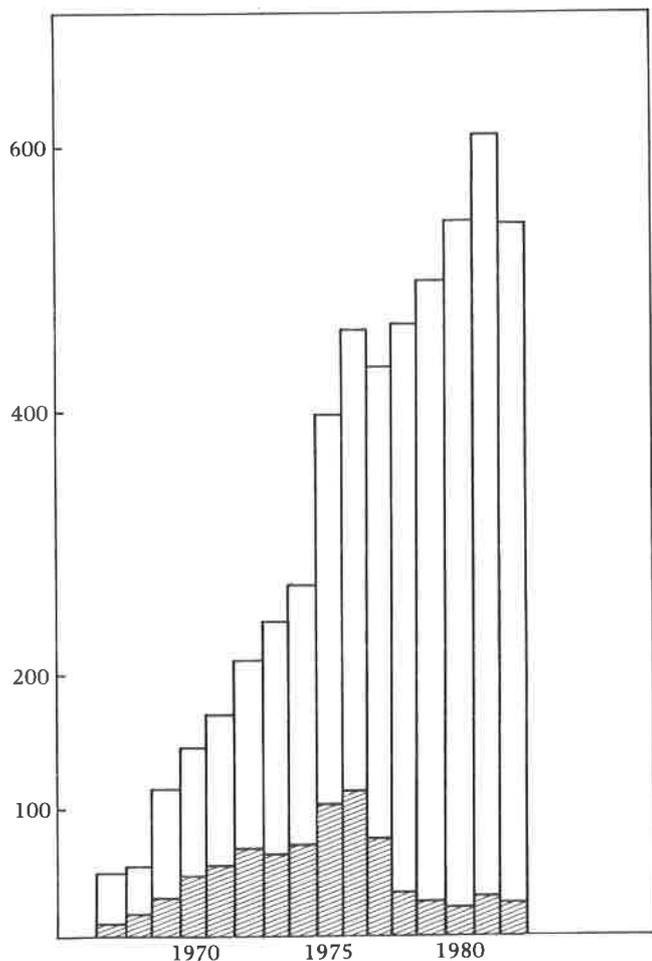


Figure 1. Évolution du nombre de documents dans la base de données EUCAS concernant les dérivés chlorés des benzodiazépines 1-4 et part des brevets, par année de parution dans les Chemical Abstracts.

- Les références CAS contenant la date de dépôt des brevets, il est possible de comparer la date de dépôt et celle de la prise en compte par CAS : on constate un décalage de plusieurs années (près de cinq

ans) et c'est en 1971 que le nombre de brevets déposés citant les benzodiazépines a été le plus important (110 brevets) (fig. 2).

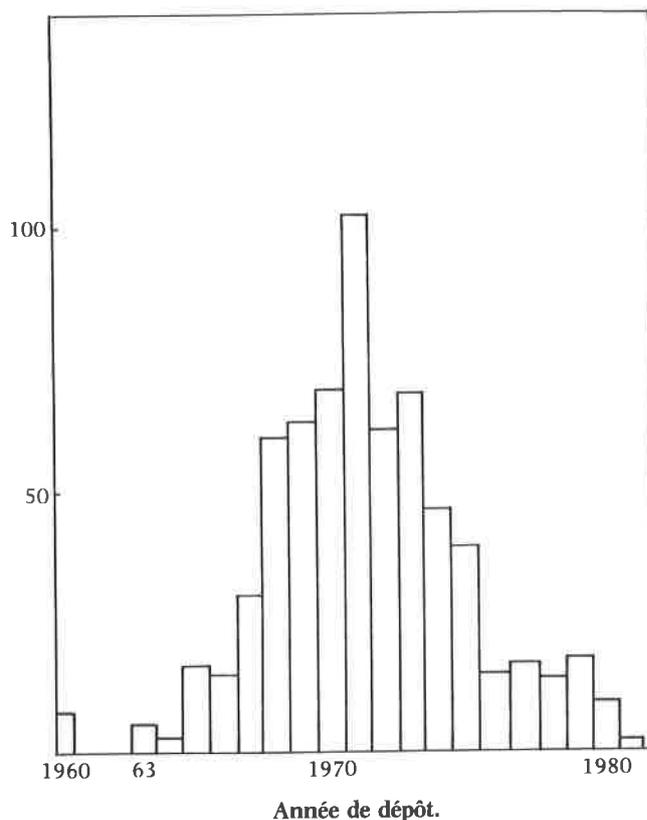


Figure 2. Nombre de références de brevets dans la base EUCAS concernant les dérivés chlorés des benzodiazépines 1-4, par année de dépôt.

Le fait que le nombre de publications portant sur les benzodiazépines continue à augmenter alors que le nombre de brevets déposés chaque année décroît depuis 1971 s'explique car beaucoup d'études sont publiées sur les bilans des activités thérapeutiques, le métabolisme et les effets secondaires de ces composés etc.

L'origine des brevets

Les références bibliographiques donnent tous les éléments concernant l'origine des brevets aussi bien dans le pays que l'organisme détenteur.

1. La répartition par pays

On constate que les brevets portant sur ces benzodiazépines proviennent, dans une forte proportion (les deux-tiers), des États-Unis et du Japon. La Suisse arrive au troisième rang avec 150 brevets déposés (soit 20%). La contribution française représente moins de 3% des brevets déposés. Le tableau 1 donne

Tableau 1. Répartition des brevets par pays et par année de dépôt

	1981	1980	1979	1978	1977	1976	1975	1974	1973	1972	1971	1970	1969	1968	1967	1966	1965	1964	1963	1962	1961	1960
U.S.A . . .	0	4	8	2	6	0	19	14	28	26	46	11	12	22	13	8	12	1	5	0	0	4
Japon . . .	2	2	4	4	4	4	12	16	20	10	18	40	31	37	13	6	0	0	0	0	0	0
Suisse . . .	0	2	4	2	6	8	5	12	6	21	36	14	16	1	3	1	1	0	1	0	0	4
France . . .	0	0	1	1	0	3	2	0	3	1	2	1	0	1	0	4	2	0	0	0	0	0
R.F.A . . .	0	1	1	5	1	0	1	4	11	3	0	3	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0

l'évolution du nombre de brevets entre 1960 et 1981 pour les États-Unis, le Japon, la Suisse, la France et la République Fédérale Allemande. On constate que :

- La période la plus active dans ce domaine, à en juger par le nombre de brevets sur les benzodiazépines, se situe en 1971 pour les États-Unis et la Suisse mais en 1970 pour le Japon;
- Le Japon qui ne dépose son premier brevet qu'en 1966, soit six ans après les États-Unis et la Suisse, en dépose 36 en 1968, puis 40 en 1970, soit davantage que ses concurrents.

Remarque : Dans le cas d'une société multinationale, le pays de dépôt du brevet prioritaire a été choisi comme le pays du déposant.

2. Les sociétés actives dans les recherches sur les benzodiazépines

Une analyse plus détaillée des références des documents « brevets » permet de suivre la répartition des brevets entre les différentes sociétés à l'intérieur de chaque pays. On constate qu'aux États-Unis, au Japon et en Suisse, deux ou trois sociétés détiennent plus de 75 % des brevets déposés. À côté de ces grands centres d'innovation, de nombreuses sociétés ont un ou quelques brevets à leur actif.

a) Aux États-Unis

Depuis 1960, 241 brevets déposés par 23 sociétés aux États-Unis portent sur les benzodiazépines 1-4 (voir tableau 2).

Jusqu'en 1968, Hoffmann La Roche est pratiquement la seule société américaine à déposer des brevets sur les benzodiazépines mais, dès 1969, elle est relayée et même supplantée par la société Upjohn qui en dépose 34 en 1971 et au total 90 entre 1969 et 1975. American Home Products Corp. a pris 14 brevets entre 1963 et 1972. Les autres sociétés actives dans ce domaine sont indiquées dans le tableau 2.

b) En Suisse

Depuis 1960, 143 brevets déposés en Suisse portent sur les

benzodiazépines 1-4. Comme aux États-Unis, la société Hoffmann La Roche est pratiquement la seule à déposer des brevets sur ces composés jusqu'en 1968. À partir de 1969 plusieurs sociétés entrent dans la course : Ciba-Geigy, Sherico Ltd, Compagnia di Ricerca Chimica (CRC) (voir tableau 3).

c) Au Japon

Depuis 1966, 223 brevets ont été déposés au Japon sur les benzodiazépines 1-4. Deux sociétés sont particulièrement actives : Sumitomo Chemical Co. (53 % des brevets) et Takeda Chemical Ind. (24 %). Le tableau 4 donne les contributions des différentes sociétés de l'industrie japonaise.

d) En France

Depuis 1964, une vingtaine de brevets ont été déposés sur cette famille de benzodiazépines par neuf sociétés réparties comme indiqué dans le tableau 5.

e) En République Fédérale Allemande

Depuis 1969, dix sociétés ou organismes en R.F.A. ont déposé au total 34 brevets dans ce domaine. Le tableau 6 donne les contributions de chacune d'elles.

3. Les tendances actuelles

Le fichier des structures chimiques constitué par CAS s'enrichit de plus de 350 000 nouveaux composés chaque année. L'interrogation des mises à jour de ce fichier à l'aide du DARC, à partir de la sous-structure correspondant aux dérivés chlorés des benzodiazépines 1-4, permet d'extraire tous les nouveaux composés qui viennent compléter cette famille. Parmi ceux-ci on distingue une sous-famille de benzodiazépines 1-4 qui comporte un cycle supplémentaire résultant d'une cyclisation autour des atomes en position 1 et 2. En fait, des composés présentant un cycle

Tableau 2. Répartition des brevets par sociétés : États-Unis

	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982
1																							
2				1		1		1			1	2	1										
3								1					8										
4																2				1	1		
5													1					2					
6	4			4	1	10	5	10	19	6	2	5	6	10	1	2		3		4	1		
7																					1		
8									1	1											1		
9											1		1										
10																1							
11																				1			
12											1	1							1				
13											1			1									
14							1	1					1										
15																					1		
16														1									
17							1		1														
18							1			1	2												
19																					1		
20												1											
21										4	3	34	8	14	13	14							
22																				1	1		
23						1			1														
24												3		2				1					

1 : Abbot Laboratories.

2 : American Home Products Corp.

3 : Delmar Chemicals Ltd.

4 : Du Pont de Nemours, E.I. and Co.

5 : Harbor General Hospital, U.S.A.

6 : Hoffmann, La Roche, Inc.

7 : Inter X Research Corp.

8 : Lilly, Eli and Co.

9 : Merck and Co. Inc.

10 : Nelson, Research and Development Co.

11 : Pfizer Inc.

12 : Robins, A.H. Co. Inc.

13 : Schering A.G.

14 : Schering Corp.

15 : Sterling Drug, Inc. U.S.A.

16 : Smithlike Corp.

17 : Smith Kline.

18 : Scherico Ltd.

19 : Searl, G.D. and Co.

20 : Syva, Co.

21 : Up John Co.

22 : United States Dept. of Health.

23 : Warner-Lambert Pharmaceutical Co.

24 : Déposants à titre personnel.

Tableau 3. Répartition des brevets par sociétés : Suisse

	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982
1							1			1	1	9	1	1	1	1		3					
2						1					2	10	19	2	4	1	1						
3	4							3	1	15	10	9	1	3	7	2	3	2	2	4	2		
4																		1					
5											1					1							
6				1								8					4						
7																							

1 : C.R.C. Compagnia Di Ricerca Chimica S.A. 4 : Mundipharma A.G. 6 : Scherico Ltd.
 2 : Ciba-Geigy A.G. 5 : Siphar S.A. 7 : Déposants à titre personnel.
 3 : Hoffmann-La Roche F. und Co ; A.G.

Tableau 4. Répartition des brevets par sociétés: Japon

	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982
1										1	2	1											
2													1						1				
3													2										
4																			1				
5																							
6													2	2	2								
7								1															
8													2	1	1								
9																		1					
10																	1			1			
11																		1					
12																					1	2	
13																					1		
14											1										1		
15																							
16																2		1	2				
17							4	12	25	17	30	12	4	3	4	3		1		3			
18							2		10	12	6	2	1	9	8	1	2						
19																							
20										1													
21														1									
22															6	1							
23									2														
24											1												
25												3		1									
26														1	1				1				

1 : Banyu Pharmaceutical Co. Ltd. 10 : Masuko, Tetsujiro. 19 : Tanabe Seiyaku Co, Ltd.
 2 : Chugai Pharmaceutical Co. Ltd. 11 : New Japan Pharmaceutical Co. Ltd. 20 : Toyama Chemical Industry Co, Ltd.
 3 : Fuji Photo Film Co. Ltd; Toyo Brewing Co, Ltd. 12 : Nippon Iyakuhin Kaihatsu Kenkyusho Y.K. 21 : Toyo Jozo Co, Ltd.
 4 : Fuji Chemical Co. Ltd. 13 : Nitto Electric Industrial Co, Ltd. 22 : Teijin, Ltd.
 5 : Fujisewa Pharmaceutical Co. Ltd. 14 : Sakada ; Hideharu. 23 : Veda, Toyozo.
 6 : Japan Chemipha Co. Ltd. 15 : Sankyo Co, Ltd. 24 : Yamanouchi Pharmaceutical.
 7 : Japan Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. 16 : Shionogirand Co, Ltd. 25 : Yoshitomi Pharmaceutical Industries Ltd.
 8 : Kobayashi Pharmaceutical, Co. Ltd. 17 : Sumitomo Chemical Co, Ltd. 26 : Déposants à titre personnel.
 9 : Kyowa Co. Ltd. 18 : Takeda Chemical Industries, Ltd.

Tableau 5. Répartition des brevets par sociétés : France

	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982
1																	2						
2					1												1			1			
3													1	2									
4					1	3																	
5																2							
6						1																	
7								1															
8														1					1				
9											1	2											

1 : Bottu S.A. 5 : Roussel-Uclaf. 8 : Synthelabo S.A.
 2 : C.M. Industries S.A. 6 : Société Anon-Laboratoire Corbière et Pansements. 9 : Déposants à titre personnel.
 3 : Centre Études pour l'Industrie Pharmaceutique. 7 : Société Études Scientifiques et Industrielles de l'Île-de-France. 10 : Déposants à titre personnel.
 4 : Établissements Clin-Byla.

Tableau 6. Répartition des brevets par sociétés : R.F.A.

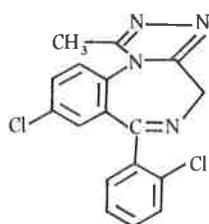
	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982
1										1				2									
2														1									
3										3				1									
4											2												
5													2	3	1			1	4	1	1		
6																			1				
7																1							
8												1		4	2								
9											1			1	1								

1 : Boehringer C.H. Sohn.
 2 : Boehringer Mannheim GmbH.
 3 : Cassela Farbwerke Maikur A.G.

4 : Farbwerke Hoechst A.G.
 5 : Kali-Chemie Pharma GmbH.
 6 : Krewel-Werke GmbH.

7 : Merck Patent GmbH.
 8 : Thomae, Dr Karl GmbH.
 9 : Déposants à titre personnel.

supplémentaire de ce type sont déjà connus et sont à l'origine de nombreux brevets : 119 brevets depuis 1969, dont 70 déposés aux États-Unis, 29 en Suisse et 19 au Japon. En 1971 sur 23 brevets déposés aux États-Unis, 20 provenaient d'Upjohn. En Suisse c'est Ciba-Geigy qui a déposé le plus grand nombre de brevets sur ce type de composés. Au Japon, la première place revient à Takeda Chemical. Certains de ces composés sont même utilisés en pharmacologie, tels que l'Estazolam (Nuctalon), le Triazolam (Halcion), etc.



Triazolam
(Halcion)

Actuellement, parmi les nouvelles structures entrées dans la base EURECAS une proportion importante (le tiers) comporte un cycle, soit triazolique comme dans le cas du Triazolam, soit diazolique. A en juger par le nombre de publications, c'est la société Hoffmann La Roche aux États-Unis qui est la plus active sur ces composés : étude

des activités anticonvulsantes et antiépileptiques, étude de leur métabolisme, etc.

Conclusion

Cette étude a eu pour objectif de donner, sous une forme concise, l'historique des travaux publiés sur les benzodiazépines 1-4 et de montrer l'avantage de l'approche « structurale ». Cette analyse globale peut paraître très approximative aux spécialistes de ce domaine de recherche. Elle permet cependant de mettre en évidence les principaux acteurs dans le développement des recherches et les stratégies des différents pays et des différentes sociétés lancés dans cette compétition.

Bibliographie

- (1) R. Attias : « DARC Substructure Search System : A new approach to Chemical Information ». *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1983, 23, 102.
- (2) A. Déroutède, C. Dutheil, M. C. Jérôme : *L'actualité chimique*, octobre 1982, p. 33.
- (3) L. J. Sternbach : *Actualités de Chimie Thérapeutique*, 8^e série 1981, p. 29.
- (4) J. C. Gagnault, L. Nedelec : *L'actualité chimique*, janvier 1983, p. 17.

Les 7^e Journées scientifiques de Rhône-Poulenc

Le Prix Rhône-Poulenc de l'innovation

Les 7^e Journées scientifiques Rhône-Poulenc se sont tenues, à Lyon, les 25 et 26 juin dernier. Comme d'habitude, cette manifestation rassemble un certain nombre de communications des chercheurs du Groupe dont on trouvera plus loin un bref résumé.

Cette manifestation a été également l'occasion pour M. Le Floch-Prigent, Président Directeur Général du Groupe, de remettre le Prix Rhône-Poulenc de l'innovation, nouvellement créé.

Ce prix, d'une valeur de 50 000 F, est attribué à un chercheur du Groupe pour l'ensemble de ses travaux, par un jury de 12 personnalités appartenant elles-mêmes au Groupe Rhône-Poulenc.

Le premier lauréat en a été M. Gérard Soula, Docteur-ingénieur de l'Institut de Pétrochimie et Synthèse Organique de Marseille. M. Soula est Chef du Service « Silicones » au Centre de Recherches de Saint-Fons depuis 1981 et son travail a porté sur la mise au point de nouveaux catalyseurs de transfert de phase TDA 1.

Les exposés techniques de ces Journées reflètent naturellement dans une large mesure les grands axes de recherches correspondant aux lignes de produits stratégiques du Groupe; d'autres sont l'occasion d'une mise au point de caractère scientifique plus général, susceptible d'intéresser l'ensemble de la communauté des chercheurs du Groupe.

Dans le cadre de l'ensemble de ces recherches sur la chimie du C₁, un exposé de M. Jenck a fait le point des développements apportés récemment chez R-P à l'emploi du rhodium en synthèse oxo. On sait que cette réaction, connue dès avant la guerre, est fort importante puisqu'elle est essentiellement à la base de la production des alcools qui, sous forme d'esters, sont employés pour la plastification du PVC. C'est ainsi que, actuellement, plus de 4 millions de tonnes d'aldéhydes sont produites chaque année par réaction entre diverses oléfines et le gaz de synthèse H₂ + CO. Parmi les variantes, opérant toutes avec un catalyseur à base de métal de transition en phase liquide homogène, les procédés au rhodium supplantent ceux plus anciens au cobalt, pour leurs coûts énergétiques et de consommation unitaire réduits. Comme dans tous les procédés en catalyse homogène, le recyclage du catalyseur est le facteur critique.

Rhône-Poulenc a mis au point un nouveau type de catalyse, développé ensuite en association avec Ruhrchemie pour son application à l'hydroformylation, qui permet de résoudre les principales limitations de la catalyse homogène.

Des ligands phosphorés très hydrophiles, dont le prototype est la triphénylphosphine trisulfonée P(C₆H₄SO₃Na)₃, soluble à plus de 1 000 g par litre d'eau, sont capables de complexer et stabiliser des métaux de transition à bas degré d'oxydation dans l'eau; de telles

solutions aqueuses [contenant par exemple du Rh(I)] sont catalytiquement actives (par exemple en hydroformylation). L'intérêt majeur de cette technique est que les produits organiques forment une couche surnageante exempte de catalyseur, celui-ci étant totalement maintenu en phase aqueuse décantée, directement recyclable à la réaction. La rapidité de la décantation est telle que le catalyseur est utilisable en procédé continu à « lit fixe liquide », caractérisé par une récupération performante de la chaleur exothermique. Les solutions de Rh(I) sont, en outre, très actives et sélectives pour la conversion de propène en *n*-butanal (≥ 92 % de sélectivité; productivité atteignant 200 g par heure et par litre de catalyseur, à 30 atm et 120 °C). Ruhrchemie convertit à cette nouvelle technologie une partie de sa capacité de production à Oberhausen (RFA).

MM. Taddei, Boucher et Velleret (ORF) ont traité des développements récents dans le domaine de l'analyse structurale. Les techniques d'analyses spectrales (infra-rouge, résonance magnétique nucléaire et spectrométrie de masse) apparues depuis une trentaine d'années ont supplanté les méthodes d'analyses chimiques. Récemment, d'importants développements sont intervenus. L'application de la transformée de Fourier et l'utilisation de calculateurs ont révolutionné l'IR et la RMN. Pour l'IR le gain en sensibilité et en vitesse d'acquisition permettent le couplage de cette technique avec la chromatographie gazeuse.

En RMN haut champ, la méthode de rotation à l'angle magique autorise l'examen des solides et la RMN à deux dimensions l'étude des molécules complexes.

Le mode d'ionisation FAB permet d'examiner, en spectrométrie de masse, des molécules non volatiles du type céphalosporines, vitamines, acides aminés. La technique MS/MS est fort utile pour la détection de composés dans des mélanges complexes.

A titre d'illustration des nouvelles possibilités ainsi offertes, M. Vuilhorgne a traité de l'identification d'impureté de la spiramycine par R.M.N. 2-D.

L'élaboration de substances actives par biotechnologie (culture bactérienne) se heurte trop souvent au problème de l'apparition dans le milieu d'impuretés qui sont, la plupart du temps, les métabolites secondaires de l'antibiotique ou de la vitamine recherchés.

Ces produits sont d'autant plus indésirables :

- qu'ils peuvent représenter jusqu'à 20 % du rendement global de la fermentation;
- qu'ils sont chimiquement si proches du composé principal qu'il serait long et coûteux de tenter de séparer les différents constituants;
- qu'ils peuvent induire des risques toxicologiques non négligeables.

La connaissance de la structure de ces impuretés est primordiale :

- elle permettra aux biochimistes d'en comprendre leur origine (dégradation chimique ou enzymatique) et partant d'en minimiser la production en modifiant le milieu de culture ou en éliminant la souche mise en cause (sélection génétique);
- elle permettra aux chimistes d'en préparer des quantités suffisantes; on pourra ainsi en tester les propriétés biologiques.

Jusqu'à ces derniers mois l'analyste était confronté aux difficultés suivantes :

- faibles quantités du produit isolé (quelques mg);
- pureté de celui-ci (stabilité souvent douteuse);
- moyens inadaptés à l'analyse de structures complexes (PM \geq 1 000).

De nouvelles méthodes sont heureusement apparues et permettent, pour un investissement moyen (quelques centaines de KF), d'améliorer les techniques préexistantes, c'est le cas de la RMN à plusieurs dimensions et des techniques d'ionisation douce comme la FAB (spectrométrie de masse).

L'exposé a montré une application de ces progrès récents à la détermination structurale d'une curiosité chimique : l'impureté 23 de la spiramycine.

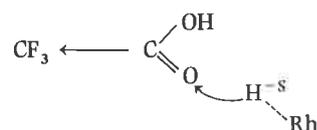
L'importance du domaine agrochimique pour Rhône-Poulenc allait naturellement être illustré au cours de ces Journées par deux exposés concernant la chimie du fluor.

Dans le cadre des intermédiaires fluorés que développe le groupe, la Division « Spécialités chimiques » a mis au point un procédé intégré de préparation d'acide trifluoroacétique et de trifluoroéthanol, à partir d'une matière première banalisée : le perchloéthylène.

Il a été montré comment, à partir d'une étude de marché, des disponibilités de matières premières et des compétences diverses des procédés (photo-oxydation, fluoration, hydrogénation), une équipe de Recherche et Développement a mené à bien jusqu'à l'industrialisation les 2 intermédiaires fluorés aliphatiques fonctionnels CF_3COOH et $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

En 1981, RP/SC décide de se mettre sur le marché de l'acide trifluoroacétique et du trifluoroéthanol. Une publication de M. Novotny [J. Org. Chem., 1979, 44 (18), 3268] décrit l'hydrogénation de l'acide en alcool à basse pression vers 100 °C

sur un catalyseur Rh ou Ir/C. C'est le seul cas connu d'hydrogénation d'acide dans des conditions douces et cette réactivité est à mettre au compte de l'effet électroattracteur du groupement CF_3 :



L'étude de base menée, en 1981, a permis de déposer 2 brevets qui ont donné à R-P la liberté d'exploiter.

L'étude de faisabilité industrielle effectuée ensuite, en 1983, a permis d'extrapoler directement de réacteur de 300 ml à un réacteur de 7 m³.

45 tonnes de TFE de qualité conforme ont été fabriquées et vendues au premier trimestre 1984.

Cet exposé de MM. Cordier et Ramanadin a été suivi de celui de M. Hewett (May and Baker) sur le Diflufenican :

Dans le cadre de la recherche d'un herbicide rémanent et de large spectre pour les céréales d'automne, May and Baker a découvert, en novembre 1979, que les dérivés de la phénoxy nicotinaniline présentaient une activité d'herbicide intéressante. L'étude de la série a montré que des composés chlorés en 3 ou plus précisément perfluorométhylés en 3 sur le reste phénoxy, lui-même combiné avec le noyau aniline fluoré en 4 ou difluoré en 2,4 donnaient une bonne persistance dans le sol, liée à une excellente sélectivité vis-à-vis des céréales. Ces études ont conduit, début 1982, à proposer le Diflufenican qui se présente comme un puissant inhibiteur de la phytoène désaturase bloquant la biosynthèse des caroténoïdes, ce qui conduit à la destruction photochimique de la chlorophylle dans les tissus en développement.

Ultérieurement, on a constaté que le spectre du Diflufenican pouvait être encore étendu par son emploi en combinaison avec l'isoproturon.

La commercialisation de compositions à partir de ces deux matières actives est prévue en Grande-Bretagne dès 1985.

Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

Prix : 120 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (7078-60 U Paris), à l'ordre de la Société Française de Chimie.

Il ne sera pas délivré de facture.

P. Berçot¹
M. Berçot¹

Contrôle des connaissances par objectifs en DEUG B 2^e année

Nous avons été amenés à mettre en œuvre ce mode d'évaluation car, depuis 5 ans, l'enseignement dont nous avons la charge en DEUG B 2^e année, est défini en termes d'objectifs. Il était donc logique de contrôler si les objectifs étaient atteints par les étudiants et de définir un seuil minimal de performance en dessous duquel le contrôle n'était pas valide.

La principale difficulté rencontrée réside dans le transfert de ce mode d'évaluation en termes de notation traditionnelle exigée par l'institution (et par les étudiants...).

Méthodologie

Un des principes de l'évaluation en termes d'objectifs est l'existence d'un seuil minimal de performance à atteindre.

Un essai avait été fait en DEUG B 1^{re} année sur la notion de concentration : les étudiants devaient réussir 8 questions sur 10 pour obtenir une note de 8 à 10/10, un score inférieur à 8 réponses exactes entraînant une note nulle. Ce système avait été bien accepté par les étudiants et s'était traduit par des résultats satisfaisants faisant suite à un effort sérieux.

Cette année (1983-1984), nous avons pris la décision d'appliquer ce mode de contrôle en DEUG B 2^e année, dans l'enseignement de la thermodynamique et de la cinétique, à une promotion de 60 étudiants.

En thermodynamique, nous avons défini 2 objectifs terminaux I et II et 2 groupes d'objectifs intermédiaires; la cinétique ne comporte qu'un objectif terminal III et un seul groupe d'objectifs intermédiaires.

Il y a donc eu 3 groupes d'épreuves concernant respectivement :
Groupe d'épreuves A sur l'objectif I;
Groupe d'épreuves B sur l'objectif II;
Groupe d'épreuves C sur l'objectif III.

Dans chaque cas, une épreuve comporte 8 questions relatives à 8 objectifs intermédiaires et un score minimal de 5 objectifs atteints est nécessaire pour que l'épreuve soit validée. Le seuil de 5 objectifs à atteindre sur 8 proposés (environ 62 %) résulte d'un « compromis » entre les étudiants, qui auraient volontiers admis un taux inférieur, et l'équipe enseignante qui souhaitait « mettre la barre » plus haut (80 %).

L'étudiant n'ayant pas atteint 5 objectifs a la possibilité de se présenter à un second contrôle (A', B', C'), conçu de manière identique au premier, 2 ou 3 semaines plus tard.

Après chaque épreuve, les étudiants peuvent examiner leurs copies corrigées et en discuter avec l'enseignant. Ce dialogue est formatif et semble présenter un grand intérêt pour ceux qui doivent subir la seconde épreuve d'un groupe donné : ils ont la possibilité de porter leurs efforts sur les points faibles.

Dans l'hypothèse où la seconde épreuve n'est pas satisfaisante, le score minimal n'étant pas atteint, l'étudiant a toujours la possibilité de se rattraper à l'examen terminal de la session de juin (ou de septembre).

Les questions posées sont construites en rapport étroit avec les objectifs définis en début d'apprentissage de telle sorte que l'on puisse décider s'il y a maîtrise ou non maîtrise de l'objectif correspondant. En outre, elles ont été testées les années précédentes; aucun problème ne s'est présenté quant à leur compréhension par les étudiants. Ces questions sont du type QROC (question à réponse ouverte et courte) portant soit sur l'établissement d'une relation entre plusieurs grandeurs soit sur la détermination, numérique ou graphique, de la valeur d'une grandeur et sur les conséquences qui en résultent pour le système ou pour son environnement.

Exemple d'objectif et de question correspondante : l'étudiant doit être capable de calculer l'entropie d'un corps pur sous la pression atmosphérique à une température quelconque avec ou sans changement de phase. Calculer la variation d'entropie lors du chauffage de 12,70 g de cuivre de 500 K à 1500 K sous 1 atmosphère.

Données :

$$\begin{aligned} M(\text{Cu}) &= 63,5; T_{\text{fusion}} = 1356\text{K}; \\ \Delta H_{\text{fusion}}^{\circ} &= 13,02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \\ C_p^{\circ}(\text{Cu}, \text{s}) &= 27,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; \\ C_p^{\circ}(\text{Cu}, \text{l}) &= 31,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Trois critiques sont à formuler :

- Il faudrait que les épreuves portent sur la totalité des objectifs définis pour que chacun d'eux fasse l'objet d'un contrôle de maîtrise par l'étudiant. Mais cela allongerait la durée de l'épreuve.
- Il est évident que tous les objectifs n'ont pas le même poids. Par ailleurs, certains d'entre eux doivent absolument être atteints pour « autoriser » l'étudiant à passer dans le degré supérieur (objectifs minimaux) alors que d'autres peuvent ne pas avoir cette particularité (objectifs de perfectionnement). Cette année, nous n'avons pas pris en compte cet aspect de l'évaluation.
- « The last but not the least », la maîtrise des objectifs intermédiaires implique-t-elle celle des objectifs terminaux ? Là réside un problème très important lors de la mise en œuvre de la technique des objectifs pédagogiques dans l'enseignement.

¹ Université de Perpignan, Faculté des Sciences Exactes et Naturelles, avenue de Villeneuve, 66000 Perpignan

Résultats

Les résultats bruts sont résumés dans le tableau ci-dessous :

	Contrôle	Nombre d'étudiants		Taux de réussite
		Présents	ayant atteint au moins 5 objectifs	
Thermodynamique	A	60	13	88 %
	A'	47	40	
	B	54	36	80 %
	B'	18	7	
Cinétique	C	58	46	83 %
	C'	12	2	

La répartition numérique des étudiants en fonction des scores atteints pour le premier contrôle de chaque groupe d'épreuves s'établit ainsi :

Contrôles	Nombre d'objectifs atteints					Nombre total d'étudiants ayant réussi	Taux de réussite
		8	7	6	5		
A	0	1	3	9	13	22 %	
B	1	7	13	15	36	68 %	
C	10	14	16	6	46	79 %	

A la lecture des résultats ci-dessus, il semble que si les étudiants n'avaient peut-être pas bien compris le mécanisme lors du 1^{er} groupe d'épreuves, ils ont, par la suite, su faire les efforts nécessaires pour éviter d'avoir à subir le second contrôle d'un groupe d'épreuves.

On notera également que lors de l'épreuve de cinétique, 10 étudiants sur 58 ont atteint la totalité des objectifs proposés. En juin 1982, 33 étudiants sur 51 (soit 65 %) obtenaient une note

égale ou supérieure à la moyenne (sans toutefois atteindre le maximum des points) pour cette même épreuve de cinétique.

Relation entre le nombre d'objectifs atteints et la notation

Une grosse difficulté, signalée au début, réside dans la traduction des résultats en notation traditionnelle exigée dans le cadre du Jury. L'application d'un premier barème a été mal ressentie au niveau des étudiants. Ceci nous a amenés à rédiger un questionnaire comportant des réponses à des demandes courtes et précises ainsi que des possibilités d'expression libre sur la méthode. Les étudiants y répondaient de façon anonyme.

L'enquête fait apparaître les points suivants :

- les avis sont également partagés entre ce mode d'évaluation et le mode traditionnel,
- cette méthode demande un léger surcroît de travail de la part de l'étudiant,
- les étudiants apprécient la possibilité de subir un second contrôle relatif aux mêmes objectifs, deux à trois semaines après le premier, tout en fournissant un effort pour réussir dès celui-ci,
- les étudiants demandent que le premier contrôle d'un groupe d'épreuves rapporte quelques points de plus que le second.

Cette dernière remarque nous a conduits à proposer et à appliquer le barème d'équivalence suivant pour un même ensemble d'objectifs :

1^{er} contrôle : tous les objectifs atteints : maximum des points attribués;

minimum d'objectifs atteints : note au-dessus de la moyenne (12/20).

2^e contrôle : tous les objectifs atteints : 85 % de la note maximale;

minimum d'objectifs atteints : moitié des points attribués.

Les points sont ensuite équirépartis en fonction du nombre d'objectifs atteints entre le maximum (8 objectifs) et le minimum (5 objectifs). La note zéro est attribuée pour moins de 5 objectifs atteints.

Conclusion

Les performances réalisées par les étudiants indiquent que le « rendement » — au moins à court terme — de l'enseignement par objectifs assorti d'une évaluation étroitement liée à ceux-ci semble supérieur à celui de l'enseignement traditionnel. Ce résultat est obtenu au prix d'un léger supplément de travail de la part de l'étudiant mais également d'une plus grande disponibilité de la part des enseignants qui sont très sollicités, en dehors des heures d'enseignement prévues, lors de la période des contrôles par les étudiants qui se rendent mieux compte de leurs lacunes par rapport aux objectifs à atteindre.

Annexe : liste des objectifs

1. Thermodynamique chimique

Objectifs terminaux

I. L'étudiant sera capable de faire le bilan thermique d'une réaction chimique donnée, dans des conditions déterminées, en utilisant les tables ou banques de données.

II. L'étudiant sera capable de prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique, dans des conditions déterminées, en calculant l'enthalpie libre à partir des tables ou banques de données.

Objectifs intermédiaires relatifs à :

• Objectif terminal I, l'étudiant sera capable :

1.1. d'énumérer les définitions relatives à l'état du système et à ses transformations :

1.2. d'énumérer les définitions relatives à l'énergie thermique;

1.3. de différencier un échange exothermique d'un échange endothermique;

1.4. de calculer à l'aide de données calorimétriques une quantité de chaleur et d'exprimer celle-ci dans les unités pratiques et légales;

1.5. d'évaluer le travail mis en jeu au cours d'une transformation isotherme et réversible d'un gaz parfait;

1.6. d'établir la relation entre :

a) la chaleur de réaction à volume constant et la variation d'énergie interne (ΔU);

b) la chaleur de réaction à pression constante et la variation d'enthalpie (ΔH);

1.7. d'appliquer les propriétés d'une fonction d'état au calcul de ΔH et ΔU pour une réaction chimique donnée;

1.8. d'énoncer les notions de chaleur de formation et d'états standards;

1.9. de calculer les ΔH et ΔU d'une réaction chimique donnée à partir des

enthalpies et des énergies internes de formation dont les valeurs sont données dans les tables de valeurs numériques;
 I.10. de calculer les enthalpies de réaction à partir des énergies de liaisons également données dans les tables de valeurs numériques;
 I.11. de calculer la variation d'enthalpie, en fonction de la température, à partir de la connaissance des chaleurs spécifiques;

• Objectif terminal II, l'étudiant sera capable :

- II.1. de distinguer une réaction spontanée d'une réaction non spontanée;
- II.2. de relier le travail utilisable produit par une réaction à l'enthalpie libre de la réaction;
- II.3. de relier la spontanéité d'une réaction au signe de la variation de l'enthalpie libre;
- II.4. d'appliquer les propriétés d'une fonction d'état au calcul de ΔG pour une réaction donnée;
- II.5. de calculer le ΔG d'une réaction à partir des enthalpies libres de formation des produits et des réactants;
- II.6. d'énoncer le 3^e principe de la thermodynamique;
- II.7. de calculer l'entropie d'un corps pur à une température quelconque avec ou sans changement de phase;
- II.8. de faire la différence entre l'entropie d'une substance et l'entropie de formation de la même substance;
- II.9. de calculer l'entropie d'une réaction connaissant les entropies absolues ou les entropies de formation des produits et des réactants;
- II.10. de calculer l'enthalpie libre d'une réaction à partir des enthalpies et entropies dont les valeurs sont tabulées;
- II.11. d'exprimer, pour un gaz parfait, la variation de G avec la pression;
- II.12. d'exprimer, pour un gaz parfait, le potentiel chimique en fonction de la pression;
- II.13. d'exprimer, pour un système ouvert, la variation de G avec la composition du système;
- II.14. d'exprimer la constante d'équilibre en fonction de l'enthalpie libre;
- II.15. de prévoir le sens de l'évolution d'un système en fonction des potentiels chimiques des constituants du système.

2. Cinétique chimique

Objectif terminal

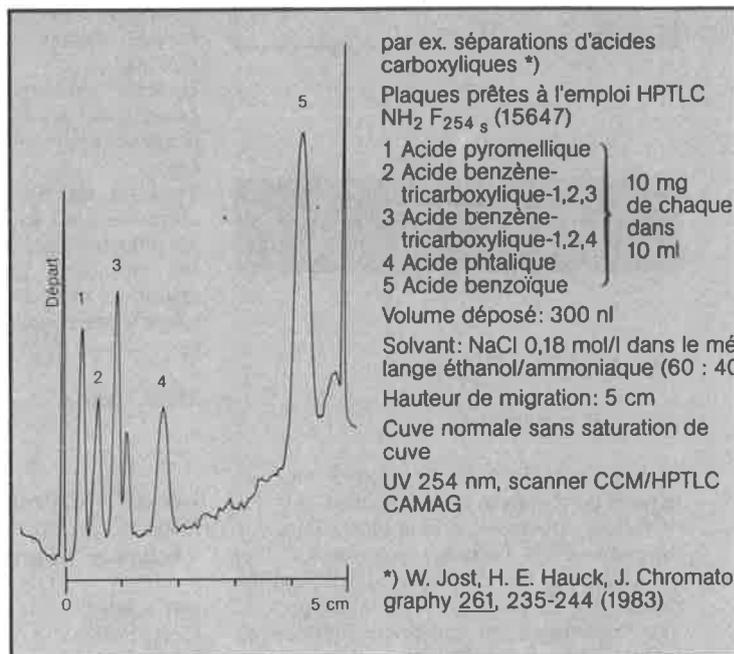
À la fin de cet enseignement, l'étudiant sera capable : de déterminer l'ordre global d'une réaction à partir de données expérimentales fournies sous forme de tableau de mesures ou d'une courbe; de calculer la constante de vitesse d'une réaction; de calculer l'énergie d'activation d'une réaction et de prévoir l'influence d'un catalyseur sur la vitesse de la réaction.

Objectifs intermédiaires, l'étudiant sera capable :

1. d'exprimer la vitesse d'une réaction donnée en terme de variation du nombre de moles ou de la concentration molaire d'un réactant (ou d'un produit) en fonction du temps;
2. de calculer la vitesse moyenne dans un intervalle de temps donné, connaissant les nombres de moles ou les concentrations molaires d'un réactant (ou d'un produit) aux limites de l'intervalle de temps;
3. de calculer des vitesses instantanées à partir d'un graphe représentant les concentrations d'un réactant (ou d'un produit) en fonction du temps;
4. de déterminer l'ordre d'une réaction :
- a) à partir des unités dans lesquelles est exprimée la constante de vitesse k ;
- b) à partir de l'influence des concentrations initiales des réactants sur la vitesse initiale;
5. de donner la définition du terme : temps de demi-réaction et d'établir la relation existant entre ce temps et la constante de vitesse;
6. de déterminer l'ordre d'une réaction à partir de l'influence des concentrations initiales sur le temps de demi-réaction;
7. de calculer la constante de vitesse d'une réaction connaissant le temps de demi-réaction (et inversement);
8. connaissant la loi de vitesse, calculer l'une des trois grandeurs : vitesse, constante de vitesse, concentration d'un réactif les deux autres valeurs étant données;
9. connaissant la loi de vitesse, de déterminer :
 - a) la concentration d'un réactif ou d'un produit à un instant donné,
 - b) le temps nécessaire pour qu'une fraction donnée d'un réactif ait réagi et le temps nécessaire pour qu'une quantité donnée de réactif, ou produit, soit atteinte.
10. d'utiliser la méthode de Van't Hoff pour déterminer, graphiquement, l'ordre et la constante de vitesse d'une réaction;
11. d'expliquer le concept d'énergie d'activation et de préciser la relation qui existe entre constante de vitesse et température;
12. de calculer l'énergie d'activation d'une réaction connaissant les constantes de vitesse à différentes températures (et inversement);
13. de choisir, parmi plusieurs mécanismes réactionnels proposés, celui qui est en accord, ou compatible, avec une loi de vitesse déterminée expérimentalement;
14. de décrire l'effet d'un catalyseur sur la vitesse de réaction.

Plaques prêtes à l'emploi HPTLC NH₂ F_{254 S}

Une couche moyennement polaire avec des propriétés d'échangeurs d'ions faiblement basiques



Les plaques prêtes à l'emploi conviennent particulièrement pour la séparation des substances suivantes:

acides carboxyliques
acides sulfoniques

nucléotides
phénols
purines
pyrimidines

Veuillez demander notre brochure

Réactifs

MERCK

Laboratoires Merck-Clévenot, Dépt. Réactifs
 B. P. 8, 94130 Nogent-sur-Marne, Tél. (01) 876.11.50

Note importante

Nous avons le plaisir d'informer nos abonnés qu'après accord avec la librairie Technisciences, qui réalise cette rubrique, ils bénéficieront de conditions particulières pour leurs achats. N'omettez donc pas de mentionner votre qualité d'abonné.

Technisciences, 103, rue Lafayette, 75010 Paris. Tél. : 878.24.39 et 285.50.44.

Pour le Benelux, s'adresser à S.T.B.C., 12, rue de Neufchâtel, 1060 Bruxelles, Belgique. Tél. : (02) 537.94.74 et 93.90.

Analyse.
Chimie analytique

The Analysis of Plastics

par T. R. Crompton

Le but de ce livre est de couvrir tous les aspects de l'analyse des plastiques, par des méthodes physiques et chimiques. Basé sur l'expérience de l'auteur, auparavant chef du Département d'analyse d'une grande compagnie de production de plastiques, le livre constitue aussi une revue complète de la littérature sur ce sujet.

Table des matières

Polyéthylène et copolymères. Polypropylène. Polyalcènes et copolymères. Polystyrène, poly- α -méthylstyrène et copolymères. Chlorure de polyvinyle, chlorure de polyvinylidène, autres polymères contenant du chlore et copolymères. Polyméthylméthacrylates, polyacrylates, polyméthacrylates et copolymères. Polybutadiènes. Polyesters et polyéthers. Alcool polyvinylique, acétate de polyvinyle et copolymères. Nylons, caprolactames. Polyacrylonitriles, polyacrylamides. Polyuréthanes.

1984, 400 p.

Biochimie. Biologie

Enzyme Chemistry
Impact and Applications

par C. J. Suckling

La chimie enzymatique représente un lien essentiel entre la chimie et les sciences de la vie et ce livre devrait souligner son rôle central dans la science moderne. La chimie des enzymes a été étudiée depuis près de 100 ans, mais, c'est seulement dans les vingt dernières années que son importance pratique a été pleinement reconnue par les chimistes. Le but de cet ouvrage est d'apporter à l'étudiant et au scientifique expérimenté des éclaircissements sur la nature de la catalyse enzymatique, son application à la synthèse par l'utilisation de nouveaux catalyseurs ou des enzymes eux-mêmes, son application à la conception de médicaments.

Le livre consiste en une série d'articles concernant des domaines où la chimie des enzymes apporte une contribution importante.

Tous les articles ont été écrits pour des chimistes mais ils pourront intéresser aussi les pharmaciens, les biochimistes ainsi que les chimistes industriels. Cet ouvrage réunit, en un seul volume, une information jusqu'à présent disséminée dans la littérature.

1984, 300 p.

Genetic Engineering and New Pollution
Control Technologies

« Pollution Technology Review n° 106 »

par James B. Johnston et Susan G. Robinson

Ce livre donne les bases de l'utilisation de la technologie génétique pour le développement de nouveaux contrôles de pollution dans le domaine du traitement des déchets; il décrit l'état actuel du problème et conseille une approche future de la recherche. L'ouvrage est basé sur les discussions de groupes d'experts concernant les problèmes de pollution, les manipulations génétiques et les limites naturelles à la biodégradation. Les progrès récents en manipulations génétiques permettent la conception de nouveaux organismes ayant des capacités de dégradation déterminées; cependant des problèmes se posent lors de la mise en contact de ces

organismes avec l'environnement pollué. Comment libérer les micro-organismes « manipulés » dans l'environnement en toute sécurité est une question fondamentale et l'on suggère ici une ligne d'action des services publics. Cette étude apporte une information de base aux scientifiques, ingénieurs, gestionnaires de la recherche sur l'évaluation des nouvelles méthodes permettant d'améliorer le traitement biologique des déchets. Elle est conçue pour promouvoir une approche interdisciplinaire d'une nouvelle technologie génétique pleine de promesses.

Table des matières

Introduction. Problèmes de pollution relevant potentiellement du génie génétique. Méthodes de manipulations génétiques. Limites à la biodégradation. Libération dans l'environnement de micro-organismes manipulés génétiquement. Conclusions et recommandations sur le développement de nouveaux agents biologiques de contrôle de la pollution.

1984, 131 p.

Natural Products Chemistry. (Volume 3)

par Koji Nakanishi, Shigeo Nozoe et Shinsako Natori

Comme les précédents volumes de cette série, cet ouvrage présente une revue générale de tous les aspects de la chimie des produits naturels. Citons, en particulier, les techniques de RMN du ^{13}C , toutes les classes de terpénoïdes, les stéroïdes, les acides gras, les hydrates de carbone, les alcaloïdes, d'autres composés aromatiques et azotés non alcaloïdes. Ce livre intéressera les chimistes organiciens, les pharmacologues, les biochimistes et tous ceux qui sont impliqués dans la recherche en chimie des produits naturels.

1984, 584 p.

Chimie de l'état solide

Carbon Fibers

(International Fiber Science and Technology Series, volume 3)

par Jean-Baptiste Donnet et Roop Chand Bansal

Cet ouvrage permet aux scientifiques et aux ingénieurs d'utiliser, au mieux, les

propriétés exceptionnelles des fibres de carbone et de promouvoir le développement de nouvelles applications. Il apporte des informations sur la préparation, la structure, les propriétés physiques, mécaniques, chimiques et de surface de ces produits ainsi que sur leurs applications; il donne également de nombreuses références.

Table des matières

Préparation des fibres de carbone. Précurseurs des fibres de carbone. Préparation à partir de polyacrylonitrile. Préparation à partir de rayonne. Préparation à partir de poix. Préparation à partir de précurseurs phénoliques.

Structure des fibres de carbone. Techniques d'études structurales. Paramètres structuraux. Modèles structuraux. Hétérogénéité de microstructure.

Propriétés de surface des fibres de carbone. Structure poreuse et aire de surface des fibres de carbone. Traitement de surface des fibres de carbone. Influence des traitements oxydants sur les propriétés du composite. Traitements de surface non oxydants.

Groupe fonctionnel de surface sur les fibres de carbone. Caractéristiques d'adsorption des fibres de carbone. Caractéristiques de mouillage des fibres de carbone. Intercalation des fibres de carbone.

Propriétés mécaniques et autres propriétés physiques. Module de Young. Module de torsion. Résistance des fibres de carbone. Défauts dans les fibres de carbone. Comportement inélastique. Résistance à la compression. Résistance au cisaillement par torsion. Densité. Propriétés électroniques. Susceptibilité diamagnétique. Magnéto-résistance. Propriétés thermophysiques.

Applications des fibres de carbone. Types de composites. Applications. Fibres de carbone activées. Conclusion.

1984, 296 p.

Dictionary of Microelectronics English-German and German-English

par W. Bindmann

Ce nouveau dictionnaire contient 22 000 termes utilisés en anglais et en allemand pour le matériel et les logiciels en microélectronique. Il comprend aussi la terminologie des systèmes actifs et passifs et les fonctions des logiciels et des composants miniaturisés, indiquant les éléments et les unités périphériques. Il couvre donc un domaine très large incluant les secteurs suivants : physique des solides et technologie de l'état solide; microlithographie; systèmes microélectroniques; technologie des circuits intégrés; circuits de micro-ordinateurs; systèmes périphériques; logiciels et microprogrammation.

Ce dictionnaire est destiné aux scientifiques, ingénieurs et spécialistes qui ont à utiliser un nombre toujours plus grand d'articles étrangers; il sera également utile aux traducteurs qui n'y trouveront pas

uniquement des termes techniques mais aussi des explications permettant une meilleure compréhension.

1984, 480 p.

Powder Surface Area and Porosity

par S. Lowell et J. E. Shields

Les matériaux en poudres jouent un rôle majeur dans un grand nombre d'industries : chimiques, alimentaires, pharmaceutiques, minérales... La taille des particules, leur densité et leur capacité d'adsorption sont des facteurs essentiels dans la conception du processus, le choix des équipements et autres problèmes. Ce livre apporte une introduction aux bases théoriques des mesures d'aires de surface, de porosité et de densité; il explique ensuite et compare les méthodes utilisées pour ces mesures.

Table des matières

Absorption des gaz; isothermes d'adsorption; théories BET et de Langmuir; méthode BET du point unique; méthodes de mesure des aires de surface; analyse de pores par adsorption; microporosité; théorie du mouillage et de la capillarité pour la porosimétrie au mercure; interprétation des données de porosimétrie au mercure; hystérésis, piégeage et angle de contact; mesures d'adsorption préliminaires; mesures volumétriques sous vide; méthodes dynamiques; autres méthodes de flux; méthode gravimétrique; comparaison des méthodes expérimentales d'adsorption; chimisorption; porosimétrie au mercure; mesures de densité; références; index.

1984, 230 p.

Chimie organique

Ozone and its Reactions with Organic Compounds

par S. D. Razumovskii et G. E. Zaikov

Ce livre décrit les propriétés de l'un des oxydants les plus puissants, l'ozone, et ses réactions avec les composés organiques. Il décrit aussi les méthodes d'étude des réactions qui font intervenir l'ozone, présente les techniques analytiques et comprend des données sur l'action physiologique de l'ozone. Une grande partie des données cinétiques rassemblées dans cet ouvrage sont issues des travaux de l'auteur et sont publiées ici pour la première fois. De nouvelles méthodes de mesures cinétiques sont présentées et les mécanismes de réactions sont analysés à partir de ces données. L'ozone réagit facilement avec de

nombreux composés minéraux et organiques. Ceci ouvre un large domaine d'applications depuis la synthèse de molécules biologiquement actives jusqu'à des composés oxygénés utilisables pour la stérilisation de l'eau et la conservation de produits agricoles. Ce livre devrait donc intéresser un large public.

Table des matières

Propriétés physico-chimiques de l'ozone; méthodes de synthèse et analyse. Méthodes expérimentales d'étude cinétique des réactions de l'ozone. Étude du mécanisme et des cinétiques de réaction de l'ozone avec les composés insaturés. Propriétés physico-chimiques des produits de réaction de l'ozone avec les doubles liaisons carbone-carbone. Cinétique et mécanismes de réaction de l'ozone avec les composés aromatiques. Cinétique et mécanismes de réaction de l'ozone avec les hydrocarbures saturés. Cinétique et mécanismes de réaction de l'ozone avec les phénols. Effets de l'ozone sur les polymères. Cinétique et mécanismes de réaction de l'ozone avec les composés contenant des hétéroatomes. Index.

1984, 480 p.

Electron Deficient Aromatic and Heteroaromatic Base Interactions

The Chemistry of Anionic Sigma complexes

par E. Buncl

Les complexes sigma anioniques sont formellement similaires aux complexes activés de haute énergie à l'état de transition dans les substitutions nucléophiles aromatiques. Ils peuvent être isolés dans de nombreux cas et leur structure, leur réactivité et leurs propriétés ont pu être étudiées en détail. Ce livre fournit un résumé complet de tous les aspects de la formation d'adduct covalent entre des composés aromatiques et hétéroaromatiques déficitaires en électrons et diverses bases, organiques et minérales. Les mécanismes de formation, la structure, la stabilité, les propriétés spectrales et les réactions chimiques sont étudiés en détail; de plus, on discute le rôle que ces adducts jouent dans les processus S_NAr . La relation de la formation d'adduct à d'autres processus apparentés tels que transfert de charge, transfert d'électron et de proton est aussi considérée. Écrit par des spécialistes, le livre fournit ainsi une source de références et une revue critique de tout ce domaine.

Table des matières

Introduction. Études spectroscopiques. Études théoriques. Structure et réactivité. Cinétique et mécanismes de formation de complexes- σ et réactions de décomposition. Rôle des complexes- σ dans les processus S_NAr . Rôle des processus de transfert d'électrons et de transfert de protons. Réactions des complexes- σ anioniques. Index.

1984, 500 p.

Dictionary of Organometallic Compounds

par J. Buckingham

Les composés organométalliques sont des substances chimiques qui contiennent à la fois du carbone et un métal. Leur intérêt principal et leur importance provient des particularités de la liaison des atomes au métal, caractéristiques qui les rend très utiles comme catalyseurs dans un grand nombre de procédés chimiques, biologiques et industriels.

Dans les années récentes, la croissance considérable de ce domaine a conduit à la découverte et à la synthèse d'un très grand nombre de nouveaux produits. Il est par conséquent devenu difficile aux chimistes travaillant dans ce domaine de localiser rapidement les données relatives aux composés organométalliques vraiment importants. Ce dictionnaire a été conçu pour apporter une solution à ce problème. Cet ouvrage, facile à utiliser et remis à jour par des suppléments annuels à partir de l'été 1985, est la première compilation sous forme de dictionnaire en chimie organométallique; il est présenté selon les mêmes principes que le « Heilbron's Dictionary of Organic Compounds » (5^e édition).

1984, 3 000 p. en 3 volumes

Heilbron's Dictionary of Organic Compounds. (Second Supplement) 5^e Édition

par J. Buckingham

La cinquième édition de « Heilbron's Dictionary of Organic Compounds » est conçue comme un système d'information continuellement remis à jour sur toutes les substances chimiques organiques les plus importantes. Chaque année, un supplément annuel à l'ouvrage principal est publié; il permet une complète réactualisation de la publication.

Le second supplément comprendra environ 3 000 entrées recouvrant de nouveaux composés et de nouvelles données sur les composés existant déjà dans la cinquième édition, à partir de la littérature jusqu'au milieu de 1983. Les index du second supplément et des suivants seront cumulatifs, permettant ainsi l'accès aux entrées de tous les suppléments à partir du dernier.

1984, 700 p.

Industrie

Electromagnetic Radiation Properties of Foods and Agricultural Products

par Nuri N. Mohsenin

Dans ce livre, l'auteur examine les effets des diverses régions du spectre des radiations

électromagnétiques sur les aliments et les produits agricoles. Le spectre de ces radiations va des particules de haute énergie: bêta, neutrons, rayons gamma, rayons X aux rayonnements de plus basse énergie: visible, proche infrarouge, infrarouge, micro-ondes, ondes radio et courants électriques. L'auteur applique ces phénomènes électromagnétiques aux produits alimentaires tels que fruits, légumes, graines, produits laitiers, viandes et aliments traités.

Table des matières

Principes de base des radiations électromagnétiques. Instruments de mesure des propriétés optiques. Applications des radiations du spectre visible. La couleur et sa mesure. Triage par couleur et apparence. Applications des radiations infrarouges et du proche infrarouge. Applications des radiations de haute énergie. Concepts de micro-ondes, ondes radio et courants électriques. Mesure des propriétés électriques des aliments et des produits agricoles. Applications des propriétés électriques. Appendice. Index. Référence.

1984, 560 p.

Handbook of Chemical Industry Labeling

par Charles J. O'Connor et Sidney I. Lirtzman

Ce manuel présente pour la première fois, en un seul volume, un bref exposé de l'étiquetage dans l'industrie chimique. La nécessité d'un étiquetage informatif sur le lieu de travail et dans les opérations de transport, de distribution et d'élimination a été formellement reconnu aux divers niveaux des services publics; il y a de plus une demande croissante d'information de la part des organisations de consommateurs et de communication des risques de la part des syndicats.

Table des matières

I. Information par l'étiquette.

Étiquettes, perception et psychométrie. Sources d'information et systèmes d'étiquetage. Étiquettes et placards pour le transport: technologie.

II. Science et étiquettes.

Évaluation des risques et classification pour l'étiquetage. Étiquettes et médecine. Toxicité aiguë. Toxicité chronique.

III. Responsabilité, régulations et étiquettes.

Responsabilité et étiquettes. Brevets, secrets commerciaux et marques déposées. Étiquetage des pesticides selon l'acte fédéral des insecticides fongicides et rodenticides. Étiquetage selon l'acte de contrôle des substances toxiques. Étiquetage selon l'acte de conservation des ressources et de récupération. Conditions d'étiquetage requises par la Commission des consommateurs. Étiquetage dans le transport. Sécurité professionnelle et administration de la santé: étiquetage sur le lieu de travail.

IV. Normes et pratique dans l'industrie. Institut national américain des normes: guide pour l'étiquetage préventif des produits chimiques dangereux. Autres normes reconnues pour l'étiquetage. Données sur la sécurité des produits.

1984, 487 p.

Handbook of U.S. Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics (2^e Édition)

par D. M. Marmion

Ce volume décrit les colorants additifs: histoire, fabrication, spécifications, propriétés et utilisation. Il discute aussi des méthodes de leur analyse, tels quels ou en mélange avec d'autres additifs. Les révisions de la nouvelle édition reflètent essentiellement les changements de la loi américaine et de la technologie analytique.

Table des matières

Histoire, description et utilisations. Colorants utilisés aujourd'hui; domaines d'utilisation; réglementations des utilisations; couleurs certifiées; colorants exempts de certification; spécifications des colorants; fournisseurs domestiques d'additifs colorants; glossaire.

Analyse des colorants. Identification; détermination de force; matières insolubles; contenu en sels minéraux; métaux; impuretés organiques; intermédiaires non combinés et autres impuretés de faible poids moléculaire; homologues, isomères et autres colorants apparentés.

Séparation des mélanges et analyse des produits commerciaux.

Lecteurs: fabricants de colorants; équipes de recherche et développement dans le domaine des colorants; personnel des laboratoires de toxicologie; instituts gouvernementaux; enseignants et étudiants en toxicologie.

1984, 400 p.

Fiber Technology (from Film to Fiber) (International Fiber Science and Technology Series, volume 4)

par Hans A. Krässig, Jürgen Lenz et Herman F. Mark

Des études de technologies de traitement aux brefs rapports sur les utilisations, cet ouvrage apporte l'information nécessaire pour une exploitation efficace de ces fibres synthétiques. Il examine les corrélations entre les paramètres des processus, leurs performances et les propriétés du produit; il discute les bases physico-chimiques afin de mieux expliquer les méthodes de traitement; par l'évaluation des systèmes existants, il permet de mieux sélectionner les processus et l'équipement; une liste de référence fournit aux chercheurs une actualisation de leurs connaissances; enfin,

il explore le développement de nouvelles applications de la technologie « de-la-feuille-à-la-fibre ».

Table des matières

Introduction. Processus de fabrication des feuilles, des rubans de feuille et des fibres fibrillées. Fil de ruban et traitement de la fibre fibrillée : choix et caractéristiques du polymère; extrusion et refroidissement de la feuille. Fibrillation de la feuille en rubans. Le processus d'étirage. Relaxation et durcissement à chaud. Le processus de scission. Fabrication de fibrilles. Importance des additifs polymériques dans la production de fibres fibrillées. Traitements de surface des tissus faits de fils de rubans de polyoléfines.

Machines pour la fabrication de rubans de feuille, de fils de feuille et de fibres. Extrusion des feuilles. Tamis filtrants. Filières formant les feuilles. Solidification des feuilles. Conservation des feuilles. Étirage et solidification à chaud. Méthodes pour couper et trancher. Enroulement. Prospectives d'utilisation des produits. Propriétés des rubans de feuilles, des fibrilles et des fibres. Domaines d'applications du ruban de feuille, du fil de feuille et des fibres. Méthodes de production et aspects économiques. Industrie et structure du marché.

1984, 344 p.

Polymères

Ring-opening Polymerization (3 volumes)

par K. J. Ivin et T. Saegusa

L'histoire de la polymérisation par ouverture de cycle de monomères cycliques est courte comparée à celle de la polymérisation des monomères vinyliques ou de la polymérisation par condensation. En effet, ce sujet n'a progressé rapidement que depuis les années cinquante. Cet ouvrage, en trois volumes, fournit une revue générale des polymérisations par ouverture de cycle qui se produisent selon divers mécanismes en fonction de la nature du monomère et du catalyseur et fournissent un grand nombre de produits dont beaucoup ont d'importantes applications industrielles. Ces volumes seront donc d'un grand intérêt pour les chimistes des polymères aussi bien dans le monde industriel que dans l'Université.

Table des matières

Volume I. Thermodynamique générale et aspects mécanistiques de la polymérisation par ouverture de cycle. Polymérisation par rupture d'une liaison σ carbone-carbone. Cyclo-alcènes et bicyclo-alcènes. Éthers cycliques. Anhydrides de sucres et acétals bicycliques apparentés. Composés cycliques contenant deux ou plus d'atomes d'oxygène dans le cycle. Lactones.

Commentaires

A Specialist Periodical Report : Electrochemistry, vol. 9 *

(sous la direction de D. Pletcher)

Le but général des « Specialist Periodical Reports » est de fournir périodiquement une revue détaillée et systématique des progrès dans les domaines majeurs de la recherche chimique. Ce volume-ci, consacré à l'électrochimie, contient six chapitres traitant de sujets dont on peut affirmer qu'ils sont tous de la plus grande actualité en ce qui concerne la recherche électrochimique. Chacun des chapitres veut signaler, en les décrivant d'une manière plus ou moins détaillée, les travaux réalisés dans la période la plus récente et fournir la littérature correspondante.

Le chapitre 1 intéresse surtout l'électrochimie industrielle puisque son sujet est l'« Electrochimie des électrodes poreuses », à écoulement, d'une part, et à gaz (à trois phases), d'autre part. On y trouve la description succincte des travaux sur ce sujet publiés au cours d'une période d'environ quinze années (1968-1983) (329 références citées, 65 pages).

Le chapitre 2 est consacré à un domaine extrêmement vivant actuellement qui est l'« Electrochimie des semiconducteurs ». L'analyse est mieux présentée que dans le chapitre précédent, en séparant les progrès réalisés dans la théorie des jonctions SC/électrolyte sous éclairage, de la compilation des études expérimentales, subdivisée suivant la nature des matériaux (323 références citées, 35 pages, point effectué sur les trois dernières années environ).

La « Spectroélectrochimie » est l'objet du chapitre 3, où sont décrits les travaux récents concernant l'application des diverses techniques spectroscopiques à l'étude *in situ* des propriétés électrochimiques : méthodes optiques par transmission ou réflectance, spectrométries Raman à laser, Mössbauer, RPE, photothermique et photoacoustique (359 références, 60 pages).

Le chapitre 4 traite ensuite l'« Electrochimie des complexes de métaux de transition », en couvrant la période allant de fin 1981 à début 1983, faisant suite au rapport précédent (298 références citées, 60 pages).

La revue sur l'« Electrochimie organique, aspects synthétiques », qui fait l'objet du chapitre 5, couvre de même une courte période en raison de l'abondance des travaux publiés sur ce thème (140 références, 25 pages).

Pour finir, le chapitre 6 est consacré aux détecteurs (« sensors ») et contrôleurs (« monitors ») de gaz basés sur les propriétés électriques et électrochimiques de céramiques : cellules galvaniques à électrolytes solides, d'une part, et dispositifs utilisant les variations de conductivité des matériaux, d'autre part (143 références, 45 pages). Avec non seulement les aspects théoriques mais aussi les exemples d'application de ce chapitre, un certain nombre d'ingénieurs spécialisés en analyse se trouvent spécialement concernés par celui-ci.

L'ouvrage, destiné à être exploité comme outil de documentation par les spécialistes des questions traitées, remplit au total très bien son rôle.

* Royal Society of Chemistry, University Press (Belfast) Ltd (1984).

Volume II. N-carboxyanhydrides. Composés cycliques contenant du soufre dans le cycle. Amines cycliques. Composés cycliques 1,3-oxaza. Lactames et imides cycliques. Composés cycliques contenant du phosphore dans le cycle. Siloxanes cycliques. Volume III. Index.

1984, volume 1 : 521 p.
1984, volume 2 : 612 p.
1984, volume 3 : Index

Structure of Crystalline Polymers

par I. H. Hall

Ce livre ne se contente pas de décrire la structure des polymères cristallins ou les techniques expérimentales utilisées pour leur étude; il discute aussi de la puissance et des limites de ces techniques. Il essaie, en particulier, de répondre à des questions telles que : une expérience citée pour justifier un modèle déterminé permet-elle

réellement une discrimination avec d'autres modèles ? D'autres interprétations peuvent-elles être données à partir d'observations expérimentales ?

A l'échelle du réseau cristallin, on discute des méthodes de calcul par ordinateur permettant de tirer une information des photographies de diffraction aux rayons X sous grand angle et on donne des interprétations des études de diffraction sur les polymères biologiques et synthétiques. On décrit les problèmes liés à l'étude de la morphologie cristalline par diffusion de neutrons, microscopie électronique et par diffusion des rayons X sous angle faible

avec des radiations conventionnelles ou de grandes longueurs d'onde et on tente d'en déduire une détermination de la valeur de preuves de modèles structuraux. Enfin, on considère l'emploi d'un système polymérique particulier en tant qu'outil de recherche. Diverses techniques expérimentales sont utilisées pour estimer la nature et le mécanisme de repliement de la chaîne.

Table des matières

Analyse par ordinateur des schémas de diffraction aux rayons X. Détermination des structures de polyesters aromatiques à partir de leur schéma de diffraction aux rayons X sous grand angle. Microscopie

électronique en transmission des polymères. Diffusion de neutrons par les polymères cristallins : conformations moléculaires et interprétations. Diffusion des rayons X sous angle faible : sa capacité de distinguer entre des modèles morphologiques de polymères cristallins. Diffusion des rayons X de grande longueur d'onde pour l'étude de la morphologie du cristal. Repliement de chaîne dans les polymères cristallins : preuves à partir de la microscopie et de la calorimétrie du polyoxyde d'éthylène. Index.

1984, 316 p.



**Société Suisse
de Chimie**

HELVETICA CHIMICA ACTA

Souscription	Vol. 68, 1985	Frs.s. 495.- + frais de port 25.- Europe Frs.s. 495.- + frais de port 35.- Outre-mer
En stock	Réimpressions	Vols 1-27 (1918-1944) Vol. 28 épuisé
	Vol. originaux	Vols 29-67 (1946-1984)

Veillez demander la liste des prix-courant

Verlag Helvetica Chimica Acta

Boîte postale, CH-4002 Bâle

Inspirez votre recherche avec ces intermédiaires de Du Pont.

DBE Mélange d'Esters Dibasiques



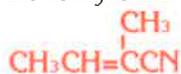
Une gamme d'esters de l'acide dicarboxylique à haut point d'ébullition, utilisé principalement en formulation peinture. Rapport performance-prix très avantageux. Utile, par exemple, pour la production de polyuréthanes, de polyesters, de résines de renforcement du papier contre l'humidité, de plastifiants, de lubrifiants synthétiques, de produits pharmaceutiques, de parfums, d'insecticides et de détergents.

2-Méthyle Glutaronitrile

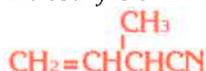


Ce produit peut trouver des applications comme intermédiaire pour la fabrication de diamines, d'esters dibasiques, de dérivés d'acides et de la pyridine, ou comme solvant pour l'extraction d'aromatiques et pour l'élimination de $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$.

2-Méthyle-2-Butènenitrile



2-Méthyle-3-Butènenitrile



A essayer pour l'amélioration des polymères, et pour la production de nouveaux acides, esters, amines et autres dérivés. Peut aussi s'utiliser comme solvant.

2-Pentènenitrile



3-Pentènenitrile



Ces composés peuvent être avantageusement utilisés comme solvants et comme intermédiaires pour polymères, produits agrochimiques et autres dérivés.

Acrylonitrile Polymérisé

Disponible sous forme d'homopolymère et de copolymère méthyle acrylate pouvant être utilisés dans la fabrication de polymères solubles dans l'eau, d'amines et d'esters.

Acides Dodécanedioïques



Matière première attrayante pour les polyesters, les uréthanes, les durcisseurs de poudre de peinture, les lubrifiants synthétiques, les additifs de carburants, les plastifiants et les parfums.

1,5,9-Cyclododécatriène



Ce cyclooléfine est un intermédiaire particulièrement économique et intéressant pour la fabrication de polymères, des inhibiteurs de flamme et de nombreux autres dérivés. Les composés cycloaliphatic dérivés Cyclododécane et Cyclododécaneol sont aussi disponibles.

Amine-BHMT



Composé aminé, à bas coût, pour les additifs d'asphalte, la séparation des minerais par flottaison, les inhibiteurs de corrosion, les durcisseurs de résines époxy.

Nouveaux intermédiaires:

Styrène Sulfonate de Sodium



Ce monomère de vinyle réactif a de multiples possibilités. Son groupe sulfonate fortement anionique peut améliorer la performance des polymères. Ses domaines d'utilisation potentielle comprennent la modification des propriétés de polymères solubles dans l'eau, la fixation des colorants, les agents de floculation, les résines échangeuses d'ions, le latex, la galvanoplastie et les résines de renforcement contre l'humidité.

Triphénylboron



Cet acide de Lewis, monofonctionnel, peut trouver de nombreuses applications notamment comme additif d'essence de moteur, produit pour l'agriculture, inhibiteur de flamme, en biochimie et polymérisation d'oléfines.

Triisopropylborate



Cet ester de l'acide borique est un liquide qui peut être utilisé comme lubrifiant, catalyseur de polymérisation, en biologie et comme additif de polymères.

Du Pont propose une vaste gamme d'intermédiaires. Certains vous offrent des avantages de coût/performance par rapport aux produits chimiques que vous utilisez actuellement. Nous sommes prêts à répondre à vos besoins pour des évaluations, des projets-pilotes et une production à long terme. Demandez notre catalogue à:

Du Pont de Nemours International S.A.,
Petrochemicals Dept.,
Case Postale, CH-1211 Genève 24.



Chromatographe portable à haute sensibilité

Le chromatographe portable Photovac modèle 10A10 a été spécialement conçu pour l'analyse rapide, en laboratoire ou site industriel, de l'environnement, des atmosphères de travail ou des matières premières et produits finis. Il est présenté dans une valise métallique.

Il délivre un signal analogique pour l'enregistrement du chromatogramme en vue d'une lecture qualitative et quantitative. Le détecteur utilisé (P.I.D.) à photoionisation U.V. assure une sensibilité voisine de 0,1 ppb.

Cet appareil de précision peut être équipé de « backflush » et de deux colonnes de séparation avec commutation par vanne manuelle ou automatique. Une vanne d'injection automatique permet de faire une surveillance continue d'un site par l'obtention de chromatogrammes détaillés de chaque cycle d'analyse.

La batterie rechargeable garantit une autonomie supérieure à 8 heures.

Renseignements : Arelco, 62, rue Henri-Wallon, 93100 Montreuil-sous-Bois. Tél. : (1) 857.28.50.

Nouvelles colonnes en silice fondue « Macrobores »

Ces nouvelles colonnes d'Interchim, adaptables à tous les appareils, de diamètre interne de 0,53 mm, remplacent les colonnes remplies et présentent de nombreux avantages par rapport à celles-ci : temps d'analyse réduit, efficacité supérieure et inertie maximale. Elles peuvent être utilisées indifféremment en mode normal (débit \approx 20 ml/min) ou en mode capillaire (débit \approx 3 ml/min).

Ces colonnes de longueur standard, 10 m (épaisseur de film 1,2 μ m) sont disponibles avec des phases greffées de type OV1, OV17 et Carbowax couvrant toute la gamme de polarités.

Renseignements : Interchim, 231, av. J.-F. Kennedy, B.P. : 15, 03103 Montluçon. Tél. : (70) 03.88.55.

Nouveau système Varian de gestion des données en absorption atomique

Un nouveau software permet de connecter l'ordinateur Varian DS-15 spectrophotomètre au modèle AA-1275 ou AA-1475 pour une gestion totale des données en absorption atomique.



Le DS-15 est un puissant ordinateur de bureau avec un écran-clavier (CRT) de 12 pouces, un RAM de 128 K et deux floppy disques permettant le stockage de 720 K bits. L'opérateur est constamment guidé par des logiciels-clés et des menus types. Il peut choisir le nombre de données qu'il souhaite imprimer et le format du rapport. Il est possible d'éliminer les résultats aberrants, ce qui est particulièrement utile pour le travail en four graphite. La visualisation du signal spécifique et non spécifique sur l'écran constitue une aide inestimable pour la mise au point des méthodes four.

Renseignements : Varian SA, quartier de Courtabœuf, B.P. : 12, 91941 Les Ulis, Cedex.

HP 7090A, un nouveau système de mesures et de tracé

Hewlett-Packard vient d'introduire le HP 7090A, système de traçage pour mesure d'une très grande souplesse. Cet instrument regroupe les fonctions de traceur numérique, d'analyseur de signaux, d'enregistreur X-Y et d'acquisition de données en une seule unité graphique économique.

Le HP 7090A, en tant qu'enregistreur de signaux basse fréquence, possède, sur chaque voie, une mémoire tampon de 1 K mot \times 12 bits et un convertisseur analogique-numérique de 30 K échantillons/s. La bande passante de 3 kHz et les modes de déclenchement multiples avec visualisation du pré- ou du post-déclenchement permettent l'examen de phénomènes transitoires. Grâce à la mémoire tampon, les données enregistrées peuvent être visualisées sur un oscilloscope ou tracées. Le système 7090A ajoute l'heure et la date du déclenchement. En tant qu'enregistreur X-Y, il possède trois entrées dont la sensibilité et le taux de rejection en mode commun sont très élevés, 41 000 gammes de sensibilité étalonnées, une fonction de décalage du zéro, une accélération constante de 2 g et une vitesse de saut de 127 cm/s.

Le système HP 7090A peut également se comporter comme un traceur digital, lorsqu'il est connecté à un contrôleur ou à un instrument. Il comporte 42 instructions HP-GL et sa vitesse en mode traceur est de 75 cm/s.

L'utilisateur peut choisir six plumes parmi 10 couleurs différentes et 2 épaisseurs de trait, pour le tracé des données, de quadrillages, l'impression de la configuration et d'autres informations.

Le HP 7090A, en tant qu'élément d'un système d'acquisition de données, peut acquérir des données et les envoyer à un contrôleur via une ligne HP-IB, à la vitesse de 250 échantillons/s en continue.

Le logiciel donne accès à la totalité du système HP 7090A. Piloté par menus, écrit en BASIC et conçu pour les ordinateurs HP de la série 200, ce programme comprend les fonctions suivantes : définition de la configuration, mesures, annotations, manipulations des données, affichage à l'écran, sortie sur support papier, stockage et récupération des fichiers de mesure.

Renseignements : Hewlett Packard, parc d'activité du Bois-Briard, av. du Lac, 91040 Évry Cedex. Tél. : (6) 077.83.83.

Photodiodes avec filtre interférentiel

La société EGG (Salem, U.S.A.) annonce la commercialisation d'une nouvelle série de photodiodes, la Série DF, équipée d'un filtre interférentiel de très haute qualité. Ce filtre peut être choisi entre 250 nm et 1 100 nm.

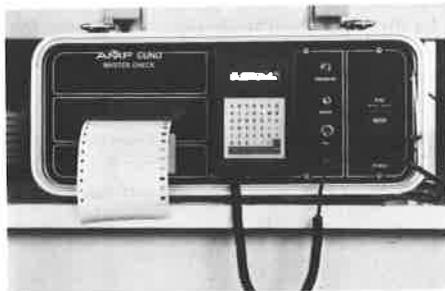
La photodiode a une surface active de 21 mm² et fonctionne en mode photovoltaïque (pas de tension de polarisation, très faible bruit, linéarité de 1 % sur 7 décades). Les filtres interférentiels sont montés directement sur le boîtier T 05 et servent en même temps de fenêtre.

La transmission des filtres à la longueur d'onde du maximum de transmission est supérieure à 15 % (pour les filtres entre 250 et 300 nm), à 25 % (pour les filtres entre 300 et 400 nm) et à 45 % (pour les filtres entre 400 et 1 100 nm). Le blocage est effectué jusqu'à 200 nm vers les faibles longueurs d'onde et jusqu'à 1 200 nm vers les grandes longueurs d'onde.

La précision en longueur d'onde du maximum de transmission est de ± 2 nm, et la largeur à mi-hauteur de 10 nm.

Renseignements : RMP, Division Electro-optique, 18, rue d'Arras, 92000 Nanterre. Tél. : (1) 782.56.71.

Cet appareil, contrôlé par microprocesseur, ne nécessite qu'une alimentation sur secteur et une source autonome d'air comprimé. Il possède un boîtier de commande manuelle et peut tester jusqu'à sept installations de filtration éloignées.



Le Mastercheck permet de tester l'intégrité aussi bien des supports à disques que des filtres à cartouches plissées de plusieurs hauteurs, sans étalonnage préalable de l'appareil. Il permet de mesurer le point de bulle et le taux de diffusion. A chaque test et grâce à son imprimante, il fournit un rapport détaillé où figurent sous formes numérique et graphique les valeurs mesurées et les principaux paramètres du système.

Renseignements : AMF Cuno Europe, 54, rue Chaptal, 92300 Levallois Perret. Tél. : (1) 758.11.74.

Les distributeurs automatiques Optimat

Ces distributeurs sont équipés au choix d'une ou de deux pompes doseuses, permettant de faire des mélanges automatiquement.

Douze modes de distribution différents peuvent être programmés électroniquement; il est possible de choisir la vitesse d'aspiration du liquide ainsi que la vitesse de refoulement (en fonction de la viscosité des produits), le volume à distribuer, les temps d'attente entre deux distributions et le nombre de distributions.

Le modèle double fonctionne soit avec les deux pompes synchrones, soit l'une après l'autre (pour l'aspiration comme pour le refoulement).

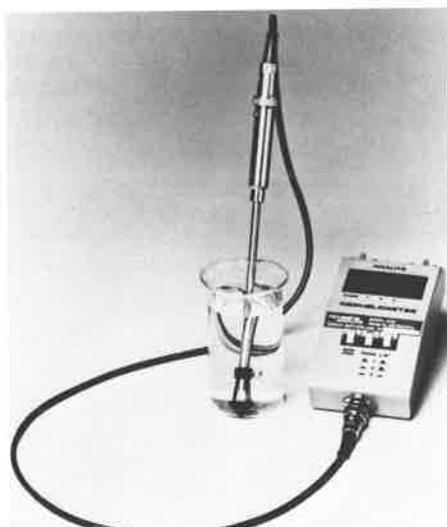
Ces pompes doseuses, grâce à un piston revêtu d'un manchon en Teflon, supportent les liquides très corrosifs, visqueux et facilement cristallisables. De plus, elles peuvent être stérilisées par autoclavage.

La plage de débit va jusqu'à 300 ml par course de pistons. Huit doseurs sont au choix, de 1 à 300 ml.

Renseignements : Laboratoires Merck-Clévenot, Division Chimie, 5-9, rue Anquetil, 94130 Nogent-sur-Marne.

Le Mastercheck AMF Cuno pour tester les membranes filtrantes

AMF Cuno a conçu le Mastercheck pour tester l'intégrité des membranes filtrantes. Il affiche une précision au millibar et offre la possibilité de formuler les résultats selon les besoins de l'utilisateur.



peut également être déterminé par l'instrument à l'aide d'une sonde spécifique interchangeable.

Contrairement aux autres procédés usuels pour la mesure de turbidité, celui-ci fait appel à une source de lumière proche de l'infrarouge. La lumière est réfléchiée sur un angle de 180°. Le faisceau de lumière se compose de fibres optiques.

Les éventuelles perturbations dues à l'éclairage extérieur sont évitées par une modulation du faisceau lumineux. La lumière modulée de l'émetteur est réfléchiée par toutes les suspensions de l'échantillon. Le signal lumineux est amplifié et converti en signal digital sur un voltmètre LCD.

Les caractéristiques techniques sont les suivantes : le domaine de mesure est de 0 à 100 000 NTU en 3 gammes 0-2 000/0-20 000/0-100 000 NTU (NTU = unité de turbidité), ou indice de réfraction 1,3 à 1,45.

Renseignements : Chauvin Arnoux, 190, rue Championnet, 75018 Paris. Tél. : (1) 252.82.55.

Analyseur d'hydrocarbures

L'analyseur d'hydrocarbure portable OCMA 220 est conçu pour permettre, sans moyens particuliers et par un personnel non qualifié, de déterminer facilement la teneur en hydrocarbures d'une eau. La détermination de la concentration en hydrocarbures est basée sur la mesure de l'absorption infra-rouge à 3 400 nm.



L'extraction des hydrocarbures est réalisée par solvant dans la première partie de l'appareil, la durée de ce processus est réglable de 40 secondes à 5 minutes.

L'analyseur OCMA 220 est disponible en 2 versions doubles gammes; l'une de

grande sensibilité : 0-5-20 ppm, l'autre standard : 0-50-200 ppm; l'afficheur à cristaux liquides indiquant directement les valeurs en ppm.

Renseignements : OSI, 141, rue de Javel, 75739 Paris. Cedex 15. Tél. : (1) 554.97.31.

Four tubulaire

Ce petit four tubulaire (diamètre utile : 50 mm et température maximale : 1 093 °C peut travailler en position horizontale, verticale ou angulaire, la chambre tubulaire étant amovible du pupitre de commande. Les corps de chauffe, moulés dans une céramique de fibres isolantes, permettent une mise en température et un refroidissement rapides (1 000 °C en 22 min).

La régulation de la température est manuelle, sans palier, avec indication sur pyromètre à double échelle de précision + 2 %.



Ce dispositif compense automatiquement les variations de voltage et de température ambiante.

La puissance de l'ensemble a été volontairement surdimensionnée pour permettre à l'utilisateur de travailler en permanence à un point de consigne situé à 40 % seulement de la puissance maximale.

Renseignements : Bioblock Scientific, B.P. 111, 67403 Illkirch Cedex. Tél. : (88) 67.14.14

Nouveaux congélateurs Froilabo

Une nouvelle gamme de congélateurs verticaux à -45 °C et -80 °C est présentée par Froilabo.

Deux modèles de capacité 285 litres et 414 litres permettent de répondre à tous les besoins des utilisateurs pour le stockage de produits biologiques sensibles.



Une épaisseur d'isolation de 150 mm de mousse de polyuréthane injectée garantit le maintien des produits en très basse température sans sollicitation excessive des compresseurs, même lorsque l'ambiante est élevée.

La cuve intérieure, réalisée en acier inoxydable, est aménagée en compartiments avec étagères réfrigérées pleines et portillons garde-froid.

Renseignement : Froilabo, Service marketing, B.P. 98, 77330 Ozoir-la-Ferrière.

Dans les sociétés

Scientific Glass Engineering s'installe en France.

Cette PME australienne, déjà présente aux U.S.A., Royaume-Uni et R.F.A., exporte 95 % de ses fabrications : seringues,

accessoires pour chromatographie et spectrométrie de masse (systèmes d'injection, colonnes capillaires...). En France, elle est représentée par un agent général : Sopares.

Renseignements : Scientific Glass Engineering : 10, rue Henri-Janin, 94190 Villeneuve-Saint-Georges. Tél. : (1) 382.29.43.

Sopares : 51 bis, rue Raymond-Lefèvre, 94257 Gentilly Cedex. Tél. : (1) 580.44.01.

Norton réalise des revêtements frittés en matières plastiques fluorées pulvérisées.

Pour la protection et l'entretien des matériels en contact avec des produits collants, corrosifs, abrasifs..., la société Norton Pampus dispose maintenant, à Argenteuil, d'une installation pour pulvériser les plastiques fluorés et réaliser ensuite le frittage de 400 °C.

Les matières plastiques utilisées, Teflon, PFA, PVDF, résistent entre -200 et +260 °C et présentent une inertie chimique quasi universelle. L'épaisseur (quelques microns) et la qualité du revêtement évoluent en fonction de l'application retenue.

Exemples d'applications : revêtement de cuves, citernes, canalisations, malaxeurs, becs verseurs, tables de travail.

Renseignements : Norton Pampus, rue de l'Ambassadeur, 78702 Conflans. Tél. : (3) 982.26.25.

Qualification sismique d'importantes installations par Sulzer.

L'examen d'installations techniques du point de vue de leur sécurité en cas de séismes fait partie des nouveaux services de Sulzer, Winterthur (Suisse).

La détermination ou la preuve s'opère selon trois voies : purement par calcul, par calcul et expérimentation, ou avec essai de vibration. L'essai de vibration est effectué sur des objets d'un poids maximal de 15 tonnes, dont le fonctionnement doit rester constamment assuré. L'excitation sismique a lieu soit à bande large, soit à bande étroite (Random Motion Test ou bien Sine Beat Test).

Renseignements : Sulzer, Technikumstrasse 83, CH-8401 Winterthur.

<p>Analyse, chimie analytique 9, 10, 11, 13</p> <p>Analyse spectrale 9, 16</p> <p>Analyse thermique 14</p> <p>Automatisation 1</p> <p>Biochimie, biologie 2, 3, 5, 6, 17, 22</p> <p>Biotechnologie 22</p> <p>Chimie de coordination 19</p>	<p>Chimie marine 15</p> <p>Chimie organique 2, 3, 4, 5</p> <p>Chimie du solide 5</p> <p>Chromatographie 9, 10, 11, 13</p> <p>Exposition 18</p> <p>Formation continue (encadré dans le texte)</p> <p>Hydrogène 21</p>	<p>Industrie 1, 7, 12, 18, 23</p> <p>Organométalliques 4, 19</p> <p>Polymères 5</p> <p>Prix 9</p> <p>Publications 20, 21, 22, 23</p> <p>Sécurité 23</p> <p>Stages à l'étranger 8</p> <p>Zirconium 12</p>
--	--	--

* Cette rubrique rassemble des informations qui appellent, éventuellement, une participation ou une demande du lecteur : appels d'offres, colloques, congrès, formation continue, prix, salons, etc. Consulter également la rubrique F.F.C.

1. Journée « Automatisation des processus continus »

L'Agence de l'Informatique organise cette Journée, le 29 novembre 1984, à Paris la Défense. Le programme est conçu autour de 2 Tables rondes : la première, où des expériences acquises seront présentées et discutées; la seconde, où les besoins des entreprises en voie d'automatisation seront formulés et discutés.

Renseignements : Agence de l'Informatique, Fabienne Imbert, Tour Fiat, Cedex 16, 92084 Paris la Défense.

2. Séminaires de chimie organique de l'Université Pierre et Marie Curie

Les conférences ont lieu à 11 heures, au bâtiment F, 8, rue Cuvier, Paris 5^e, salle 434 (4^e étage).

● **Lundi 26 novembre 1984**, P. Duhamel (Université de Rouen) : *Schémas PAC-NEN, applications aux protonations énantiosélectives.*

● **Lundi 3 décembre 1984**, P. Sinaÿ (Université d'Orléans) : *Nouvelles méthodes de synthèses de C-glycosides.*

● **Lundi 17 décembre 1984**, J. Levy (Faculté de Pharmacie de Reims) : *Synthèses et réarrangements d'alcaloïdes indoliques.*

N.B. La conférence du Professeur J. Lévy,

précédemment annoncée pour le 10 décembre, est reportée au 17 décembre.

3. Conférences de l'ESCIL

Toutes les conférences ont lieu salle 223 à 16 h 30 (43, boulevard du 11 Novembre 1918 à Villeurbanne).

● **Mardi 4 décembre 1984**, Dr G. Moynet (Lab. Anphar-Rolland, Châtenay-Malabry) : *Biochimie des leucotriènes et inhibition de leur synthèse.*

● **Mardi 18 décembre 1984**, Prof. J. C. Gramain (Université de Clermont-Ferrand) :

Photochimie organique synthétique. Application à la synthèse totale de la N-benzyl déséthyl-20 aspidospermine.

4. Séminaire du Département de chimie moléculaire de l'ENSCP

Les réunions ont lieu à 16 h (Amphithéâtre B, ENSCP), 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris.

● **Jedi 6 décembre 1984**, Dr J. Berlan (ENSCP) :

Synthèse et utilisation d'indanols dérivés de la méthyl-2 phényl-2 indanone-1; effet stéréodirecteur d'un groupe phényle.

● **Jedi 20 décembre 1984**, Dr E. Samuel (ENSCP) :

Quelques aspects de la chimie organométallique des premiers éléments de transition.

5. Cours et séminaires du Professeur J.-M. Lehn au Collège de France

Sur le thème « Processus de transfert de phases et de transport », les séminaires suivants ont eu lieu (année universitaire 84-85) :

● **Vendredi 26 octobre 1984** (1^{er} séminaire), Pr B. Roques (Université René Descartes) :

Oligomères d'intercalation de l'ADN.

● **Vendredi 23 novembre 1984** (2^e séminaire), Pr Jean Rouxel (Université de Nantes) :

Chimie d'intercalation en phase solide : aspects géométriques et électroniques.

Le 3^e cours du Professeur Lehn et le 3^e séminaire auront lieu exceptionnellement un jeudi, le 13 décembre 1984, respectivement à 9 h 30 et 10 h 45.

Le thème du séminaire est le suivant :

Synthèse de polymères organiques conducteurs par le Professeur M. P. Cava (Université de Pennsylvanie).

6. Séminaires de l'École Normale Supérieure

La réunion aura lieu dans la salle de conférences (rez-de-chaussée) du Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, Paris 5^e. Elle se tiendra exceptionnellement à 15 heures.

● **Mardi 18 décembre 1984**, à 15 heures : Dr J. F. Biellmann (Université Louis Pasteur de Strasbourg) :

Chimie inspirée par la structure tridimensionnelle d'une protéine : exemple de l'alcool déshydrogénase.

7. 9^e Colloque stérilisation

Le Centre Atlantique d'Études en Cosmétologie organise comme chaque année, le IX^e Colloque « Stérilisation » qui se déroulera, à Nantes, du 14 au 16 janvier 1985.

Pour tout renseignement s'adresser Centre Atlantique d'Études en Cosmétologie, 68, boulevard Eugène Orieux, 44000 Nantes. Tél. : (40) 74.23.22.

8. Stages dans les laboratoires étrangers

Une Décision du Ministre de la Défense (n° 27076) du 25 juin 1980, institue des contrats d'études et de recherches destinés à permettre aux ingénieurs civils et militaires de la D.G.A., aux ingénieurs et chercheurs de l'industrie et des grands organismes publics travaillant sur des sujets intéressants la Défense, d'effectuer un stage de longue durée à l'étranger dans une grande Université, dans un laboratoire, ou dans un bureau d'études industriel de qualité. La présente note souligne l'intérêt de ces stages et précise les modalités d'attribution des contrats correspondants.

Les dossiers devront être adressés, par voie hiérarchique éventuellement, au Chargé de Mission Recherche de la Délégation Générale pour l'Armement, 14 rue Saint-Dominique 75997 Paris Armées, avant le 31 mars 1985 pour les stages s'effectuant sur l'année scolaire 85-86 (Tél. : (1) 555.95.20, poste 23.063).

9. Prix du GAMS 1985 (Prix Bardet)

Le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse (GAMS) décerne chaque année un prix, le Prix Bardet, du nom de son premier Président (1946-7), destiné à récompenser un ou des travaux présentant un *incontestable caractère novateur* dans l'un des différents domaines suivants : appareillage, méthode, applications industrielles.

Il doit avoir fait l'objet d'au moins une publication en langue française.

Le montant en sera, pour 1985, de 4 000 F.

Le travail doit s'inscrire dans le cadre des activités du GAMS, c'est-à-dire concourir au perfectionnement des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse, notamment dans les domaines suivants :

- Spectrométrie d'émission,
- Spectrométrie de flamme, d'absorption ou de fluorescence atomiques,
- Spectrométrie moléculaire (absorption IR, UV, visible, effet Raman, RMN,...),
- Fluorimétrie,
- Spectrométrie X (émission X, fluorescence X, diffraction X),
- Spectrométrie de masse,
- Spectroscopie photoélectronique (ESCA), spectroscopie Auger,
- Chromatographie,
- Instrumentation et méthodes nucléaires d'analyse,
- Instrumentation pour les méthodes électrochimiques d'analyse et les méthodes thermiques d'analyse,
- Chimiométrie (Emploi des méthodes mathématiques et statistiques en chimie analytique),
- Analyse dimensionnelle des particules,
- Laser en spectroscopie analytique, sans que cette énumération soit limitative.

Il doit témoigner de conséquences pratiques importantes.

Il peut s'agir d'une recherche effectuée dans des laboratoires industriels, d'administration ou universitaires, que ces laboratoires soient adhérents ou non au GAMS. On souligne que ce Prix n'est pas attribuable à un travail d'intérêt purement académique.

Les personnes désirant présenter des travaux à l'examen du Comité du Prix du GAMS devront adresser une lettre de candidature à l'attention de Monsieur le Président du GAMS, avant le 30 avril 1985 (le cachet de la Poste faisant foi) et accompagnée des documents ci-après (*en 3 exemplaires obligatoires*) :

- un rapport de synthèse en français présentant de manière suffisamment explicite l'œuvre du candidat ou la partie de son œuvre scientifique faisant l'objet de sa candidature, et soulignant les apports et les applications de ses travaux,
 - les tirages à part ou photocopies d'articles significatifs s'y rapportant (l'un au moins de ceux-ci doit être en français),
 - un curriculum vitae avec liste des travaux et publications.
- Le tout est à adresser au Secrétariat du GAMS, 88, boulevard Maiesherbes, 75008 Paris.

10. 6^e Symposium international de chromatographie capillaire

Ce congrès se tiendra, du 14 au 16 mai 1985, à Riva del Garda (Italie).

Le programme recouvre tous les aspects théoriques et pratiques de la chromatogra-

phie capillaire : gaz, liquide, conditions super-critiques. Les résumés (300 mots) doivent être envoyés avant le 1^{er} décembre 1984, au Docteur P. Sandra, Laboratoire de chimie organique, Université de Gand, Kriggslaan 281 (S.4). B. 9000, Gand (Belgique).

11. Symposium en l'honneur de A. J.-P. Martin

Un symposium de chromatographie est organisé sous l'égide de l'Université d'Urbino (Italie), du 27 au 31 mai 1985, à l'occasion du 75^e anniversaire de A. J.-P. Martin, Prix Nobel de chimie avec R.L.M. Synge, en 1952 (découverte de la chromatographie de partage).

Pour toute correspondance : Prof. Fabrizio Bruner, Istituto di Scienze Chimiche, Università di Urbino, Piazza Rinascimento, 6, 61029 Urbino (Italie).

12. 7^e Conférence internationale sur le zirconium dans l'industrie nucléaire.

Elle se tiendra à Strasbourg, du 24 au 27 juin 1985. Au programme : fabrication, études métallurgiques, haute température et phénomènes transitoires, effets des irradiations, corrosion et hydrides, propriétés mécaniques, mise au point des alliages, fracturation, performance en réacteur.

Renseignements : Roland Tricot, Directeur Recherche et développement, Tour Manhattan Cedex 21, 92087 Paris la Défense. Tél. : (1) 762.86.20.

13. HPLC' 85

Le 9^e Symposium international de chromatographie en phase liquide sur colonne se déroulera, du 1^{er} au 5 juillet 1985, à l'Université d'Edimbourg. Les résumés (300 mots) des communications doivent parvenir au Secrétariat du symposium, avant le 15 novembre 1984.

Une exposition d'appareils est prévue.

Le 10^e Symposium (« Nouvelles frontières en HPLC ») aura lieu, du 18 au 23 mai 1986, à San Francisco (USA). Pour tous renseignements : Ms. Shirley Schlessinger, 400 E. Randolph Drive, Chicago, IL 60601 USA.

Pour toute correspondance : 9th ISCLC Secretariat, CEP Consultants Ltd, 26, Albany Street, Edinburgh EH1 3QH, UK.

14. 8^e Conférence internationale d'analyse thermique

Placée sous le patronage de l'IUPAC, cette Conférence aura lieu à Bratislava (Tchécoslovaquie), du 19 au 23 août 1985.

Les thèmes retenus sont :

- Instrumentation en calorimétrie et analyse thermique.
- Progrès théoriques en analyse thermique.
- Applications de l'analyse thermique en chimie inorganique, céramique et sciences de la terre, en chimie organique, biologie, pharmacie et médecine, en chimie des polymères, des verres,...
- Recherches thermophysiques.
- Applications dans l'industrie et dans les sciences de l'environnement.

Il est prévu des Tables rondes sur les sujets suivants :

- Caractérisation thermique des oxydes non stœchiométriques et d'autres composés. Applications au stockage et à la conversion de l'énergie.
- Problèmes liés à la fiabilité des données cinétiques obtenues par analyse thermique.
- Utilisation des calculateurs et du stockage des données en analyse thermique.
- Théorie et pratique des techniques thermo-analytiques peu répandues.

Comité d'organisation du 8^e ICTA, c/o Université technique slovaque, 812 43 Bratislava (Tchécoslovaquie).

15. 5^e Symposium international de chimie marine

Patronné par le CNRS, la SFC, et l'IUPAC, ce Symposium se tiendra, du 2 au 6 septembre 1985, à Paris. Les résumés des communications (1 page) doivent parvenir avant le 30 avril 1985, au secrétariat du colloque.

Pour tous renseignements : Dr A. Ahond ou Dr C. Poupat, ICSN du CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette.

16. 24^e Colloque international de spectroscopie

Ce Colloque se tiendra, du 15 au 21 septembre 1985, à Garmisch-Partenkirchen (RFA).

Les résumés des communications doivent parvenir au Secrétariat du Colloque avant le 15 janvier 1985.

Pour toute correspondance : Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abteilung Tagungen, P.O. Box 90 04 40, D-6000 Frankfurt am Main 90 (RFA).

17. 3^e Symposium européen sur les glucides

Ce Symposium se tiendra du 16 au 20 septembre 1985, à Grenoble. Les aspects structuraux et conformationnels des oses, polysaccharides et glycoconjugués, la synthèse, les aspects biochimiques et biomédicaux, les glucides dans l'industrie, incluant les biotechnologies, l'agro-alimentaire et les films et fibres, sont couverts par le programme scientifique de cette réunion.

Pour tous renseignements : J. Defaye, Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, CNRS-Grenoble, 68X, 38402 Saint-Martin d'Hères.

18. Mesucora 85

La 9^e exposition internationale Mesucora 85, aura lieu du 2 au 6 décembre 1985, à Paris, Porte de Versailles.

Pour tous renseignements : Commissariat général, SEPIC, 17, rue d'Uzès, 75002 Paris. Tél. (1) 233.88.77.

19. Concoord XV

Organisée par O. Bars, P. Caillet, A. Darchen, J. Y. Le Marouille et H. Patin (Université de Rennes), la 15^e réunion du Concoord s'est tenue à Penboc'h-Arradon (Morbihan) du 24 au 27 septembre 1984. Elle a rassemblé plus de cinquante participants français et étrangers. Huit conférences ont été présentées par Mme P. Battioni (Paris) et MM. B. Beden (Poitiers), P. Crouigneau (Poitiers), N. El Murr (Villeurbanne), B. F. G. Johnson (Cambridge), J. Lieto (Marseille), R. Lissilour (Rennes), M. Luksza (Würzburg), F. G. A. Stone (Bristol). Les résumés des conférences, communications et affiches présentées lors de cette réunion ont été publiés dans *Bull. Soc. Sc. Bretagne*, 1984, 56, 11 à 51.

La prochaine réunion du Concoord aura

Utilisation des plans d'expérience et des méthodes d'optimisation en physico-chimie et chimie analytique

Le CACEMI (Centre d'Actualisation des Connaissances et de l'Étude des Matériaux Industriels) du CNAM organise sur ce thème un stage de cinq jours (35 heures) du 4 au 8 février 1985.

Objectifs du stage et public concerné

Ce stage est destiné aux ingénieurs et aux techniciens supérieurs en physico-chimie et en chimie analytique, qui désirent se familiariser avec les applications des méthodes modernes de planification des expériences et d'optimisation.

Il a pour objectif de rappeler les principes de base de ces techniques, de décrire les moyens permettant leur mise en œuvre et de concrétiser ces méthodes à l'aide de démonstrations et de séances de travaux pratiques au laboratoire.

Programme

Le stage est articulé en trois parties :

- 9 heures de cours théoriques destinés à rappeler les principes de l'analyse factorielle de Yates; des plans d'expérience factoriels (1^{er} et 2^e degré); de l'optimisation par la méthode de la plus grande pente, par la méthode SIMPLEX, par la technique du diagramme à fenêtre.
- 16 heures de travaux pratiques (groupes de 4 stagiaires) conçus pour illustrer le cours à partir d'expériences réalisées au laboratoire par les stagiaires.
- 10 heures de démonstration (simulations sur ordinateur).

Pour tout renseignement s'adresser à CNAM-CACEMI, 2, rue Conté, 75003 Paris. Tél. : (1) 271.24.14., p. 449. Le nombre de places étant limité, il est recommandé de s'inscrire le plus tôt possible.

lieu au printemps 1986. Elle sera organisée dans la région de Strasbourg. Pour tous renseignements, s'adresser à M. R. Bender, Laboratoire de chimie de coordination, Institut Le Bel, ULP, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg. Tél. : (88) 61.48.30 (poste 356).

20. 109^e Congrès national des Sociétés savantes

Les actes de la Section des Sciences (fascicule III) du Congrès de Dijon (1984) viennent de paraître.

Cet ouvrage est en vente à la Documentation Française, 29-31, quai Voltaire 75007 Paris, ou par correspondance au 124, rue Henri Barbusse, 93308 Aubervilliers Cedex.

21. Bilan de la RCP « Vecteur hydrogène »

La revue *Entropie* a publié un numéro spécial (n° 116-117) consacré à la RCP (Recherche Coopérative sur Programme) « Vecteur hydrogène ». Cette RCP a été

formée en 1979 dans le cadre du CNRS. Après la présentation par le responsable des commentaires généraux sur le bilan de ces 4 ans de recherche, le lecteur trouvera des articles portant successivement sur la production de l'hydrogène, le stockage, les opérations industrielles prospectives, et la documentation.

Pour se procurer ce numéro spécial, s'adresser à l'Association Entropie, B.P. n° 63, 94000 Créteil Cedex. Tél. : (1) 899.10.58.

22. Le répertoire des biotechnologies Rhône-Alpes

Ce catalogue des laboratoires de recherche privés et publics a été réalisé à l'initiative du « Comité Intersectoriel des Sciences de la Vie de Rhône-Alpes » et de l'Association pour le Développement Économique de la Région Lyonnaise (Aderly). Le Centre National de la Recherche Scientifique, le Conseil Régional Rhône-Alpes, les Hospices Civils de Lyon et le Pôle Rhône-Alpes de Génie Biologique et Médical ont apporté leur concours.

Conçu comme un annuaire, ce répertoire est un outil de travail destiné à aider ceux qui font une recherche précise. Ils y trouveront la liste des laboratoires, des responsables scientifiques, des compétences, du savoir-faire, des capacités et des moyens matériels qui pourraient être mis à leur disposition. La liste des laboratoires a été établie en fonction de leurs activités spécifiques telles que génie génétique, génie enzymatique, génie microbiologique, biomasse, bioconversion, réactifs biologiques, etc.; par ailleurs, un index des thèmes de recherche et des techniques utilisées doit assurer une consultation plus aisée de ce répertoire.

Aderly, 20, rue de la Bourse, 69289 Lyon Cedex 1. Tél. : (7) 838.10.10.

23. La sécurité au laboratoire

Merck remet gratuitement, sur simple demande, une brochure où sont rassemblées de précieuses indications sur le thème « sécurité ».

S'adresser à : Laboratoires Merck-Clévenot, Division chimie, 5 à 9, rue Anquetil, B.P. n° 8, 94130 Nogent-sur-Marne. Tél. : (1) 876.11.50.

14-21 novembre
PARIS - PORTE DE VERSAILLES

GIA 84

SALON INTERNATIONAL DU GÉNIE INDUSTRIEL ALIMENTAIRE

les matériels - les équipements - les technologies - le savoir-faire
pour toutes les industries agro-alimentaires

750 firmes de 20 pays sur 54000 m² d'exposition

G.I.A. 7, rue La Boétie, 75008 PARIS - FRANCE - Tél. : (1) 265.22.83 - Télex : 660 701 F SIMEIC

Les CPG Varian 3300/3400 études pour surpasser tous les autres CPG du même type



GC/84.0001/AC

Le tout nouveau concept Varian pour ses nouveaux CPG de routine destinés aux laboratoires à grands volumes d'analyses, caractérise ceux-ci par leur économie, leur fiabilité, et leurs performances égales à des CPG hautes performances. Comparez ces caractéristiques à celles des CPG du même type.

Gain de place

- Les CPG 3300/3400 sont larges de 50 cm, y inclus l'imprimante-traçante incorporée.

Performances d'instruments de Recherche et versatilité

- Equipés des injecteurs, détecteurs (TCD, FID, FPD, ECD, TSD, HECD), colonnes hautes performances Varian.
- Mémoire quatre méthodes complètes pour réduire le temps de mise en œuvre et assurer la répétabilité des résultats.
- De configuration simple ou double colonne, avec injecteur colonnes remplies ou capillaires comme le Split/Splitless ou on-colonne.
Le nouveau four colonne pour une stabilité de température inégalée donne des performances excellentes pour toutes les applications en CPG capillaire.
- Contrôle total par microprocesseur des injecteurs, détecteurs, zones auxiliaires de température, four colonne, sensibilité détecteurs, échantillonneur automatique et imprimante-traçante incorporée.
- Contrôle automatique de quatre relais programmables pour activer des vannes et d'autres modules externes.

Disponibilité maximale

- Auto-test élaboré, incorporé en continu.
- Intervention facile par changement aisé des circuits.
- Un an de protection pour les méthodes mémorisées.

Le CPG 3300 est une version plus simple, à un prix particulièrement attractif, spécialement étudié pour les utilisateurs qui ont les mêmes exigences sur la qualité des résultats, mais ayant un besoin moindre en automatisation.

Pour toute information complémentaire écrivez ou téléphonez à votre agence Varian la plus proche.

La chromatographie intelligente de Varian



varian

Varian S.A. / Quartier de Courtabœuf / B.P. 12
F-91941 Les Ulis Cedex / Tél. (6) 907 78 26

Varian S.A. / N.V.
Av. Charles-Quint 545 / Keizer Karellaan 545
B-1080 Bruxelles / Brussel / Tél. (02) 466 20 00

Varian International AG / 71, av. Bois-de-la-Chapelle
CH-1213 Genève / Tel. (022) 93 10 46

100% DE CONFIANCE



Dans une industrie en mutation accélérée, vers qui se tourner pour une information digne de confiance?

La Presse Industrielle, consciente des enjeux, n'a cessé de revendiquer cette vocation. En adaptant ses titres aux besoins nouveaux d'information. En se dotant d'équipes du plus haut niveau professionnel. En privilégiant l'innovation.

Aujourd'hui, le pari est tenu. Pour 1 500 000 décideurs, le média industriel est la source d'information N°1, et sa mission est plus que jamais une mission de confiance.

C'est dans le droit fil de cette mission que vient d'être créé le LABEL 100%. Par lui, désormais, tous les éditeurs membres du Syndicat de la Presse Industrielle, le SPI, vous garantissent à 100% la véracité de leurs chiffres de diffusion, contrôlés OJD.

Le LABEL 100%. Une nouvelle étape pour que l'industrie se reconnaisse dans sa presse.

Nous aidons à construire l'industrie de demain.

SPI

SYNDICAT DE LA PRESSE INDUSTRIELLE

Je vous remercie de bien vouloir
m'adresser votre répertoire

Nom

Société

Adresse

.....

.....

.....

.....

.....

1^{er} Colloque sur les nouvelles tendances en toxicologie *

Le 20 septembre dernier s'est tenu, en présence de M. Edmond Hervé, Secrétaire d'État chargé de la Santé, un premier Colloque organisé par le Centre International de Toxicologie de Miserey, près d'Évreux.

Il faut tout d'abord rappeler que le Centre International de Toxicologie (C.I.T.) qui vient d'être créé est, en fait, la résurgence de l'Institut Français du Médicament, centre d'études toxicologiques sous contrat qui avait été créé à la fin des années 1960 pour répondre au besoin d'un certain nombre de laboratoires pharmaceutiques indépendants et, en particulier, pour la Division pharmaceutique de PCUK alors à ses débuts. Des difficultés de divers ordres avaient conduit, ces dernières années, à l'interruption de cette activité.

L'importance de cet aspect de la pharmacologie, mais également l'arrivée de législations très restrictives concernant la mise sur le marché de nouvelles espèces chimiques, quelle qu'en soit la destination ont conduit les Pouvoirs publics à considérer qu'il était nécessaire de réactiver ce Centre en lui donnant les moyens convenables pour fonctionner dans de bonnes conditions. C'est ce qui a été fait l'année dernière. Le Centre, avec sa nouvelle dénomination, est maintenant directement soutenu par Roussel-Uclaf, mais conserve clairement son rôle de Centre d'études à façon sur contrat.

Dans sa forme actuelle, le Centre occupe une centaine de personnes dont 20 cadres scientifiques, médecins, vétérinaires, pharmaciens, docteurs ès sciences. Sa vocation est d'aborder à la fois la toxicologie expérimentale sur animaux, la toxicologie moléculaire, qui étudie les mécanismes d'action des molécules sur l'organisme et, enfin, la toxicologie analytique qui s'intéresse plus spécialement aux dosages des traces de produits chimiques et de leurs métabolites. Le Centre s'est également assigné pour tâche de participer à l'action de formation dans le domaine toxicologique.

Pour être efficace et reconnu internationalement, le C.I.T. opère en conformité avec

les Bonnes Pratiques de Laboratoires (BPL) qui ont été définies en 1981 par l'OCDE et qui se sont traduites en France par deux instructions ministérielles. Une procédure est en cours, avec de bonnes chances d'aboutir, pour une reconnaissance réciproque de cette conformité entre les Autorités françaises et la Food and Drug Administration américaine.

Un Comité scientifique et consultatif est chargé de conseiller le C.I.T. sur ses options scientifiques et techniques, afin de l'aider à maintenir la qualité de ses travaux à un niveau international, l'orientant sur des travaux prospectifs de recherches et sur le développement des techniques d'analyses des problèmes toxicologiques.

Ce Comité scientifique est présidé par le Professeur R. Truhaut et comprend les Professeurs J. Borzelleca, D. Davies, Fournier, M. Kramer, Lazar, Mercier, Yanagita, Zbinden. En fait également partie M. R. Glomot, Directeur scientifique du C.I.T.

A l'occasion de son inauguration, le C.I.T. avait organisé un premier Colloque scientifique sur les « Nouvelles tendances en toxicologie ». Cette manifestation a été l'occasion, pour des spécialistes français et étrangers, de traiter de quelques aspects actuels importants de la toxicologie. Le Professeur M. Mercier, Directeur du Programme international sur la sécurité des produits chimiques de l'OMS a, en particulier, fait le point sur les résultats de la vaste étude qui a été conduite sous sa direction ces dernières années par l'OMS pour tenter de clarifier la validité des relations existant entre les résultats des innombrables tests de mutagenèse et de cancérogenèse qui ont été proposés, il faut bien le dire, d'une manière assez anarchique un peu partout dans le monde au cours de ces vingt dernières années.

A titre personnel, le Professeur Mercier a souligné le caractère trop contraignant, à son avis, des prescriptions de l'OMS qui sont trop précises en matière de procédure d'essais de toxicité. Des réglementations strictes, dont la base scientifique n'était pas suffisamment fondée, ont abouti, dans

certains cas, à pétrifier l'évolution de la toxicologie vers une véritable science de la sécurité.

Le Professeur J. Borzelleca a évoqué les aspects les plus récents de l'immunotoxicologie qui se préoccupe de l'action des produits étrangers à un organisme sur les fonctions du système immunitaire. Elle englobe ainsi la défense de l'organisme contre les agents pathogènes, la conservation de l'équilibre interne, la surveillance de déviation pathologiques telles que l'apparition et le développement des cellules cancéreuses.

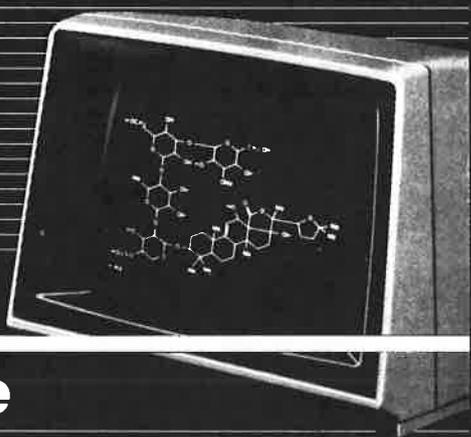
Le Professeur Rico a abordé la question du danger éventuel présenté par certains métabolites de haute activité chimique formés à partir de substances étrangères absorbées. Les réactions biochimiques sont en général peu spécifiques mais très rapides; il est maintenant démontré qu'elles conduisent, par associations covalentes, à ce que l'on appelle des « résidus liés ». Ceux-ci sont à leur tour chimiquement stables et, pour des raisons thermodynamiques, qui ont été développées par l'auteur, peu toxiques pour les consommateurs éventuels des animaux ou des végétaux traités par les produits chimiques en question.

Le professeur Louisot, a mis en lumière les raisons qui devraient conduire, à l'avenir, à un recours moins systématique et moins étendu à l'expérimentation globale sur animaux, ces « boîtes noires » où l'on entre quelque chose pour n'en voir sortir qu'un résultat global, souvent peu indicatif des chaînes de réactions intermédiaires.

Cette tendance s'appuie essentiellement sur la possibilité d'une approche subcellulaire, rendue possible par le progrès des méthodes de fractionnement des divers types d'organites : noyaux, mitochondries, membranes plasmique, microsomes, lysosomes, etc.

Le degré de finesse maintenant atteint dans l'analyse des séquences protéiniques permet, à partir de systèmes acellulaires *in vitro* d'étudier des mécanismes au niveau moléculaire tels que la répllication du DNA, sa transcription en m RNA, la traduction du m RNA, etc.

* Organisé par le Centre International de Toxicologie.



CAS

a world resource

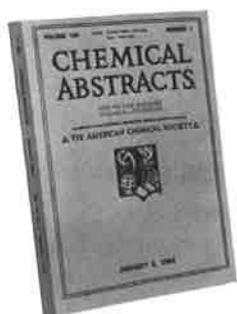
Dans le monde entier, une seule personne sur 10'000 exerce la profession de chimiste. Mais à la fin de l'année 1984, ces quelques chimistes auront toutefois découvert 350'000 nouvelles substances. En effet, ils publieront 500'000 rapports de recherche, brevets et livres importants. Or, l'on peut se demander comment un si petit nombre de chimistes peut arriver à un tel accomplissement. En l'occurrence, il faut faire preuve de beaucoup d'engagement et... il faut surtout avoir accès à la bonne information.

Où ces chimistes trouveront-ils toutes les informations dont ils ont besoin pour leur travail de recherche? Aujourd'hui et demain –

comme au cours des 77 dernières années –, ils peuvent compter sur les prestations de service de Chemical Abstracts.

« Depuis toujours, nous avons eu pour premier objectif de fournir aux utilisateurs les informations dont ils ont besoin sous la forme qu'ils désirent. »

Depuis 1907, Chemical Abstracts a permis aux scientifiques du monde entier d'avoir recours à la totalité mondiale de la littérature chimique. Les



100 volumes publiés jusqu'à ce jour par Chemical Abstracts recensent 10 millions de découvertes. Avec la banque de données CAS ONLINE[®],

CAS offre l'accès à plus de 4 millions de résumés, 6,2 millions de documents et 6,4 millions de structures chimiques aux chercheurs qui travaillent avec un terminal d'ordinateur.

Afin de faciliter l'accès aux prestations de service à tous les utilisateurs, CAS bénéficie de l'appui de comités internationaux d'utilisateurs et des organisations suivantes:

Centre National de l'Information Chimique,
Paris, France

Fachinformationszentrum Chemie GmbH,
Berlin, Germany

Japan Association for International Chemical
Information, Tokyo, Japan

Royal Society of Chemistry, Nottingham,
Great Britain

Verlag Chemie, Weinheim, Germany

« Comme plus de 70% de la littérature que nous signalons provient de pays autres que les USA, nous nous engageons à fournir des prestations de service qui sont pratiques et accessibles dans le monde entier. »

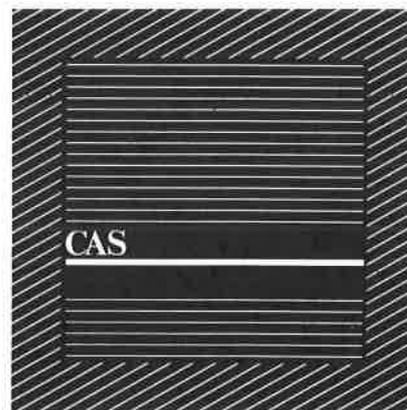
STNSM
INTERNATIONAL
The Scientific & Technical
Information Network

Pour faciliter l'accès à la banque de données CAS ONLINE[®] sur le continent européen, CAS vient de créer

STNSM International, réseau scientifique et technique d'information. STN est un service online auquel CAS et « Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik GmbH (FIZ-Karlsruhe) coopèrent. Grâce à ce service, on peut désormais accéder directement à la banque de données CAS ONLINE[®] et aux « Physic Briefs » depuis le Centre STN de Karlsruhe. STN-Columbus et STN-Tokyo constituent d'autres points de contact.

« Nous nous efforçons depuis toujours d'utiliser les meilleurs moyens afin de pouvoir proposer le meilleur service d'information possible. »

Si vous désirez en savoir plus sur le service d'information CAS, demandez un exemplaire gratuit du catalogue CAS 1985 auprès de CAS Columbus ou auprès de votre représentant national CAS en précisant si vous désirez recevoir l'édition anglaise, française, allemande ou japonaise.



CAS

CAS, a division of the American Chemical Society ● (GB/EIRE/SF/N/S/DK/NL) The Royal Society of Chemistry (RSC), The University, Nottingham NG7 2RD, Great Britain ● (F) Centre National de l'Information Chimique, La Maison de la Chimie, 28ter, rue Saint Dominique, F-75007 Paris, France ● (D - printed services) Verlag Chemie CA Vertrieb, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Federal Republic of Germany ● (D/A/CH - CAS ONLINE only) Fachinformationszentrum Chemie GmbH, Postfach 12 60 50, Steinplatz 2, D-1000 Berlin 12, Federal Republic of Germany ● (J) Japan Association for International Chemical Information (JAICI), Gakkai Center Building, 2-4-16 Yayoi, Bunkyo-ku, J-113 Tokyo, Japan ● or to Chemical Abstracts Service, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210 USA ●

Utiles compléments à la loi française des brevets

La nouvelle loi française des brevets apporte deux innovations importantes :

- une répression rapide de la contrefaçon,
- une faculté de clarification judiciaire des contrefaçons éventuelles.

La France s'est ainsi dotée de nouvelles armes juridiques envers les contrefacteurs. Symétriquement, il pourra être mis un terme aux accusations abusives de contrefaçon faites par un breveté à un concurrent. Telles sont les mesures essentielles prévues par la loi 84-500 du 27 juin 1984 qui tranche avec certaines habitudes du droit français.

En 1968, la France s'est dotée d'une loi moderne pour la protection des inventions. Cette loi, confortée en 1978, définit avec précision les actes de contrefaçon et les moyens juridiques offerts aux titulaires de brevets français pour poursuivre et réprimer les atteintes à leur monopole. Mais, en contrepartie, on pouvait déplorer la lenteur des actions judiciaires jusqu'à l'obtention d'une décision définitive permettant la réparation du préjudice causé au breveté.

La loi nouvelle a instauré une forme spéciale de référé, applicable à la contrefaçon, sous quatre conditions :

1. lorsqu'un brevet fait l'objet d'une exploitation en France, effective et sérieuse (ceci exclut les brevets servant de simple support à des importations),
2. si l'action judiciaire est engagée à bref délai par le breveté à compter du jour où il a eu connaissance des faits de contrefaçon,
3. si la poursuite des actes argués de contrefaçon devait entraîner pour le breveté un préjudice difficilement réparable,
4. si l'action au fond apparaît sérieuse au Président du Tribunal saisi.

Si ces conditions sont remplies, le Président, avant jugement au fond, pourra désormais interdire la poursuite des actes argués de contrefaçon.

Le Président pourra, il est vrai, subordonner cette interdiction à la constitution par le breveté de garanties capables d'assurer l'indemnisation du demandeur si l'action s'avérait ultérieurement non fondée, la contrefaçon n'étant par reconnue.

Ces mesures prennent donc en compte la nécessité de la célérité de l'intervention judiciaire en matière de contrefaçon, tout en imposant au juge de porter rapidement une première appréciation sur le litige.

Le régime français se rapproche ainsi nettement des procédures anglo-saxonnes de « Preliminary Injunction » (ou interlocutory injunction).

La loi nouvelle vise, complémentarément, à préserver le domaine public à l'égard des prétentions excessives des brevetés en introduisant une possibilité de jugement déclaratoire inspiré de la pratique américaine.

Toute personne qui effectue une exploitation industrielle sur le territoire français (ou fait des préparatifs effectifs et sérieux à cette fin) pourra maintenant demander à un breveté de prendre parti sur l'opposabilité de son brevet à l'égard de la description de cette exploitation par le demandeur.

Si le breveté omet de répondre dans les trois mois ou si ladite personne conteste la réponse du breveté, elle pourra en appeler au Tribunal. Celui-ci sera chargé de déclarer si le brevet fait (ou non) obstacle à l'exploitation en cause. Les frais de cette action seront toutefois à la charge du demandeur.

Ce jugement déclaratoire n'épuisera pas les droits du demandeur à requérir aussi la nullité du brevet, ni ceux du breveté à poursuivre le demandeur en contrefaçon si son exploitation s'écartere de la description fournie au Tribunal et jugée non-contrefaisante par celui-ci.

Une telle faculté de jugement déclaratoire constitue, en droit français, une innovation notable dérogeant au droit commun, car les tribunaux devraient autrement se déclarer incompétents à l'égard d'une action éventuelle. Le principe du jugement déclaratoire a été admis en matière de brevets d'invention, vu le caractère en lui-même dérogatoire au droit commun de cette institution.

Les deux mesures ponctuelles mais précises, ci-dessus exposées, renforceront certainement la puissance du brevet français dans un sens favorable à l'innovation industrielle.

La nouvelle loi française a introduit deux autres dispositions particulières :

- l'attribution de compétence du Directeur de l'Institut National de la Propriété Industrielle pour toutes les demandes de restauration de brevets déchu. Les Conseils en brevets auront donc compétence complète pour traiter de ces actions. Les décisions du Directeur pourront être portées devant la Cour d'Appel de Paris, de sorte que les actions en restauration pourront bénéficier de deux degrés de juridiction;
- la faculté d'assistance gratuite d'un Conseil en brevets d'invention pour les inventeurs démunis de ressources.

André Bouju
(Conseil en brevets)

Une « Windfall Profits Tax » française pour ELF-Aquitaine

A 4,6 milliards de francs, le bénéfice consolidé des 6 premiers mois de l'année est supérieur à celui obtenu tout au long de 1983. C'est l'exploitation des hydrocarbures hors de France qui a le plus participé à l'explosion des bénéfices. La direction d'ELF-Aquitaine se garde cependant de toute euphorie : le redressement de la chimie n'est pas définitivement acquis, la monnaie américaine pèse sur le raffinage et le

marché pétrolier ne sera pas toujours aussi porteur. En attendant, le Gouvernement a imposé le groupe pétrolier en prélevant environ 800 millions de francs sous la forme d'une taxe sur la production nationale d'hydrocarbures.

Partage rationnel des activités Pasteur-Mérieux

L'accord conclu entre les groupes ELF et Rhône-Poulenc permet de simplifier et de rationaliser les relations entre Pasteur et les deux grands industriels français du médicament, et d'améliorer la situation concurrentielle de la France sur des marchés essentiellement mondiaux.

Rappelons tout d'abord que l'Institut Pasteur reste indépendant et libre de négocier les résultats de sa recherche avec qui il veut (la clause de « First Refusal » avec Sanofi est abandonnée, s'étant révélée lourde et paralysante à la mise en œuvre). Les activités de l'Institut Pasteur Production se décomposent à peu près à raison de :

- 2/3 pour les vaccins et sérums; cette activité sera jointe à celle de Mérieux.
- 1/3 produits de diagnostic; cette activité (la plus rentable actuellement) rejoindra la Sanofi.

Ce partage s'explique d'abord par le fait que dans le domaine des vaccins, il est nécessaire d'avoir une gamme complète et un réseau mondial. L'accord conclu devra permettre, d'évidence, d'exploiter au mieux le capital de notoriété de Pasteur.

En revanche, le domaine du diagnostic reste l'apanage de sociétés petites, nombreuses et spécialisées. C'est ainsi que Rhône-Poulenc possède une petite activité dans ce secteur par l'Industrie Biologique Française, filiale de Pharmuka.

Bio-Mérieux, de son côté, exploite le domaine avec Becton-Dickinson, mais il s'agit là d'une entité totalement indépendante du groupe Rhône-Poulenc, contrairement à l'Institut Mérieux dont le capital est partagé entre Rhône-Poulenc (51%), la famille Mérieux (20%) et Marcel Dassault (15%).

Hoechst : premier producteur européen d'insuline humaine par voie biologique ?

Hoechst annonce, pour 1985, un programme d'investissement atteignant un volume total de 2,41 milliards de DM, dont 50 millions sont prévus pour un projet intéressant le domaine de la recherche génétique. Le Groupe a, en effet, l'intention de construire, à l'usine de Hoechst, une unité de production industrielle d'insuline humaine obtenue à partir de bactéries modifiées par manipulation génétique.

Le commerce international de gaz naturel en 1983 par pays exportateurs et importateurs

En 1983, le commerce international de gaz naturel * a dépassé 193 milliards de mètres cubes, soit une progression de 4,5 % par rapport à l'année 1982. Cet accroissement est essentiellement imputable au développement du trafic de gaz naturel liquéfié (+ 24 % en 1983) résultant de la montée en régime des exportations algériennes et de la mise en service d'une nouvelle chaîne de liquéfaction entre la Malaisie et le Japon. L'Algérie est ainsi devenue, en 1983, le premier pays exportateur mondial de gaz naturel liquéfié.

La part du GNL, dans les échanges

internationaux de gaz naturel est passée de 18,6 %, en 1982, à plus de 22 %, en 1983, et devrait dépasser 30 % dans les années 1990.

Malgré un essor rapide depuis 1970, le commerce international de gaz naturel ne représente encore que 12,5 % de la production gazière commercialisée dans le monde, soit environ quatre fois moins que le commerce international de pétrole rapporté à la production pétrolière mondiale.

Ces différences font apparaître, pour le gaz naturel, une plus grande correspondance géographique entre zones productrices et zones consommatrices que pour le pétrole brut. Les échanges gaziers internationaux concernent 16 pays exportateurs, dont 7 exportateurs de GNL et 25 pays importateurs, dont 6 importateurs du GNL.

* Source : CEDIGAZ

Pays exportateurs (en milliards de m³).

Pays	Transport par gazoducs	Pays	Transport par méthaniers
U.R.S.S.	59,22	Algérie	16,45
Pays-Bas	36,72	Indonésie	12,97
Norvège	23,36	Brunéi	7,16
Canada	20,71	Abu Dhabi	2,41
Afghanistan	2,28	Malaisie	1,55
Algérie	2,27	U.S.A.	1,37
Bolivie	2,23	Libye	0,77
Mexique	2,03		
R.F.A.	1,56		
Roumanie	0,20		
U.S.A.	0,19		
Total	150,77	193,45	42,68

Pays importateurs (en milliards de m³).

Pays	Transport par gazoducs	Pays	Transport par méthaniers
R.F.A.	33,50	Japon	25,46
U.S.A.	22,74	France	8,76
Italie	14,65	U.S.A.	3,76
France	14,19	Espagne	2,39
Grande-Bretagne	10,54	Belgique	2,28
Tchécoslovaquie	9,20	Italie	0,03
Belgique	7,49		
R.D.A.	6,75		
Pologne	5,55		
Bulgarie	5,10		
Hongrie	4,20		
Pays-Bas	2,70		
Yougoslavie	2,63		
Autriche	2,45		
U.R.S.S.	2,28		
Argentine	2,23		
Roumanie	1,50		
Suisse	1,48		
Divers	1,59		
Total	150,77	193,45	42,68

Procédé SNPE pour la diméthylhydrazine (UDMH)

Exposé par M. J. P. Konrat, Directeur du Département chimie de la SNPE, à la Table Ronde C.N.R.S.-Industrie du 12 juin 1984.

Le programme Ariane utilise pour la propulsion du premier étage de la fusée un combustible liquide, la diméthylhydrazine dissymétrique (UDMH). Dans les années 1965, un atelier avait été construit à Sorgues pour sa production, puis arrêté pour deux raisons :

- l'insuccès du programme européen ELDO avait fait disparaître le besoin ;
- la fabrication de l'UDMH se faisait alors en passant par un intermédiaire de synthèse, la diméthylnitrosamine, produit cancérigène dont il est apparu qu'il était très difficile de se protéger.

Cet ancien procédé, utilisé initialement aux États-Unis, ne le serait plus aujourd'hui que par l'U.R.S.S. et, peut-être, par la Chine. Le succès d'Ariane a conduit à la décision de mettre au point un nouveau procédé, basé cette fois sur la réaction Rashig de la chloramine (eau de Javel + ammoniac) sur la diméthylamine. Le professeur Cohen-Adad, de Lyon, a été chargé de l'étude de cette synthèse.

L'usine de production d'UDMH, basée sur les travaux du Professeur Cohen-Adad a été démarrée sans difficultés majeures en avril 1983 ; le produit obtenu a été qualifié par le CNES le 4 juin 1983.

L'UDMH devient maintenant un produit français ; le programme Ariane, qui s'appuyait jusque-là sur la fourniture d'une UDMH russe, a ainsi acquis l'indépendance pour son combustible.

Japon : production d'ammoniac en baisse et démarrage d'une unité basée sur le charbon

La production japonaise d'ammoniac, qui est relativement faible, de l'ordre de celle de la France, a chuté de 1,4 % (à 1,9 million de tonnes) pendant la période juillet 1983 à juillet 1984. La consommation s'est établie à 1,948 million de tonnes, dont 376 000 t pour les engrais (- 26,1 %) et 1,572 million de tonnes pour l'industrie (+ 8,6 %). En ce qui concerne les utilisations industrielles de l'ammoniac, le caprolactame a absorbé 344 000 t (+ 13,5 %), l'acrylonitrile 237 000 t (+ 8,3 %).

Kashima Ammonia, filiale de Mitsubishi Petrochemical et de Nitto Chemical va arrêter définitivement, en mars, la production de son unité de 313 500 t/an qui était lourdement déficitaire. De son côté, Sumitomo va fermer, en octobre 1985, son unité de 275 000 t/an à base de naphta située à Niihama. Il est vrai que Sumitomo sera approvisionnée par la nouvelle unité Ube Industries fondée sur le charbon et non

sur le naphta, matière première plus onéreuse. Cette unité de 1 000 t/j d'ammoniac utilise le procédé Texaco de gazéification du charbon développé conjointement avec Ube. C'est la première unité de taille industrielle à utiliser le charbon comme matière première et elle permettrait des économies importantes. Des discussions seraient en cours pour vendre le procédé en Chine et en Afrique du Sud.

Mexique : un projet pour une unité d'ammoniac

La compagnie pétrolière nationale mexicaine Pemex va construire une nouvelle usine d'ammoniac de 1 500 t/j à Ciudad Camargo. L'achèvement des travaux est prévu pour 1988. Ce projet vise à satisfaire les besoins locaux en expansion.

Du Pont renonce à produire du méthanol

Du Pont a décidé d'arrêter son unité de Beaumont (U.S.A.) au 1^{er} janvier 1985. Une décision due à la baisse des prix du méthanol (- 35 % depuis 1981) entraînée par l'arrivée des nouveaux producteurs. La firme américaine continuera à fabriquer des produits dérivés (formaldéhyde) et achètera son méthanol sur le marché (y compris aux Saoudiens).

Du Pont investit massivement en Europe dans les polymères et les élastomères spéciaux

Du Pont continue à investir pour renforcer ses positions dans les polymères qui constituent traditionnellement l'une de ses activités les plus rentables. Au sein de cette division, Du Pont développe toute une gamme d'élastomères spéciaux comme le Nordel (caoutchouc EPDM), le Néoprène (polychloroprène), le Vamac (copolymère éthylène-acrylique), l'élastomère fluoré Viton, le polyester thermoplastique Hytrel et le polyéthylène chlorosulfoné Hypalon. Dans la plupart de ces produits, la firme américaine détient un leadership mondial absolu et, depuis quelques années, elle renforce très sensiblement les capacités de production en Europe. Aux Pays-Bas,

d'importantes extensions sont en cours dans le Viton (160 millions de dollars d'investissements); une usine d'Hytrel sera bientôt mise en service au Luxembourg (40 millions de dollars) et une unité de 20 000 t/an d'Hypalon a démarré il y a quelques mois en Irlande du Nord.

De nouvelles capacités de production pour le polypropylène

L'extension de la capacité de l'unité de Sarralbe (Solvay) représente un investissement de 90 millions de francs, qui permettra de porter la capacité de production de polypropylène de cette unité, sur technologie propre de Solvay, de 105 000 à 135 000 t/an.

Par ailleurs, Hoechst va démarrer une nouvelle unité avant la fin de l'année. Cette unité, située à Kelsterbach, aura une capacité de 50 000 t/an. Elle mettra en œuvre un catalyseur à haute réactivité développé par Hoechst; cette nouvelle technologie est considérée comme un important pas en avant dans le domaine du polypropylène. A la fin de l'année prochaine, la firme allemande possèdera une capacité de 350 000 t/an en Europe, 35 000 t/an en Australie et 35 000 t/an en Afrique du Sud. Le polypropylène est actuellement la matière plastique de base dont le marché croît le plus rapidement en Europe et Hoechst n'est pas le seul producteur à augmenter ses capacités; la même politique est suivie par Himont, Solvay, Statoil et Alcudia.

La fin d'un monopole : un nouveau producteur de silice par voie sèche en R.F.A.

L'américain Cabot va s'associer à l'allemand Dynamit-Nobel pour produire à Rheinfelden, à partir de 1987, des silices de pyrogénéation. La capacité de l'unité est prévue à 7 000 t/an.

Degussa était jusqu'ici le seul producteur européen et leader mondial de ce type de silice qui est obtenue par pyrolyse de SiCl_4 dans une flamme de CO. Rhône-Poulenc produit en France des silices précipitées de voie humide, par acidification sulfurique de silicate de soude.

Les silices de voie sèche sont, entre autres, largement utilisées pour leur excellent pouvoir thixotropant.

R.-P. a décidé d'arrêter sa production de fibres acryliques

Rhône-Poulenc va diminuer, à partir de 1985, puis arrêter la fabrication de la fibre acrylique Crylor sur le site de Colmar. Les résultats du groupe français, au 9^e rang européen pour la fabrication des fibres acryliques avec une production de 21 000 t en 1983, ont été lourdement déficitaires l'an dernier dans le textile. Le site de Colmar sera reconverti dans la production de non-tissés.

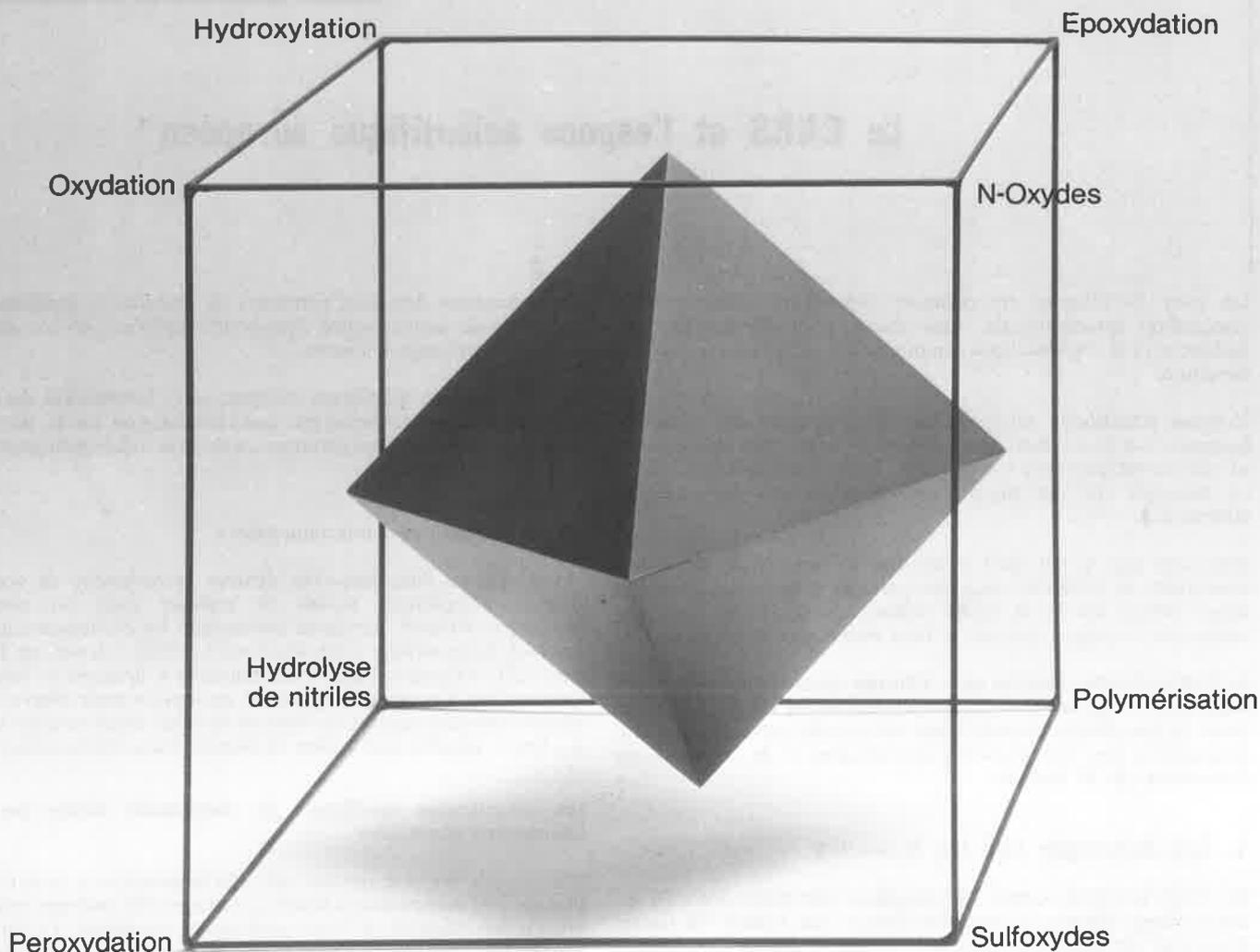
Publication de l'ECETOC

Résultats de l'essai circulaire sur la photodégradabilité des produits chimiques dans l'eau *

Dans son rapport technique n° 3, publié le 3 août 1981, ECETOC (le Centre d'Écologie et de Toxicologie de l'Industrie Chimique Européenne) présente les méthodes expérimentales d'évaluation de la photodégradation des produits chimiques dans l'environnement et met en évidence le critère auquel ces méthodes doivent satisfaire si elles doivent être à la fois scientifiquement adéquates et fournir des données pertinentes pour l'environnement. Pour l'évaluation de la photodégradabilité des produits chimiques présents dans l'environnement aquatique, il a été recommandé d'étudier dans un essai circulaire une technique mise au point par le Laboratoire de Photochimie à l'Université de Clermont-Ferrand.

Les résultats de l'essai circulaire sont actuellement présentés et discutés en détail dans le nouveau rapport technique ECETOC n° 12 du 12 juin 1984, intitulé : « La phototransformation des produits chimiques dans l'eau : résultats de l'essai circulaire ». L'essai circulaire a été effectué en 1982-1983 par 12 laboratoires industriels et l'Université, utilisant le même procédé expérimental et des appareillages de formes légèrement différentes pour déterminer les rendements quantiques de la phototransformation dans l'eau de quatre produits chimiques de référence. Les variations dans la réalisation expérimentale se révèlent comme étant moins importantes que l'adhésion au protocole pour obtenir des valeurs adéquates de rendement quantique. Le rapport comprend une description détaillée de la méthode expérimentale utilisée. A partir du rendement quantique, la demi-vie dans l'environnement d'un produit chimique peut être calculée et tous les détails des calculs sont fournis.

* Des copies de ce rapport peuvent être obtenues auprès du Dr W. J. Bontinck, ECETOC, 250, avenue Louise, B.P. 63, B-1050 Bruxelles.



Toutes les dimensions de la synthèse par l'oxygène actif

Les produits peroxydés ne peuvent-ils pas faciliter vos synthèses grâce à la puissance de l'oxygène actif ?
Les peroxydes liquides ou solides mettent à votre disposition la puissance de l'oxygène actif dans les conditions de votre choix : en milieu aqueux ou organique.
Pour vos synthèses par l'oxygène actif, vous avez intérêt à vous informer auprès du spécialiste français qui offre le plus grand choix de produits peroxydés.



L'AIR LIQUIDE
DÉPARTEMENT CHIMIQUE

Service technique d'applications
80, avenue de la République, 93300 Aubervilliers - (1) 833.09.89.

Coupon à renvoyer à L'Air Liquide Département Chimique
Service technique d'applications :
80, avenue de la République, 93300 Aubervilliers.
(1) 833.09.89.

Monsieur

Établissement

Adresse

..... Tél.

souhaite une information complémentaire sur les produits peroxydés.

Le CNRS et l'espace scientifique européen *

Les pays de l'Europe ne pourront répondre et résister à la compétition internationale, sans s'unir pour développer leur recherche et leur technologie comme ils se sont unis dans d'autres domaines.

L'espace scientifique européen ne se construira pas sans les hommes. Fort de ses chercheurs et de ses ITA, le CNRS entend jouer un rôle décisif dans cette construction, en facilitant les coopérations en commun sur des sujets bien identifiés dans les meilleurs laboratoires.

Préoccupé par le fait qu'il y ait plus de chercheurs du CNRS séjournant en Californie pour des périodes d'un an ou plus que dans l'Europe des 21, le CNRS s'efforce de développer vers nos voisins les échanges qui ont si bien réussi aux États-Unis.

Le CNRS collabore avec les pays d'Europe en mettant en place des conventions avec ses homologues, en favorisant les stages longue durée de chercheurs, en participant aux grands instruments et aux programmes des Communautés européennes et de la Fondation Européenne de la Science.

1. Les échanges par les hommes

En 1983, le CNRS a reçu 347 stagiaires européens dont 76 au Département Chimie, la majorité d'entre eux venant de Grèce, d'Espagne, de R.F.A., de Grande-Bretagne et d'Italie. Par ailleurs, 397 ressortissants de différents pays européens sont chercheurs aux CNRS, les Anglais étant les plus nombreux (82).

De leur côté, parmi les chercheurs du CNRS ayant effectué des séjours de recherche dans des pays européens, 60 l'ont fait pour une longue durée.

Pour accroître ce flux et développer la collaboration entre laboratoires européens sur des sujets de recherche communs, plusieurs types d'actions sont utilisés :

Signature de conventions d'échanges avec des partenaires européens

Le CNRS a des conventions d'échanges avec 10 pays européens, membres du Conseil de l'Europe (voir annexe).

Action incitative Europe ou ATP Europe

Cette structure permet notamment d'apporter aux chercheurs du CNRS souhaitant effectuer un séjour post-doctoral en Europe, un complément de salaire et une aide pour des missions, leur installation, etc. Elle sert aussi à financer des projets spécifiques de coopération. Cette action sera renforcée en 1985. Par ailleurs, le CNRS propose de créer un *fonds d'intervention européen* pour résoudre les problèmes d'échange posés par des chercheurs européens n'étant pas sur des postes statutaires.

* Ce dossier a été réalisé avec l'aide de la Direction des Relations et de la Coopération Internationales du CNRS.

Ces procédures devraient permettre de résoudre le problème des disparités de salaires entre chercheurs européens et accroître la mobilité d'un pays à l'autre.

Les échanges de chercheurs tisseront entre laboratoires des liens étroits qui seront renforcés par une collaboration suivie, suscitant publications et colloques communs, voire des collaborations sur des sujets de recherche.

ATP « Comparaisons internationales »

Les conditions dans lesquelles s'exerce la recherche en sciences sociales l'empêchent parfois de replacer dans un contexte historique, culturel, juridique, idéologique les événements qu'elle analyse. Pour corriger cette situation, le CNRS a lancé, en 1982, une ATP « Comparaisons internationales » destinée à favoriser l'association d'équipes françaises et étrangères pour effectuer des recherches comparatives en sciences sociales. Dans ce cadre existe à l'heure actuelle une action bi-latérale franco-britannique.

Les programmes spécifiques de coopération initiés par les laboratoires eux-mêmes

Une récente enquête portant sur 250 laboratoires a montré que plus de 300 publications scientifiques avaient été réalisées entre les laboratoires français et leurs partenaires européens. Ce type de coopération crée un réseau national de liens entre les chercheurs.

2. Collaborations multilatérales

Les accords bilatéraux entre le CNRS et un organisme de recherche européen représentent une part prépondérante de l'action du CNRS en Europe. Mais, par le biais de la CEE (Direction XII), de la Fondation Européenne de la Science, de l'OCDE, et d'autres organismes, le CNRS est partie prenante dans plusieurs grands programmes de recherche européens.

Ce sont principalement :

- avec la CEE :
 - le programme ESPRIT concernant les technologies de l'information,
 - le programme FAST sur l'évaluation et la prospective de la science,
 - le programme CODEST : stimulation de l'efficacité du potentiel scientifique et technique.

Dans ces programmes, le CNRS intervient sur les thèmes suivants : matériaux et composants électroniques, systèmes experts, informatique sur les systèmes parallèles application aux réseaux, biotechnologies, technologie travail emploi modes de vie, informatisation des bibliothèques.

- avec la Fondation Européenne de la Science :
 - Sciences humaines et sociales : migrations - minorités ethniques, seconde acquisition du langage pour les migrants;

- Sciences de la vie : programme européen de formation sur les neurosciences, écotoxicologie et écosystèmes forestiers;
- Chimie : polymères;
- T.O.A.E. : géotraverse européenne;
- Physique nucléaire : rayonnement synchrotron.

Le CNRS participe aux différents séminaires, colloques organisés dans ces multiples secteurs.

3. Les grands instruments et les laboratoires communs

- Le CNRS est partenaire de la Max Planck Gesellschaft (RFA) et de l'Institut Géographique National Espagnol dans l'Institut d'Astronomie Millimétrique (IRAM) dont le siège est à Grenoble.
- Il participe aux côtés du CEA, avec les Allemands et les Anglais, à l'Institut Max Von Laue-Paul Langevin (ILL), réacteur à très haut flux, à Grenoble.
- Avec 5 organismes de recherche européens (Grande-Bretagne, République Fédérale, Finlande, Norvège, Suède), le CNRS a créé EISCAT, sondeur à diffusion incohérente pour l'étude de l'ionosphère.
- Le Service National des Champs Intenses à Grenoble est un laboratoire mixte CNRS-Max Planck Gesellschaft.
- Le Laboratoire de Cork (laboratoire européen de diodes millimétrique EMDL) associe, depuis le 1^{er} mai 1974, le Science and Engineering Research Council de Grande-Bretagne, la Max Planck Gesellschaft (RFA), le CNRS et l'University College de Cork (Irlande) pour la fabrication de diodes utilisées dans la détection de radiations millimétriques (radio-astronomie millimétrique).
- Enfin, le CNRS est partie prenante dans les organismes européens que sont l'EMBO, le CERN, l'ASE.

4. Des représentants du CNRS dans des pays européens

Pour l'instant, deux bureaux représentent le CNRS dans les pays avec lesquels s'est instaurée la coopération la plus étroite : à Bonn en RFA et à Londres en Grande-Bretagne.

De plus, pour tenir les chercheurs en sciences sociales informés des programmes qui se développent dans plusieurs pays européens et, inversement, diffuser les recherches entreprises par les équipes françaises favorisant ainsi contacts et coopération, des correspondants scientifiques-sciences sociales ont été installés à Londres, Bonn et Vienne.

5. Comité consultatif « Europe »

Par décision du 4 mai 1984, un Comité consultatif « Europe » a été créé auprès de la Direction des Relations et de la Coopération Internationales. Monsieur Guy Ourisson en assure la présidence. Il a notamment pour rôle d'examiner de nouveaux projets ou la poursuite de coopérations déjà existantes avec les organismes partenaires européens.

Certaines actions de recherche acceptées, pour leur partie principale, par l'une des commissions scientifiques compétentes (Comité National, Comités d'ATP, PIR, etc.) pourraient être utilement renforcées par une coopération avec des équipes étrangères. Le Comité consultatif « Europe » du CNRS se propose de contribuer au financement de telles actions, dans la mesure où le projet principal aurait été accepté et financé, ATP, ASP... et où la coopération prévue se ferait avec une équipe de l'un des pays participant à la Fondation Européenne de la Science ou au Conseil de l'Europe (CEE, plus Autriche, Espagne, Finlande, Islande, Norvège, Portugal, Suède, Suisse, Turquie, Yougoslavie).

Cette participation financière pourra contribuer, notamment, à faciliter les échanges de chercheurs. Les demandes de coopérations internationales pourront être présentées (formulaires disponibles à la DRCI, CNRS, 15 Quai Anatole France, 75007 Paris), en même temps que le projet de recherche principal, à la Direction scientifique qu'il s'agisse d'actions nouvelles ou après acceptation de ce projet dans le cas d'actions déjà existantes. Dans l'un ou l'autre cas, une copie doit être adressée à la DRCI. Elles préciseront, outre un projet de budget indiquant les priorités et le calendrier prévu, le bilan actuel des collaborations avec l'équipe étrangère et les démarches entreprises par cette dernière pour la même opération. La même procédure pourra être appliquée à l'examen par le Comité « Europe » de demandes de compléments de financement pour le « volet européen » d'actions spécifiques financées par l'une des Directions scientifiques du CNRS.

Annexe

Pays et organismes européens avec lesquels le CNRS a conclu des conventions d'échanges et accords de coopération scientifique

Belgique

- Culture française : Commissariat général des relations internationales de la communauté française.
- Culture néerlandaise : Commissariat général pour la coopération internationale culturelle : programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre; toutes disciplines.

Espagne

- Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (C.S.I.C.) : programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre, toutes disciplines.

Finlande

Académie des Sciences : programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre, toutes disciplines.

Grande-Bretagne

- Royal Society :
- programme établi du 1^{er} avril 1985 au 31 mars 1986,
- un programme pour les sciences exactes,
- un programme restreint pour jeunes ingénieurs,
- priorité donnée aux séjours de longue durée.

- British Council :
 - programme établi du 1^{er} avril 1985 au 31 mars 1986,
 - toutes disciplines.
- Medical Research Council :
 - programme établi du 1^{er} avril 1985 au 31 mars 1986,
 - sciences fondamentales liées aux problèmes biomédicaux,
 - séjours de plus de trois mois.
- Université de Londres :
 - programme établi du 1^{er} septembre 1985 au 31 août 1986,
 - une année universitaire dans un laboratoire de cette Université.
- British Academy :
 - sciences humaines et archéologie,
 - programme établi du 1^{er} avril 1985 au 31 mars 1986,
 - chercheurs de haut niveau (doctorat d'Etat).
- Economic and Social Research Council :
 - programme établi du 1^{er} avril au 31 mars de chaque année,
 - sciences sociales et sciences économiques,
 - séjours de 3 à 12 mois.
- Science Research Council :
 - sciences exactes (excepté sciences de la vie),
 - échanges réalisés dans le cadre d'un programme spécifique retenu par les deux parties.

Grèce

- Fondation Nationale de la Recherche Scientifique de Grèce :
- programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre,
 - toutes disciplines.

Irlande

- National Board of Science and Technology (NBST) : programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre.

Italie

- Consiglio Nazionale delle Ricerche (C.N.R.) :
- programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre; toutes disciplines.

Pays-Bas

- Organisation Néerlandaise pour le Développement de la Recherche Scientifique (Z.W.O.) :
- programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre, toutes disciplines.

République Fédérale Allemande (RFA)

- Deutsche Forschungsgemeinschaft (D.F.G.) :
 - programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre,
 - toutes disciplines,
 - séjours de 15 jours *minimum* à un an.
- Max Planck Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (M.P.G.) :
 - programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre,
 - toutes disciplines,
 - séjours de moyenne et longue durée.
- Arbeitsgemeinschaft der Grossforschungseinrichtungen (A.G.F.) :
 - programme établi du 1^{er} janvier au 31 décembre,
 - sciences exactes.

Suède

- Conseil Suédois de Recherche en sciences naturelles (N.F.R.) :
 - programme établi du 1^{er} juillet au 30 juin,
 - sciences exactes seulement.
- Conseil suédois pour la recherche en humanités et sciences sociales (HSFR) :
 - programme établi du 1^{er} juillet au 30 juin.

. **Société de Chimie Industrielle**
. **Société Française de Chimie**

Société de Chimie Industrielle

Fédération Européenne du Génie Biologique

Symposium international sur les biocatalyseurs en synthèse organique

Ce Symposium international est organisé, du 14 au 17 avril 1985, par la KNCV (Société chimique royale des Pays-Bas) et la NBV (Société biotechnologique des Pays-Bas). Il est placé sous le patronage de la Fédération Européenne du Génie Biologique (Groupe de travail « Biocatalyseurs immobilisés »). La manifestation se tiendra à Noordwijkerhout (Pays-Bas).

Cinq sessions sont au programme :

1. Les enzymes comme catalyseurs : potentiel et limites.
2. Problèmes principaux et tendances en synthèses organiques.
3. Que peut faire la biotechnologie pour l'industrie chimique, la recherche ?
4. Applications élargies des biocatalyseurs.

5. Applications spécifiques et futures.

Renseignements : J. Tramper, Agricultural University, Dpt. of Food Science, Food and Bioengineering Group, De Dreijen 12, 6703 BC Wageningen, Pays-Bas.

Sommaire de la revue *Analisis*

Vol. 12, n° 8, octobre 1984

Possibilité de transposition en chromatographie en colonne des résultats obtenus en chromatographie sur couches minces, par C. Gonnet, M. Marichy.

Le but de cette mise au point est de donner le principe d'une transposition et d'en discuter les conditions de validité en fonction des domaines d'utilisation : chromatographie d'adsorption sur silice, chromatographie sur silice greffée.

Analyse des silices greffées par attaque au moyen d'acide fluorhydrique aqueux et chromatographie en phase gazeuse, par C. Gaget, D. Morel, M. Traoré, J. Serpinet.

Cette méthode simple et sûre permet de reconnaître la nature du greffon mono- ou bifonctionnel.

Étude de deux minéralisations appliquées aux dosages des éléments minéraux dans les végétaux, par G. Ledent, R. de Borger, S. Vanhentenrijk.

L'étude critique de deux modes de minéralisation des végétaux est faite par l'intermédiaire de l'analyse des résidus subsistant après dissolution de dix plantes différentes.

- Recueil des communications (en anglais) orales et par affiches :

3^e Congrès international Informatique et génie chimique,

19-21 avril 1983, Paris,

Prix des recueils (deux vol.) : 600 F, t.t.c.

- Recueils des communications :

13^e Conférence internationale des Arts Chimiques

Colloque 1 : Les aciers spéciaux dans le transport et le stockage des produits chimiques et pétroliers,

Colloque 2 : Nouvelles techniques de fractionnement des mélanges. Le développement des procédés en 1983.

Colloque 3 : Problèmes actuels dans les techniques de fermentation,

Prix des recueils (1, 2 et 3) : 200 F t.t.c. chacun.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,
28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris
Tél. : (1) 555.69.46.

+ frais de port (par avion pour les pays non européens).

Examen théorique de certaines interférences interéléments, sur binaires, en spectrométrie d'absorption atomique avec flammes, par N. Bois, J. Louvrier, I. A. Voïnovitch.

Les auteurs ont envisagé de relier ces interactions à divers paramètres (numéro atomique, rayon atomique, énergie liée à la température de la flamme utilisée, transitions spectrales et énergies correspondantes mises en jeu, interactions électronique et en phase condensée).

Dosage de l'étain minéral et organique en traces dans les eaux par spectrophotométrie d'absorption atomique avec génération, décomposition d'hydrures, par R. Pinel, I. G. Gandjar, M. Z. Benabdallah, A. Astruc, M. Astruc.

Ce travail décrit une optimisation de la détermination de l'étain

total dans l'eau par absorption atomique avec génération et décomposition d'hydrure .

Colour changes of metallochromic and screening indications for direct chelometric titration of Fe (III), par J. Martinez Calatayud, M. C. Pascual Marti.

Étude du changement de couleur des indications métallochromiques et mixtes pour le dosage du Fe (III) par l'EDTA.

Diffraction θ - θ à axe horizontal pour l'étude aux rayons X des structures des liquides, par N. Broll.

L'appareil décrit permet d'obtenir, non seulement des diagrammes de diffraction d'échantillons liquides, mais aussi des poudres cristallines avec une précision suffisante.

Société Française de Chimie

Division Chimie organique

Journée du 14 décembre 1984

La Journée de la Division se tiendra dans l'amphithéâtre A de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P.-et-M. Curie, Paris 5^e.

Le programme est le suivant :

9 h, Présentation.

9 h 15, P. Caubère (Professeur à l'Université de Nancy) : *Les réducteurs complexes et leurs applications*.

10 h 30, A. Alexakis (Chargé de recherche au CNRS, Université P.

et M. Curie) : *Organo-cuivreux et diastéréosélection. Synthèse de produits optiquement actifs*.

11 h 15, Michael P. Cava (Professeur à l'Université de Pennsylvanie) : *A la recherche de réactifs organo-tellurés*.

14 h 30, A. Collet (Maître de recherche au CNRS, Collège de France) : *Récepteurs moléculaires « sur mesure » : une solution possible pour le dédoublement du fluorochloro-bromométhane*.

16 h, Jack E. Baldwin (Professeur à l'Université d'Oxford) : *Recent investigations on biosynthesis*.

Section Centre

Réunion du 13 décembre 1984

Une réunion scientifique, organisée par la Section Centre et l'Institut Choay, aura lieu, le 13 décembre 1984 de 9 h à 12 h 30, à l'Université d'Orléans, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées sur le thème : *L'héparine et ses fragments : structure, biosynthèse et synthèse organique*.

Le programme en sera le suivant :

- J. Choay (Paris) : *De la biologie à la synthèse organique*.
- U. Lindahl (Uppsala) : *Biosynthetic and Biochemical Approaches*.
- B. Casu (Milan) : *The NMR Approach*.
- P. Sinay (Orléans) : *L'approche synthétique*.

Cette réunion européenne est ouverte à tous et devrait rassembler biologistes, biochimistes et chimistes organiciens.

Plis cachetés

La SFC a enregistré les plis cachetés suivants :

• Le 21 mai 1984, de Rhône-Poulenc Films (MM. Eyraud et Grosjean), sous le numéro 1985.

• Le 11 juillet 1984, de MM. Marc Tordeux et Claude Wakselman, sous le numéro 1986.

• Le 21 septembre 1984 :

— de Rhône Poulenc Recherches :

L 0562 sous le n° 1987

L 0563 sous le n° 1988

L 0564 sous le n° 1989

L 0565 sous le n° 1990

L 0566 sous le n° 1991

— de Rhône Poulenc Spécialités Chimiques :

L 0562 bis sous le n° 1992

L 0563 bis sous le n° 1993

L 0564 bis sous le n° 1994

L 0565 bis sous le n° 1995

L 0566 bis sous le n° 1996

— de Rhône Poulenc Chimie de Base :

L 0562 ter sous le n° 1997

L 0563 ter sous le n° 1998

L 0564 ter sous le n° 1999

L 0565 ter sous le n° 2000

L 0566 ter sous le n° 2001

Bulletin de pré-inscription à la S.F.C.

Année 1985

Je désire adhérer à votre Société en 1985. Prière de me faire parvenir la documentation nécessaire pour cette inscription à l'adresse suivante :

Nom et Prénom (en capitales) M. Mme Mlle :

Titres et diplômes universitaires :

Adresse (à laquelle je désire recevoir les informations de la Société) :

.....

.....

Activités professionnelles :

A le 198

Signature du demandeur :

Veuillez adresser le présent bulletin au Secrétariat général de la Société Française de Chimie, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris France.

Publications de S.F.C. 84

Les nombreux travaux originaux présentés au cours du Congrès SFC 84 de Nancy (17-21 septembre 1984) seront publiés dans les revues scientifiques suivantes :

- *Bulletin de la Société Chimique* (colloques 1, 2, 3, 5, 10);
- *Journal de Chimie Physique* (colloques 8, 9, 11, 12);
- *Nouveau Journal de Chimie* (colloques 6, 7);
- *Revue de Chimie Minérale* (colloque 4).

L'ensemble des travaux correspondant à un même colloque paraîtra dans une livraison unique du journal choisi. L'ensemble des publications sera, autant que possible, groupé dans le temps; il est programmé avant l'été 1985.

BULLETIN DE SOUSCRIPTION

Nom : Prénom :

Adresse :

.....

m'inscris pour recevoir :

- l'ensemble des publications des travaux et mémoires au prix de 338,00 F T.T.C.
- le numéro de Comptes Rendus de *L'actualité chimique* au prix de 30,00 F T.T.C.

Ci-joint règlement de F par chèque bancaire, postal * libellé au nom de la Société Française de Chimie.

N.B. — Il est impératif que chaque Bon de Souscription soit accompagné du règlement correspondant pour être enregistré.

* Barrer la mention inutile.



• **Traductions techniques**, région Montpellier, Français, Anglais, Allemand, Hongrois (parlés et écrits couramment, par licenciée Sorbonne et U.S.A.).

Domaines : Médical (médecine, biochimie et psychiatrie) et scientifique.

Mme M. Emanuel, 3, rue du Temple, 34190 Saint-Bauzille-de-Putois. Tél. (dom.) : (16) 67.73.73.42.

J. F. 26 ans, Docteur-Ingénieur chimie organique (polymères, synthèses supportées de peptides et d'oligonucléotides) cherche poste d'ingénieur en recherche ou développement dans société située à Paris ou en proche banlieue. S'adresser à : Clavelin Véronique, 37, rue de Joly, 94000 Créteil. Tél. : (1) 339.93.41.

• **A céder** : RMN A-60 D. 1968, s'adresser à M. Lefort, GR 12, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais. Tél. : 687.33.55.

• **A vendre** : cause double emploi :
 • Journal of Organic Chemistry 1966 à 1983.
 • European Journal of Medicinal Chemistry (Chimie Thérapeutique) 1966 à 1982.
 • Journal of Medicinal Chemistry 1982-1983.

Écrire à Laboratoire Human-Pharm, 94, rue Édouard-Vaillant, 92300 Levallois-Perret.

• **A céder** : Collection Journal de Chimie Physique, 1951 à 1978 (complète sauf un numéro de 1975 et 5 de 1977) et collection du Bull. Soc. Chim. de France, 1936 à 1969 (complète sauf un numéro de 1944). Quelques années reliées toile. S'adresser à : A. Bernanose, 219, rue Jeanne-d'Arc, 54000 Nancy. Tél. : (8) 340.01.34.

A Vendre :

- Annual Reports, série B, 63 à 82;
- Coll. Czech. Chem. Comm., 65 à 73;
- J. Amer. Chem. Soc., 75 à 80;
- Israël J. Chem., 70;
- J. Chem. Soc. (B), 70;
- Chem. in Britain, 65 à 84;
- Chem. Eng. News, 75 à 79 et 83;

S'adresser à : M. D. Lefort, GR 12, C.N.R.S., 2, rue H.-Dunant, 94320 Thiais. Tél. : 687.33.55.

A Vendre, cause double emploi : Tables semestrielles du Chemical Abstracts de 1977 (86) à 1980 (93). Écrire à Société Chimique n° 294.

Offre d'emploi

Dans le cadre du développement de son département Infra-Rouge à transformée de Fourier, BRUKER propose un deuxième poste d'ingénieur d'applications pour les laboratoires de démonstration IRFT de Wissembourg (Bas-Rhin) et de Wissous (91320) (près d'Orly). Les fonctions de ce poste consistent :

- à prospecter le marché de la spectroscopie Infra-Rouge;
- à organiser des démonstrations sur les appareils IRFT;
- à prendre en charge l'assistance « clients » après l'installation de l'appareil;
- à susciter des collaborations avec des chercheurs universitaires ou privés.

Le candidat sera docteur en 3^e cycle ou docteur ingénieur avec une bonne expérience de la spectroscopie IR (si possible IRFT). La connaissance de la langue anglaise est indispensable (langue allemande très utile). Le candidat devra être disponible rapidement et accepter des déplacements en France et, éventuellement, en Afrique du Nord.

Les candidatures doivent être adressées à :

M. G. Hermann, Sadis BRUKER SPECTROSPIN, 34, rue de l'Industrie, BP. N. 67160 Wissembourg. Tél. : (88) 94.98.77.

Table des annonceurs

VARIAN.....	4-75	DU PONT DE NEMOURS	67
VERLAG CHEMIE.....	6	G.I.A. 84	74
EXPOQUIMIA 84.....	16	S.P.I.	76
S.C.F.....	18-34-42-58	CHEMICAL ABSTRACT SERVICES.....	78-79
MERCK.....	61	L'AIR LIQUIDE	83
HELVETICA CHIMICA ACTA	66	PERKIN-ELMER.....	Couv. IV

Des spectres encore plus rapides en UV/VISIBLE. Voici le LAMBDA 3840 à barrette de diodes de PERKIN-ELMER



Le Lambda 3840 à barrette de diodes (à droite) avec l'ordinateur de la série 7000 de Perkin-Elmer

Le LAMBDA 3840 à barrette de diodes allie la vitesse à des performances inégalées à ce jour.

Le système optique unique du LAMBDA 3840 associé à la puissance de l'ordinateur professionnel 16 bits PERKIN-ELMER de la série 7000, amène des performances jamais atteintes par aucun autre des spectromètres à barrette de diodes disponibles sur le marché.

La résolution peut être choisie par l'utilisateur à partir de 0,25 nm, le taux de lumière parasite est spécifié avec précision pour être inférieur à 0,05 % à 220, 340 et 370 nm suivant les normes ASTM. Maintenant, vous pouvez obtenir des spectres de haute qualité en une seconde !

L'ordinateur de la série 7000 et les logiciels.

Les ordinateurs professionnels de la série 7000 comportent un écran couleur de grande dimension, huit touches de fonctions préprogrammées, 64 touches de fonction et 644 K de RAM permettant le contrôle total de l'instrument.

Un logiciel guidé par un menu et les touches de fonction préprogrammées font du LAMBDA 3840 un appareil très simple de manipulation.

Le logiciel de spectroscopie PECUV de Perkin-Elmer justifie le graphisme couleur haute résolution et comporte plus de 50 commandes permettant de sauvegarder

le retour et la manipulation des données spectrales.

Pour en savoir plus, contactez :

PERKIN-ELMER S.A. Division Instruments

B.P. 67
1, Rue Franklin
78391 BOIS D'ARCY CEDEX
Tél.: (3) 460.61.62

PERKIN-ELMER