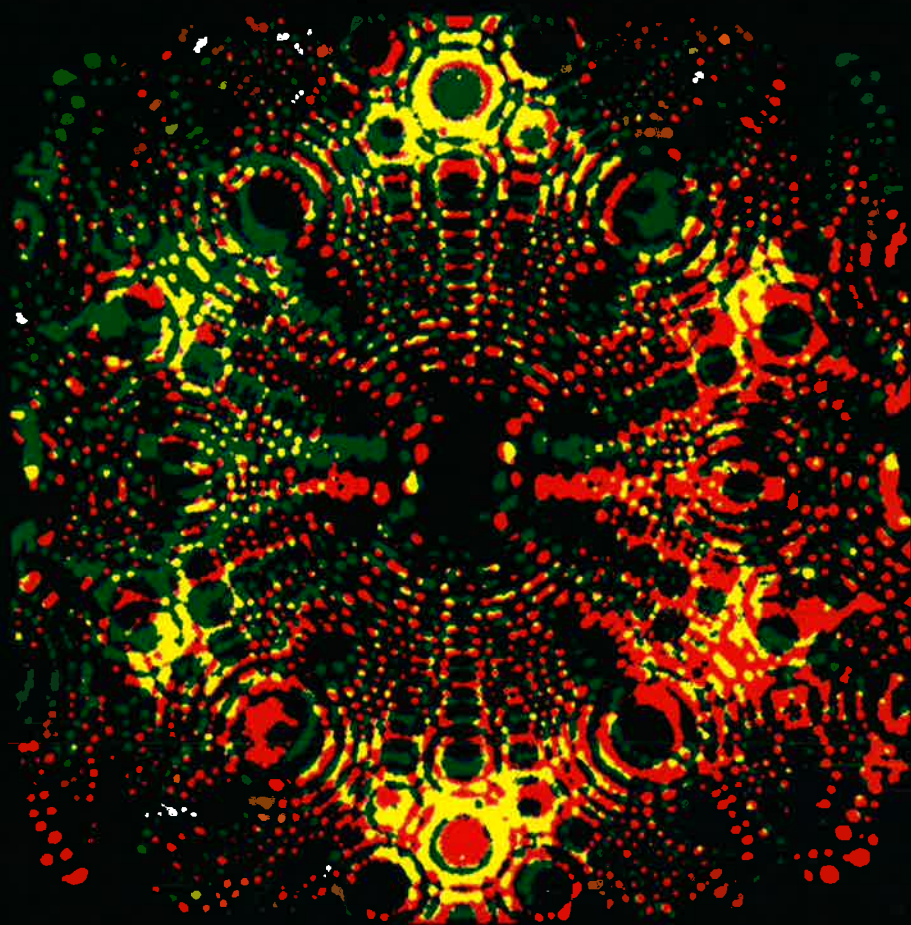


L'actualité
chimique

publiée
par la
Société
Chimique
de France

octobre 1973

n° 5



Nouvel établissement commercial PROLABO

au 65, boulevard RICHARD-LENOIR Paris XI^e

PROLABO vient d'ouvrir le 17 septembre 1973 un nouvel établissement commercial qui offre aux laboratoires un ensemble de services sans doute unique en France et même en Europe continentale.

Dans des bâtiments neufs, dont l'architecture et l'aménagement interne sont justement adaptés à leur destination, sont rassemblés des services d'accueil, de renseignements et de vente, autour d'une spacieuse *salle d'expositions* donnant sur le boulevard Richard-Lenoir. Un *parking* situé au premier sous-sol, relié directement au hall d'accueil par ascenseur, attend les véhicules des visiteurs. L'établissement est *ouvert sans interruption de 8 h 15 à 17 h 15 du lundi au vendredi.*

Les *Services de vente* dits "Chalands" et les *Services de livraisons* disposent d'un *stock* de marchandises exceptionnel : le *magasin d'appareils de laboratoires* est le magasin central de PROLABO, offrant le maximum de possibilités (plus de 10000 articles en stock). Le *magasin de produits chimiques* tient en stock pour enlèvement immédiat 3000 produits différents. D'autres produits peu courants peuvent être approvisionnés sous 24 heures à partir des magasins principaux de PROLABO à Vitry-sur-Seine.

Les *guichets de renseignements* technico-commerciaux ont pour rôle d'informer la clientèle sur les *prix*, sur les *marchandises disponibles*, sur les *commandes en cours d'exécution*; ils distribuent documentation et *catalogues*. Une équipe nombreuse de techniciens et d'ingénieurs est présente sur place, pour donner des renseignements techniques, effectuer des *démonstrations* d'appareils ou des essais en laboratoire. Ils disposent d'*ateliers de service et de réparations.*

Le magasin d'exposition de PROLABO *rue des Ecoles* vient d'être fermé, car le nouveau magasin du Boulevard Richard-Lenoir offre une surface beaucoup plus grande et des possibilités de stationnement incomparablement meilleures.



**NOUVEAU NUMERO
DE TELEPHONE
(1) 355.44.88**

PROLABO

Siège social : 12, rue Pelée PARIS XI^e

Télex : 68566 PROLABO PARIS

Adresse postale :

B.P. 200 - 75526 PARIS CEDEX 11

* au 65, boulevard RICHARD-LENOIR Paris XI^e

Nouvel établissement commercial PROLABO



Pour venir en voiture légère :

Prendre le boulevard Richard-Lenoir depuis le boulevard Voltaire vers la Bastille, tourner à droite dans la rue Pelée, puis à nouveau à droite dans la voie nouvelle, et descendre dans le parking souterrain (hauteur limite 2,35 m) PROLABO indiqué par des pancartes fléchées. Le parking communique par ascenseur avec le hall d'accueil.

Pour venir en camion :

Les chargements et déchargements s'effectuent sur les quais au 12, rue Pelée et au début de la voie nouvelle.

Pour venir en métro :

La station RICHARD-LENOIR, sur la ligne PANTIN - PLACE D'ITALIE, est en face de l'entrée du hall d'accueil au 65, boulevard Richard-Lenoir.

Les différents services offerts à la clientèle de PROLABO dans ce nouvel ensemble sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Les repères A, B, C, D, renvoient au plan de situation.

A 65, bd Richard-Lenoir :

Hall d'accueil et magasin d'expositions, laboratoire de démonstrations, magasins de vente de produits chimiques et d'appareils de laboratoire, bureaux commerciaux, comptabilité clients et fournisseurs.

B Dans la voie nouvelle :

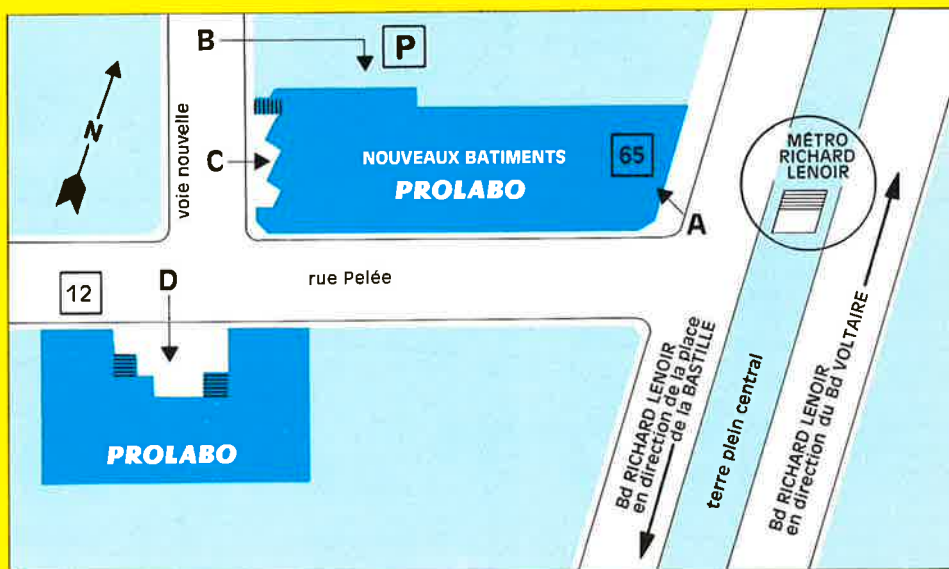
A 50 m à droite, entrée du parking des clients.

C Dans la voie nouvelle :

Au coin de la rue Pelée, quai d'enlèvement des commandes préparées.

D Au 12, rue Pelée, dans la cour :

Réception des appareils de laboratoire. Expédition des appareils de laboratoire.



**NOUVEAU NUMERO
DE TELEPHONE
(1) 355.44.88**

PROLABO

Siège social : 12, rue Pelée PARIS XI^e

Télex : 68566 PROLABO PARIS

Adresse postale :

B.P. 200 - 75526 PARIS CEDEX 11

Sommaire

- 3 Point de vue**
Les Américains et la science
par André Kaspi
- 7 L'I.U.P.A.C.**
Rapport général du Président J. Bénard sur l'état
de l'Union
- 14 Faisons le point**
Photochimie. I. Principes
par Jean Kossanyi
- 27 La chimie et la vie**
*Enzymes immobilisées en structure : étude et
applications*
par G. Broun
- 41 Enseignement**
Les programmes expérimentaux de chimie dans
l'enseignement secondaire
- 50 Le laboratoire**
Recherche. Développement. Appareils. Produits
nouveaux
- 55 Les livres**
Analyses des livres reçus
- 65 Pages d'histoire**
Lavoisier
par Chemicus
- 69 Nouvelles de l'étranger**
L'Association des chimistes suisses
par Françoise Beer-Poitevin
- 72 Communiqués et informations**
Appel d'offres du Comité « Matériaux
macromoléculaires »
La vie universitaire
- 76 Informations S.C.F.**
Réunions
Communiqués S.C.F.
Nouveaux Membres
Compte rendu des séances des Sections régionales
Demandes et offres diverses

Administration - Rédaction Publicité

250, rue Saint-Jacques
75005 Paris
Téléphone : 033.20.78
325.20.78

Lucien Ducret
Rédacteur en Chef

Comité de patronage

Jacques Bénard
Président de l'I.U.P.A.C.
Georges Champetier
Membre de l'Institut
Gaston Charlot
Membre de l'Institut
Georges Chaudron
Membre de l'Institut
Raymond Cornubert
Correspondant de l'Institut
Jacques Duclaux
Membre de l'Institut
Maurice-Marie Janot
Membre de l'Institut
Paul Laffitte
Membre de l'Institut
André Michel
Président de la S.C.F.
Henri Moureu
Membre de l'Institut
Henri Normant
Membre de l'Institut
Raymond Paul
Correspondant de l'Institut
Charles Prévost
Ancien Président de la S.C.F.
Jacques Tréfouel
Membre de l'Institut
Léon Velluz
Membre de l'Institut

Abonnements

L'Actualité Chimique
remplace le bulletin bi-mensuel de la
Société Chimique de France.
Les Membres de la Société versent
une cotisation annuelle de 25 F
qui leur donne droit à un abonnement
préférentiel de 50 F à cette revue.

Abonnement annuel
(pour 10 numéros)
France, Europe, Afrique du Nord : 75 F
Autres pays (envoi par avion) : 125 F

Toute demande de changement
d'adresse doit être accompagnée du
numéro de code de l'abonné et d'une
somme de 5 F (chèque ou timbres).

C.C.P. Paris : 280.28

Prix du numéro : 8 F

En vente uniquement au siège
de la S.C.F.

Point de vue

Les Américains et la science

par André Kaspi

(Maître-assistant à la Sorbonne, Université de Paris I)

Les historiens s'adressent rarement aux scientifiques ; et c'est bien dommage. Nous avons, en effet, les uns et les autres, des idées à échanger et des connaissances à partager. Et puisque cette tribune m'a été si aimablement offerte, je saisis l'occasion avec empressement.

Ma profession et ma spécialité m'ont conduit depuis plusieurs années à étudier l'histoire et la civilisation des États-Unis. Comme vous, MM. les chimistes, comme les physiciens, les biologistes, etc., j'ai observé quelle place tient la science dans la société américaine. L'essor économique du pays ne résulte-t-il pas de l'emploi de nouvelles machines ? Ah ! les moissonneuses McCormick... Qui d'entre nous n'a pas chanté leurs louanges en évoquant la mise en valeur des Grandes Plaines ! Un journaliste du siècle dernier les comparait à « un escadron de chars, non pas de ceux qui franchirent le delta du Nil à la poursuite des Israélites, non pas de ceux, munis de faux, qui laissaient des traînées de sang dans les rangs ennemis et que conduisaient les guerriers romains, mais des chars pacifiques qui font pour l'homme le travail de l'homme ». L'Amérique n'avait pas assez de bras. Qu'à cela ne tienne ! Elle inventa des machines : pour écrire plus vite, pour imprimer en plus grand nombre les journaux et les livres, pour égrener le coton, pour faire avancer les bateaux à la vapeur, pour coudre, pour communiquer par le télégraphe et le téléphone, pour améliorer le fonctionnement des chemins de fer, pour enregistrer les voix et les images, etc. La liste des inventeurs américains est longue et ne cesse de s'allonger : de Franklin qui inventa au milieu du XVIII^e siècle le paratonnerre jusqu'à Donald A. Glaser qui mit au point en 1961 la photographie des particules atomiques, les noms s'ajoutent les uns aux autres. Ford, Colt, Singer, Morse, Pullman, Westinghouse, Eastman (Kodak), Gillette, Sikorski, etc., autant d'inventeurs, nés ou immigrés aux États-Unis, qui sont devenus des noms communs bien avant que le premier vaisseau spatial ne se pose sur la lune. Et chaque année, la liste des prix Nobel confirme le rôle primordial des États-Unis dans le développement des sciences.



Thomas Alva Edison (1847-1931) devant son premier phonographe. Photographie prise le 18 avril 1878 (Photo Usis).



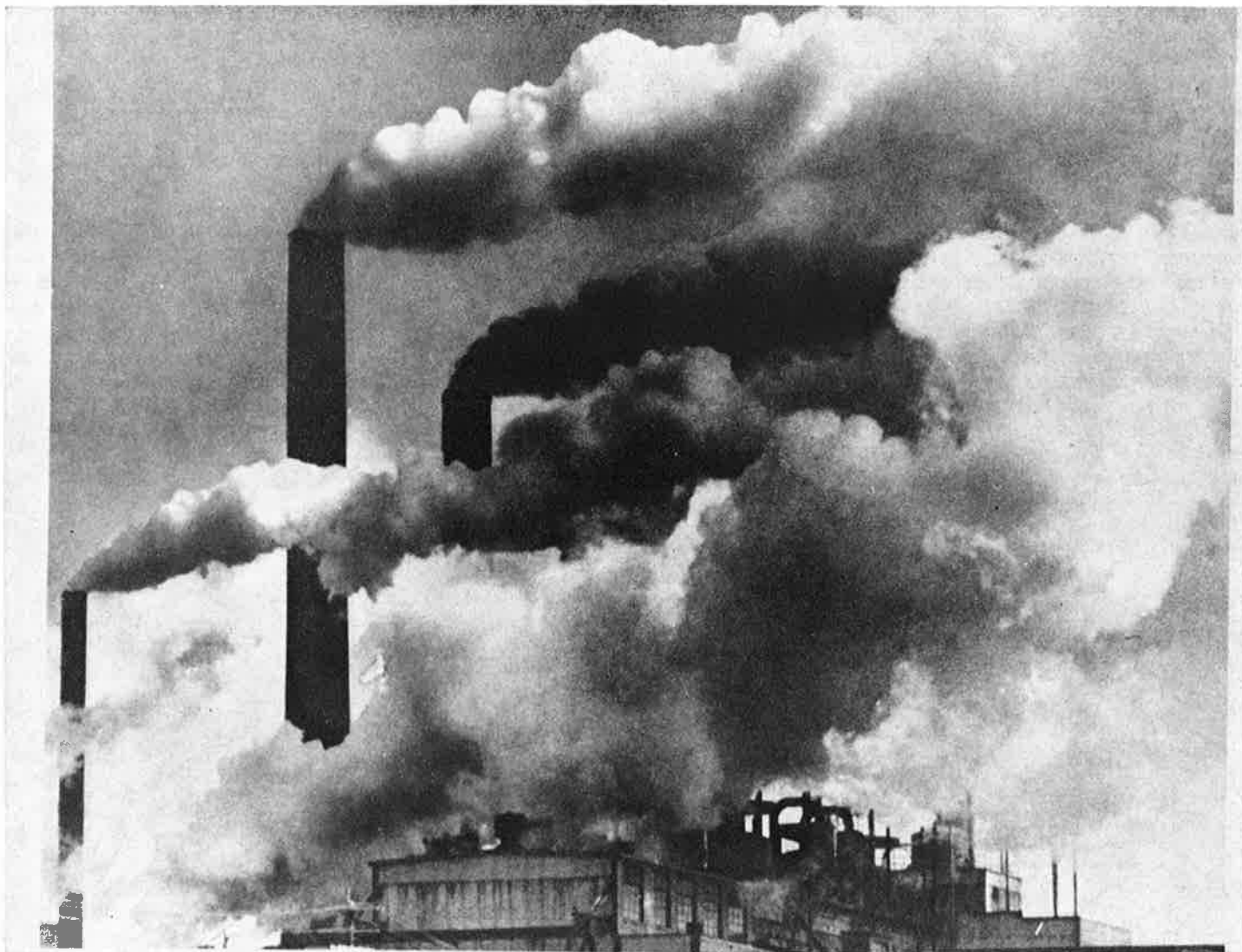
Buste du célèbre physico-chimiste Josiah Willard Gibbs (1839-1903) souvent dénommé « l'Einstein du 19^e siècle ». (Photo Usis).



George Eastman (1854-1932). Inventeur de procédés photographiques. Fondateur de la Société Kodak. (Photo R. Viollet).

Pour expliquer ces succès, les raisons ne manquent pas. Les Américains ont acquis leur indépendance en plein siècle des Lumières : pour Benjamin Franklin et ses contemporains, il était raisonnable, utile et normal de faire chez soi des expériences, d'échanger des informations avec les esprits éclairés de l'Europe, de lire Newton ou du moins ses commentateurs. Mais, aux XVIII^e et XIX^e siècles, c'est la technologie qui intéresse beaucoup plus que la recherche fondamentale. Les Américains cherchent à améliorer leurs conditions d'existence ; ce sont des spécialistes de l'invention pratique. Aujourd'hui encore, cette tendance l'emporte : la radio, la télévision, l'électronique, l'automation, l'emploi de l'énergie atomique, la découverte de l'espace sont les principaux champs d'application du génie scientifique américain. C'est si vrai que Josiah Willard Gibbs tira peu de gloire de ses découvertes ; il fut, pourtant, l'un des plus grands physiciens-chimistes des États-Unis. A sa sortie de l'Université Yale en 1858 (il a alors 19 ans), il part pour l'Europe, étudie à Paris, Berlin et Heidelberg. Puis, de 1871 à sa mort en 1903, il enseigne la physique mathématique à Yale. Ses recherches portent sur la thermodynamique et dans son essai le plus célèbre Sur l'équilibre des substances hétérogènes, il formule pour la première fois la loi des phases. A partir de là seront réalisés la séparation des métaux de leurs minerais, le raffinage du pétrole, la fixation du nitrogène, la fabrication du caoutchouc synthétique et bien d'autres opérations de la chimie moderne. Or, Gibbs n'a pas joui de son vivant d'une grande considération. Le public et le monde scientifique de son temps se sont beaucoup plus passionnés pour les Carnegie, les Rockefeller, les Vanderbilt, pour les « Titans de l'Industrie » et pour tous ceux qui mettaient sur le marché de nouveaux produits. Sans doute plus avisé et moins génial que Gibbs, Thomas Edison s'attira l'admiration de ses concitoyens et gagna de l'argent.

Certains objecteront qu'aujourd'hui, la recherche fondamentale bénéficie d'un plus grand intérêt et



(Photo Usis).

donneront peut-être comme exemples le développement de la recherche atomique et l'essor des industries spatiales. La vérité est plus complexe. On sait bien que les Européens ont, les premiers, entrepris l'investigation théorique; la théorie de la fission de l'atome a été mise au point de ce côté-ci de l'Atlantique. En revanche, les Américains ont fourni les installations ultra-modernes, les plans de travail et l'asile politique à Einstein, Fermi et Szilard, puis, dans des conditions bien différentes, à Von Braun. Cette observation ne diminue en rien leurs mérites; elle ne vise nullement à sous-estimer tout ce qu'ils peuvent offrir d'indispensable: de multiples sources de financement, une grande ouverture d'esprit, un enthousiasme toujours renouvelé pour ce qui peut soulager la tâche quotidienne des hommes et des femmes, bref la richesse et l'esprit de recherche. Aussi manifestent-ils un optimisme qui surprend le voyageur européen. Le progrès scientifique résoudra tout, entend-on souvent dire; les nouvelles techniques viendront à bout des vieux problèmes; l'Amérique a apporté et continuera d'apporter la bonne solution. Mais, depuis une dizaine d'années, le culte de la science est remis en question. Lentement, le doute s'est installé dans les esprits. Au début des années 60, les États-Unis s'employaient à rattraper leur retard sur l'Union soviétique, que l'apparition du Spoutnik avait brutalement révélé. La quasi-totalité du pays s'enthousiasmait pour le lancement des premières fusées. Et puis, un nouvel état d'esprit s'est manifesté. La guerre du Vietnam a rappelé quel usage peut être fait des découvertes scientifiques et de leur application technologique; les accusations qui ont été lancées contre le complexe militaro-industriel

ont rejailli sur les savants qui collaborent à sa puissance. Les protestations, timides encore il y a 15 ans, n'ont cessé de s'amplifier à l'égard des dangers que l'armement nucléaire fait courir au monde. Le mouvement «écologique» a accentué la crise: l'industrie salit et finalement détruit l'environnement; des fumées et des déchets, ce n'est pas le progrès, mais la mort qui jaillit; l'accumulation des débris et des ordures en même temps que l'inévitable épuisement des ressources naturelles justifie une sévère politique de restriction des naissances. A quoi sert-il d'être la première puissance économique et militaire du monde, si l'électricité et l'eau manquent à New York en plein été? Pourquoi conquérir la lune, si la pauvreté se maintient sous ses formes les plus extrêmes dans les Appalaches, dans le Sud et au cœur des grandes villes? Si le fossé qui sépare des autres le monde développé ne cesse de s'approfondir, si les riches continuent de s'enrichir et les pauvres de s'appauvrir, les scientifiques ne portent-ils pas une lourde responsabilité? Bref, où est le monde merveilleux que la science promettait de construire? L'optimisme cède peu à peu la place à l'inquiétude et au pessimisme; inévitablement, l'angoisse gagne l'Europe.

Bien entendu, la crainte du progrès scientifique a toujours existé. Un historien américain a écrit un livre, fort bien documenté, sur l'anti-intellectualisme dans son pays. Il y montre que les intellectuels (littéraires et scientifiques) se sont de tous temps heurtés à un vieux fond de méfiance, la méfiance du pionnier habitué à faire face, seul, avec un peu d'ingéniosité et beaucoup de

courage, aux dangers de la nature. Jefferson avait déjà lancé de vigoureuses imprécations contre les villes et l'industrie naissante. Il y a 100 ans, un orateur mettait en garde contre les « génies » : « Ils se font remarquer par un air réservé, une sensibilité excessive, une extrême indolence, de très longs cheveux, des cols de chemise ouverts ; ils lisent de la poésie très corrompue et ils en font ; ils sont affectés, fats, désagréables et inutiles ; personne ne recherche leur compagnie ni leur amitié ». En 1924, un self-made man expliquait gravement dans un magazine pourquoi il n'embauchait jamais d'esprits brillants. Et le mouvement hippy, qui remet à l'honneur le bon sauvage de Rousseau, est avant tout une protestation contre une société de consommation, fondée sur la science et le profit. Mais l'anti-intellectualisme d'aujourd'hui est différent : jadis, on mettait les savants au défi de découvrir plus que les gens de bon sens, que les hommes d'expérience et de pratique ; on les accuse maintenant de trop changer le monde et de le mener à sa perte.

Alors, l'esprit scientifique aux États-Unis est-il définitivement menacé ? Répondre avec précision et certitude relèverait de l'inconscience ou du charlatanisme. Ce que l'on peut dire, c'est que tout dépend vraisemblablement de la science elle-même. Si elle parvient à trouver des solutions aux gigantesques problèmes de notre temps, à nourrir tous les hommes, à sauver les villes, à combattre la pollution, bref à améliorer la qualité de la vie, à travailler pour l'homme, son avenir est assuré ; elle retrouvera, dans le cœur des Américains, sa place de jadis ; elle redeviendra le fondement essentiel d'une civilisation confiante dans le progrès. Si elle échoue, il faut craindre le pire. Mais la tâche qu'on lui impose revêt une telle ampleur qu'on hésite à manifester la confiance la plus absolue et qu'on en vient à se demander si l'on n'exige pas trop des scientifiques.

Pourtant, je dois l'avouer en terminant, le salut existe-t-il en dehors de cette confiance ?



Dès 1947, les lois sur « le contrôle des fumées » ont permis de lutter contre la pollution de l'air, comme le prouvent ces deux photos prises au même endroit dans la ville de Pittsburgh. (Photo Usis).

Rapport général du Président J. Bénard sur l'état de l'Union *

Membres du Conseil,

Délégués des organisations adhérentes,

Mes premiers mots seront pour vous remercier d'être venus ici, parfois de très loin, pour participer à cette XXVII^e conférence de l'Union internationale de chimie pure et appliquée. Beaucoup parmi vous ont dû sacrifier pour cela une partie de leurs activités professionnelles ou de leurs temps de repos et je leur en suis particulièrement reconnaissant.

C'est également pour moi un très agréable devoir de remercier la communauté des chimistes allemands qui a invité notre organisation à tenir ses assises dans ce pays, aussi bien pour la conférence que pour le congrès international qui va suivre. Nous savons quelle lourde charge ceci représente pour le pays qui l'assume, et je suis heureux d'exprimer à nos hôtes la reconnaissance de la communauté internationale des chimistes. Le dernier congrès biennal de l'IUPAC qui s'est tenu en 1971 à Boston fut une réussite grâce aux efforts de nos amis des États-Unis et je suis persuadé que celui de Hambourg remportera un succès non moins grand.

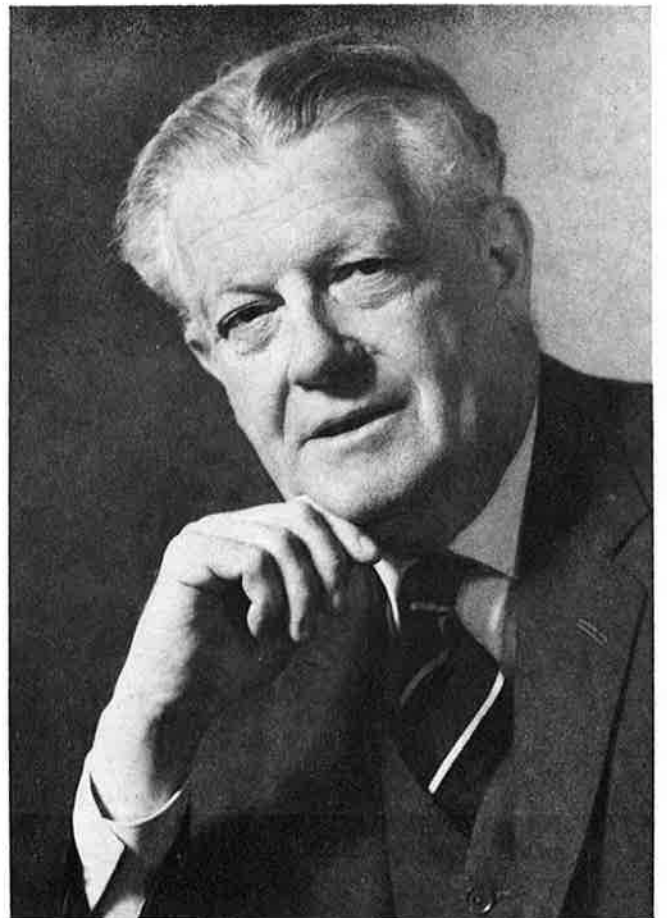
Puis-je rappeler qu'il y a quatorze ans, presque exactement jour pour jour le regretté Professeur Stoll qui occupait alors le fauteuil présidentiel prononçait dans cette ville de Munich où nous sommes rassemblés aujourd'hui le discours d'ouverture de la XX^e conférence de l'I.U.P.A.C. Ce sera sans doute l'occasion, pour ceux d'entre nous qui participaient aux travaux de cette conférence de mesurer pour le meilleur et pour le pire, le chemin parcouru depuis cette époque.

Cette évocation du passé m'amène à m'acquitter du devoir, celui-là douloureux, d'évoquer la mémoire de ceux des nôtres qui sont disparus depuis la dernière réunion du Conseil. Parmi ceux-ci figure le Professeur Arne Tiselius qui fut président de l'I.U.P.A.C. de 1951 à 1953. Savant éminent, celui-ci avait fait bénéficier notre organisation non seulement de la réputation exceptionnelle qui s'attachait à son nom, mais encore de sa parfaite

* Présenté à Munich, devant le Conseil de l'I.U.P.A.C., à l'occasion de la XXVII^e Conférence (Août 1973).



Le Président Jacques Bénard.



Le Président Sir Harold Thompson.

connaissance des problèmes de coopération scientifique sur le plan mondial. Avec Sir Ronald Nyholm, c'est encore un savant et une personnalité de premier plan que nous venons de perdre. Premier président de la toute jeune commission d'enseignement de la chimie Sir Ronald, qui avait également siégé au Comité de la division de chimie minérale, avait animé celle-ci avec toute la vitalité qui le caractérisait. Le Professeur Maurice Letort, ancien président de la division de chimie physique et membre du Comité exécutif a été arraché lui aussi prématurément à notre amitié. Il avait apporté au cours des longues années pendant lesquelles il avait participé à nos travaux à la fois le bénéfice de sa grande érudition en même temps que l'agrément de sa parfaite aménité.

* *

Le moment est venu maintenant pour moi de présenter au conseil le rapport biennal sur l'état de l'Union, comme chaque président est tenu de le faire au terme de son mandat.

Je n'ai pas l'intention d'analyser longuement dans ce rapport les résultats des travaux scientifiques de nos nombreuses commissions de spécialistes, bien que ces travaux soient en fait la seule raison d'être de notre organisation. En effet nous entendrons dans quelques instants les rapports qui seront présentés, avec une compétence à laquelle je ne saurais prétendre, par les présidents des divisions ou ceux des commissions directement rattachées au bureau, de sorte qu'une telle analyse serait de ma part superflue. En contrepartie, et suivant en ceci l'exemple de la plupart de mes prédécesseurs, je traiterai devant vous un certain nombre de questions générales sur lesquelles j'ai été amené à me concentrer au cours des deux années qui viennent de s'écouler et dont certains conditionnent à mon sens l'avenir de notre organisation. Les réflexions que je vous communiquerai ont pour une large part été élaborées au cours d'échanges de vues avec certains d'entre vous qui y reconnaîtront éventuellement leurs propres idées. Je tiens à mentionner la dette de reconnaissance particulière que j'ai à cet égard envers les membres du Comité exécutif qui ne m'ont jamais ménagé leur appui, ainsi qu'envers les membres du Bureau. Je précise cependant que les conclusions auxquelles je suis parvenu dans certains cas au terme de ces réflexions me sont entièrement personnelles et n'engagent que moi-même.

Le premier thème que je voudrais évoquer devant vous concerne l'ensemble des problèmes posés par l'établissement des règles de nomenclature dans nos diverses divisions. Cette tâche avait comme chacun sait été inscrite par les fondateurs de l'I.U.P.A.C. en tête de celles qu'ils lui avaient assignées et l'utilité de notre activité dans ce domaine n'a jamais été discutée. Pendant de longues années deux commissions se partagèrent la tâche de fixer ces règles, l'une en chimie inorganique, l'autre en chimie organique et leurs décisions furent unanimement adoptées par la communauté des chimistes. Mais par suite de l'évolution de la science chimique d'une part, par suite des changements intervenus dans les méthodes et les techniques de documentation d'autre part, des difficultés de plus en plus nombreuses sont apparues depuis quelques années, auxquelles il a fallu faire face au coup par coup. Sur le plan scientifique de vastes familles de composés se sont développées dont il est difficile de fixer l'appartenance en fonction des classifications traditionnelles et dont nos différentes instances pourraient à bon droit revendiquer le privilège de les inscrire dans leur propre champ de compétence : composés de coordination, composés du bore et du silicium, phases non stœchiométriques, macromolécules douées d'activité biologique par exemple.

Simultanément ont été créées dans certaines divisions ou sections des commissions de nomenclature dont l'existence me paraît parfaitement justifiée, mais dont il est indispensable que l'activité soit coordonnée avec celle des commissions traditionnelles préexistantes. L'expérience a montré que l'échange d'observateurs entre ces divers organismes était très utile à cet égard, mais il est devenu évident que certains conflits fondamentaux ne peuvent être résolus par cette voie car l'harmonisation parfaite de la nomenclature dans les régions frontalières entre la chimie inorganique et la chimie organique par exemple, exigerait une remise en cause totale du système général adopté par l'un au moins des partenaires, ce qui ne peut évidemment être envisagé. Outre l'harmonisation à réaliser entre les décisions des diverses commissions dans le domaine de la nomenclature, se pose le problème de faire observer par les auteurs de rapports et de mémoires publiés sous notre label les règles de nomenclatures que nous avons officiellement adoptées en d'autres temps et d'autres lieux.

A côté des aspects que je viens d'évoquer se posent dans ce domaine de la nomenclature celui de nos relations avec les puissants organismes qui assument dans certains pays la publication des travaux scientifiques originaux et des recueils d'extraits. En effet bien que nos objectifs soient différents des leurs et que nos méthodes de travail soient et doivent être distinctes, il ne saurait être question à mon avis de ne pas coordonner notre action avec les leurs, puisque l'objectif commun est de travailler au profit de la communauté scientifique. La présence à des titres divers de certains représentants de ces organismes au sein de nos commissions nous offre la possibilité d'assurer cette coordination, à condition que la volonté d'entente existe de part et d'autre, ce qui est manifestement le cas. Les activités de la commission de documentation sur machine ne sauraient d'autre part être entièrement déconnectées de celles qui viennent d'être évoquées et il importe de considérer désormais tout ceci comme un ensemble indissociable.

C'est dans cet esprit que le conseil avait approuvé il y a quelques années la création d'un comité interdivisionnel de nomenclature qui fut présidé avec une compétence à laquelle je suis heureux de rendre hommage par le Professeur McGlashan. L'expérience semble avoir démontré cependant que, dépourvu de pouvoirs suffisants, ce comité n'était pas en mesure de réaliser une véritable coordination des activités de nomenclature actuellement écartelées entre plusieurs divisions. C'est pourquoi il vous a été demandé d'approuver la constitution d'un comité restreint dont j'ai confié la présidence au professeur N. Lozac'h, avec mission d'explorer les différents moyens d'améliorer la situation présente. Sans vouloir préjuger des conclusions, que j'ignore au moment où j'écris ces lignes, du rapport de ce comité, j'estime qu'il serait utile d'examiner avec soin la possibilité de regrouper l'ensemble de nos activités se rapportant à la nomenclature et éventuellement aux symboles, dans une division particulière.

* *

Le second thème sur lequel je voudrais attirer l'attention des membres du conseil est celui de la place que les applications de la chimie occupent non seulement dans notre organigramme mais dans l'ensemble de nos préoccupations. Ce thème n'est pas nouveau et vous n'ignorez pas que la plupart de ceux qui m'ont précédé, dont certains étaient d'éminentes personnalités appartenant au monde de l'industrie, s'en sont préoccupé.

Le fait que ce problème renaisse à chacune de nos sessions démontrerait s'il en était besoin que sa solution n'est pas à portée de la main. Le Bureau et le Comité exécutif se sont employés depuis deux ans à accélérer l'évolution de notre

organisation dans le sens d'un accroissement de l'intérêt pris par ses membres aux applications de la chimie. Dans un instant le Dr. R. W. Cairns, en sa qualité de président de la division de chimie appliquée vous dira les résultats obtenus dans les sections qui sont groupées dans cette division et je ne voudrais pas anticiper sur son exposé. Qu'il me soit permis cependant de rappeler une fois de plus que bien avant que l'opinion publique et, sous la pression de celle-ci, les pouvoirs gouvernementaux ne s'émeuvent des dangers de la pollution, notre organisation avait déjà pris l'initiative de consacrer l'activité de certaines de ses commissions à l'étude de l'environnement. La décision de nos prédécesseurs de concentrer pendant un certain nombre d'années l'effort de la division de chimie appliquée dans cette direction s'est avérée excellente et nous avons appliqué fidèlement cette politique. Mais il ne faut pas oublier que l'apport fait par l'I.U.P.A.C. au bénéfice des applications de la chimie ne se limite pas aux travaux des commissions qui sont rattachées à cette division. Ne devons nous pas considérer comme relevant au sens large des applications de la chimie certains des travaux réalisés au sein des divisions de chimie analytique et de chimie macromoléculaire ainsi que dans les sections de chimie médicinale et de chimie clinique ?

L'un des aspects de l'intérêt que l'I.U.P.A.C. manifeste à l'égard des applications de la chimie est l'existence de l'institution des Compagnies associées. Nous avons eu la satisfaction de voir cette année l'industrie de nouveaux pays membres se joindre à nous de cette façon de sorte que le nombre des Compagnies qui figurent parmi nos associés s'élève aujourd'hui à ... Il faut toutefois se garder de manifester sur ce plan un optimisme excessif car les milieux industriels, même parmi ceux qui cèdent le plus volontiers aux sollicitations amicales de certains d'entre nous, ne sont pas toujours persuadés de l'efficacité de notre action. En outre la conjoncture financière qui règne actuellement sur le marché international incite beaucoup de sociétés chimiques à restreindre leur budget en ce qui concerne les dépenses qu'elles considèrent à tort ou à raison comme philanthropiques. C'est pourquoi nous avons pris l'initiative d'organiser au cours de cette conférence une réunion ouverte à laquelle ont été invités à participer des représentants des Compagnies associées ainsi que les membres de nos commissions qui exercent leur activité principale dans l'industrie. Nous espérons que grâce à cette expérience qui avait déjà été tentée lors de la XXV^e conférence à Cortina d'Ampezzo, l'industrie pourra nous faire entendre sa voix afin de nous dire ce qu'elle attend de nous. Je saisis cette occasion pour m'élever énergiquement contre l'interprétation tendancieuse qui voudrait limiter cette action à son aspect financier. La vocation des applications est inscrite, au même titre que celle de la science pure, dans le titre de l'Union et il est normal que les sphères industrielles aussi bien que les sphères académiques participent à sa vie. On peut d'ailleurs se demander s'il ne serait pas opportun d'offrir dès que possible à l'ensemble des Compagnies associées la possibilité de faire entendre leur voix d'une manière statutaire à un niveau élevé de notre organisation.

La question a déjà été posée à maintes reprises de savoir si les difficultés d'insertion de la chimie appliquée, dans notre organisation n'étaient pas dues à la structure même de celle-ci. Il est évident que le groupement d'ailleurs largement arbitraire dans une division spéciale des commissions d'experts qui se consacrent aux applications de la chimie ne favorise guère les échanges avec les commissions de science fondamentale. Le remède d'appeler un nombre plus grand de membres appartenant à l'industrie dans nos commissions risque de demeurer inefficace, car si l'on met à part celles d'entre elles qui relèvent organiquement de la division de chimie appliquée et quelques-unes parmi celles

qui relèvent des divisions de chimie analytique et de chimie macromoléculaire, j'en vois bien peu dont les travaux peuvent susciter l'intérêt de représentants authentiques de l'industrie.

Plus réaliste serait sans doute une mesure qui tendrait à atténuer la trop grande rigidité de notre structure actuelle dans ce domaine où l'évolution est rapide et procède souvent d'une manière imprévue. Ce résultat pourrait être atteint en superposant et même en substituant éventuellement à l'actuel organigramme de nos sections et commissions, dont il faut bien reconnaître qu'il n'est pas facile à modifier, un système flexible d'actions opérationnelles centrées sur des objectifs précis et dont la durée aussi bien que les moyens de financement seraient strictement délimités. Il appartiendra à nos successeurs d'explorer cette possibilité dont je suis persuadé qu'elle permettrait à notre organisation de suivre au plus près toutes les inflexions de la conjoncture en matière de chimie appliquée, tout en assurant une meilleure utilisation de nos moyens financiers qui sont forcément limités.

* *

Le troisième thème sur lequel je voudrais attirer l'attention des membres du conseil se rapporte au développement et à la rationalisation des relations de l'Union avec les milieux extérieurs, que nous avons déjà vu apparaître incidemment à deux reprises. Ce développement a pris depuis quelques années des proportions que je qualifierai de considérables et il a constitué une part non négligeable de nos préoccupations au cours des deux années qui viennent de s'écouler à tel point qu'on a pu parfois se demander s'il répondait à une nécessité réelle, au moins lorsqu'il revêt cette ampleur. Nous devons cependant prendre conscience du fait qu'en dépit des intentions manifestées avec une singulière préscience par les fondateurs de l'Union, celle-ci était restée pendant de longues années une association de savants qui plaçaient le développement harmonieux de la science à laquelle ils avaient consacré leur vie au tout premier rang de leur préoccupations. En outre le compartimentage des disciplines scientifiques ne faisait que rarement apparaître la nécessité de concertations interdisciplinaires. Mais depuis quelques années le système de valeurs sur lequel reposait cette structure a subi des assauts de plusieurs côtés. D'une part l'homme de la rue demande des comptes avec une énergie de plus en plus pressante aux hommes de science qu'elle situe parmi les responsables de l'évolution extrêmement rapide de la société pour le meilleur et pour le pire et il serait déraisonnable qu'une organisation comme la nôtre se désintéresse des implications de ses activités dans des domaines tels que la pollution, l'alimentation, la santé, l'éducation pour ne citer que ceux-là. D'où la nécessité absolue de coopérer avec les très nombreux organismes qui à des titres divers se préoccupent prioritairement de ces problèmes.

Vous pourrez constater à la lecture des rapports d'activité que nos commissions d'experts établissent sur des points précis des contacts à leur niveau avec de multiples organes extérieurs. Mais il importe que dans certains cas les bases de cette coopération soient institutionnalisées dans le cadre plus général de protocoles d'accord. Certains existent de longue date, mais certains autres ont été récemment établis ou renouvelés par nos soins. Puis-je rappeler que nous déléguons de ce fait des représentants auprès des divers organes spécialisés de l'I.C.S.U. tels que S.C.O.P.E., C.O.D.A.T.A., C.O.S.P.A.R., C.O.W.A.R., I.C.S.U. Abstracting board, votre président siégeant bien entendu au Comité exécutif de l'I.C.S.U. Nous entretenons d'autre part des relations occasionnelles avec les unions scientifiques dont les objectifs sont proches des

nôtres : I.U.B., I.U.P.A.B., I.U.P.A.P., I.U. Cryst. Je suis heureux de signaler à ce propos les contacts fructueux qui ont été établis récemment entre l'I.U.P.A.C. et l'I.U.B. à l'occasion d'une réunion à laquelle participaient en particulier le Président Theorell, Sir Harold Thompson, le Prof. Lozac'h et moi-même.

Des relations suivies sont également maintenues avec les organismes internationaux gouvernementaux et en particulier avec W.H.O., U.N.E.S.C.O. U.N.I.S.I.S.T., I.U.F.O.S.T. et F.A.O., pour ne citer que les plus importants. Notre collaboration avec l'U.N.E.S.C.O. qui se situe pour une large part dans le domaine de l'enseignement des sciences, se trouvera en particulier concrétisée cette année d'une manière éclatante par l'organisation d'un congrès international sur l'enseignement de la chimie qui doit se tenir très prochainement en Pologne sous le patronage conjoint de l'U.N.E.S.C.O. et de l'I.U.P.A.C., et à laquelle participera bien entendu notre commission d'enseignement, le Prof. R. W. Parry étant à sa tête. Puis-je rappeler que figure également dans cette catégorie d'organismes la C.E.E. avec laquelle une coopération active et fructueuse nous lie depuis plusieurs années dans le domaine de la chimie analytique grâce à l'activité remarquable du Comité de coordination présidé par le Prof. R. Truhaut.

L'un des aspects des relations de l'I.U.P.A.C. avec le milieu extérieur qui ne doit pas être négligé est celui de nos contacts avec les sociétés scientifiques et techniques, qui consacrent leur activité à la chimie. Ceux-ci se trouvent institutionnalisés d'une manière très heureuse grâce à la création du statut d'organisation adhérente. Cette forme d'association très souple ne peut concerner que les sociétés dont le caractère international est manifeste et dont le niveau scientifique ne peut soulever aucune réserve, conformément à une décision récente du Bureau très heureuse car elle nous évite à la fois de tomber dans l'erreur qui consisterait à vouloir ignorer le développement d'organismes dont les objectifs sont complémentaires des nôtres, aussi bien que dans celle opposée qui consisterait à tenter de nous assurer l'exclusivité du contrôle des activités se rapportant à la chimie sur le plan international, ce qui serait hors de nos moyens. Nous souhaitons toutefois que notre organisation demeure le lieu de rencontre privilégié de tous ceux qui à des titres divers se livrent à ces activités, ne serait-ce que pour en assurer une meilleure coordination au profit du seul intérêt général. C'est dans cet esprit que nous proposons au Conseil d'accueillir plusieurs organisations adhérentes nouvelles : Association internationale de géochimie, l'Association de spectrométrie de masse, l'Association internationale pour l'avancement de la recherche et de la technologie aux hautes pressions, l'Organisation des congrès de chimie de coordination. Je saisis cette occasion pour souhaiter la bienvenue aux représentants que ces groupements ont délégués ici pour suivre nos travaux.

Il serait injuste de ne pas mentionner à propos des relations que l'I.U.P.A.C. entretient avec les milieux extérieurs le rôle important joué par les sponsorships que nous attribuons chaque année à un certain nombre de colloques et de congrès scientifiques soigneusement sélectionnés. Ce label est de plus en plus recherché, indépendamment des appuis financiers qui l'accompagnent parfois, par les organisateurs de manifestations parmi les plus réputées et nous ne pouvons que nous réjouir de cette situation qui témoigne du crédit moral dont jouit notre Union. Ceci donne en outre aux représentants que nous déléguons systématiquement à ces manifestations, l'occasion de rappeler devant un vaste public et parfois d'une manière solennelle ses buts et ses réalisations. L'attribution des sponsorships est soumise comme chacun sait à certaines

conditions concernant la publication des conférences plénières dans Pure and applied chemistry, ce qui ne va pas sans soulever parfois des difficultés. Je dois reconnaître qu'un réel effort a été accompli depuis quelques temps dans le sens de l'assouplissement de ces règles grâce à la compréhension de notre éditeur, ce dont Sir Harold Thompson ne manquera certainement pas de nous entretenir dans son rapport.

Au terme de cette rapide revue des relations que l'I.U.P.A.C. entretient avec l'extérieur je crois pouvoir affirmer que notre présence est assurée partout où cela paraît nécessaire et que personne ne peut nous accuser de nous enfermer dans notre tour d'ivoire. Les résultats, dans l'ensemble extrêmement positifs, de ce réseau de liaisons permanentes ou occasionnelles constituent une part importante du bilan de notre activité et c'est pourquoi j'ai tenu à attirer votre attention sur eux. J'ai tenu également à le faire pour m'offrir le plaisir de remercier tous nos délégués qui partout dans le monde assurent ces liaisons et font connaître l'I.U.P.A.C. à ceux qui l'ignorent encore.

Il n'en reste pas moins qu'un gros effort reste à faire dans la voie d'une meilleure diffusion de nos activités non seulement parmi les milieux industriels mais encore dans les milieux universitaires et académiques. C'est dans ce but que le Comité exécutif a demandé à Sir Harold de préparer une plaquette d'information générale sur l'I.U.P.A.C., laquelle fait actuellement l'objet d'une large diffusion. De même une brochure plus spécialement destinée aux milieux industriels a été composée par le Dr P. M. Arnold et fait également l'objet d'une large diffusion. Enfin des informations sur la vie de l'Union sont communiquées à intervalles réguliers avec prière d'insérer aux principaux journaux scientifiques nationaux.

* * *

Le Conseil doit maintenant être informé des actions que nous avons poursuivies en vue d'assurer l'adaptation des statuts et règlements annexes aux nécessités présentes.

Dans ce domaine nous avons reçu mission d'accomplir une tâche précise qui me paraît en bonne voie. Il s'agissait de codifier les termes de référence des standing committees rattachés au bureau dont le fonctionnement était assuré *de facto* parfois depuis de longues années. Ce travail qui fut mené à bien en premier lieu par le Comité des finances, a été réalisé depuis par le Comité d'enseignement, par le Comité des publications et par le Comité de documentation sur machine. Il est en préparation pour les Comités de liaison avec S.C.O.P.E. et la C.E.E. Vous allez être appelés dans quelques instants à approuver certains de ces projets qui à mon sens présentent le grand avantage d'éviter que certains de ces comités ne s'écartent peu à peu des objectifs qui leur avaient été assignés lors de leur création. Ils permettent également d'assurer par la fixation de la durée des mandats de leurs membres un renouvellement régulier de leur composition. Ceci correspond à un principe général auquel je suis très attaché selon lequel aucune attribution de responsabilité ne devrait être faite sans que la durée du mandat correspondant soit fixée. C'est également dans cet esprit que j'ai demandé au Bureau d'approuver la règle selon laquelle les personnalités déléguées par le président auprès des organismes extérieurs ne le sont que pour la durée du mandat présidentiel, le nouveau président étant bien entendu libre de reconduire s'il le désire les délégations faites par son prédécesseur.

Les membres du Conseil sont conscients d'autre part du fait que l'évolution de notre organisation avait fait apparaître depuis quelques années la nécessité de remettre à jour certains aspects de nos statuts et règles

annexes (Statutes and bylaws) qui ne correspondent plus à la situation actuelle. Qu'il suffise de rappeler que ces textes ignorent l'existence des standing committees aussi bien que celle des compagnies associées, qu'ils ne fournissent aucune base légale à l'existence des sections, sub-commissions, working parties et autres organismes nés au gré des circonstances et qui constituent maintenant un ensemble remarquablement hétéroclite.

La décision avait été prise à juste raison par le Conseil à l'instigation de mon prédécesseur de créer un comité *ad hoc* en vue de proposer les modifications de ces textes qui seraient jugées nécessaires. Une consultation a été organisée depuis parmi les principaux responsables de l'I.U.P.A.C. afin d'établir une liste des modifications souhaitables et ces propositions sont actuellement examinées par le Comité *ad hoc* présidé par Sir David Martin et par le Bureau. De toutes façons il ne peut être question, pour des raisons statutaires, de soumettre celles-ci au Conseil avant la session de 1975. Sans prétendre anticiper sur les conclusions qui se dégageront de ces examens successifs, je considère qu'il faut établir en cette matière une distinction entre les modifications de détail qui s'avèrent indispensables dans l'immédiat et peuvent de ce fait être approuvées unanimement sans discussion, et celles qui engagent la politique future de l'Union et qui doivent faire l'objet d'une plus longue réflexion. Rien ne s'opposerait d'ailleurs à ce que nous réalisions cette remise à jour des textes qui régissent le fonctionnement de l'I.U.P.A.C. en deux étapes, en fonction de cette distinction.

* *

Personne ne comprendrait que je passe sous silence le thème des finances et celui des publications au cours d'une revue des préoccupations qui ont été les nôtres depuis deux ans. Je n'ai pas traité ces thèmes en priorité, non parce que je les juge de moindre importance, mais parce que la responsabilité en est confiée à des mains plus expertes que les miennes et que vous entendrez dans quelques instants les rapports du Professeur O. Horn et de Sir Harold Thompson. Il m'appartient néanmoins de faire quelques remarques d'ordre général à ce sujet en ma qualité de président de l'Union.

En matière de finance j'ai coutume de me référer dans la mesure du possible à deux principes élémentaires : le premier est que le montant des dépenses doit s'adapter à celui des recettes, le second qu'un volume de réserves suffisant est nécessaire pour assurer une bonne gestion. Je dois avouer que l'I.U.P.A.C. me donne à ce double point de vue toute satisfaction, encore que ce résultat ne soit pas toujours atteint sans quelques inquiétudes, finalement surmontées grâce, il faut le dire, à la compétence et à l'inlassable activité du trésorier honoraire, le Professeur O. Horn auquel il est juste que nous rendions hommage. Grâce aussi aux conseils avisés du Comité des finances que préside avec autorité le Dr. J. W. Barrett. Il est banal de rappeler combien ingrate est la tâche de ceux qui ont mission de gérer les finances d'un organisme comme le nôtre, car les objections qu'ils opposent à l'engagement de certaines dépenses ne sont pas toujours aisément admises par ceux qui les proposent. Non moins ingrate est d'ailleurs la tâche du président qui doit dans certains cas arbitrer des conflits dont j'ai toujours pensé qu'ils devaient rester amicaux, parce que motivés par un même dévouement à une cause commune. Je me dois cependant de rappeler ici avec force que les problèmes financiers ne peuvent être dissociés de l'idée que nous nous faisons des buts de notre organisation et que toute prise de position en cette matière doit être justifiée par référence à ces buts. Avant d'abandonner le thème des finances il m'est particulièrement agréable de remercier les diverses

organisations de ce pays, qui nous ont consenti à l'occasion de cette conférence une aide exceptionnellement généreuse. Sans cette aide nous n'aurions pu tenir nos assises dans des conditions à la fois aussi efficaces et aussi agréables que celles que nous connaissons.

En ce qui concerne le thème des publications, je me bornerai à engager les membres du Conseil à écouter attentivement le rapport qui va être présenté par Sir Harold Thompson en sa qualité de président du comité responsable. Ce rapport désormais traditionnel, revêt cette année un caractère exceptionnel car Sir Harold n'a pas cru pouvoir continuer à assumer cette charge à la suite de son accession à la présidence de notre organisation. Nous savons la somme d'efforts qu'il a accomplis depuis de longues années à la tête de ce comité et il n'est pas exagéré de dire que les publications de l'I.U.P.A.C. telles que nous les connaissons aujourd'hui sont en grande partie son œuvre. Je vous invite à lui exprimer notre reconnaissance, en y associant bien entendu tous les membres du Comité qu'il préside.

* *

Au risque d'abuser de la patience des membres du Conseil, je voudrais maintenant évoquer quelques thèmes d'ordre très général qui m'ont été inspirés par l'observation du fonctionnement de l'Union. Du fait même de leur généralité, il est peu probable que ces réflexions puissent servir de base à des actions précises et immédiates, mais il n'est pas impossible qu'elles permettent à ceux qui nous succéderont de préparer des évolutions plus lointaines.

Le premier fait qui s'est imposé à moi au cours de ces deux années est l'inadaptation de la structure de l'Union à la situation présente de la science chimique et de ses applications. Le meilleur moyen de nous en persuader est d'imaginer pendant un instant que l'I.U.P.A.C. n'existerait pas et que nous serions chargés de la créer en établissant un cadre à ses activités. Nul doute que ce cadre serait très différent de celui que nous connaissons et dont nous nous accommodons. A l'origine le compartimentage avait été fondé à juste raison sur la distinction entre les diverses composantes reconnues à cette époque de notre discipline : chimie inorganique, chimie organique, chimie physique en particulier. Mais depuis cette époque chacun de ces domaines a évolué de telle façon que les problèmes dont nous avons à nous préoccuper à l'intérieur de chaque division ont souvent beaucoup moins de rapports entre eux qu'ils n'en ont avec les problèmes traités dans les divisions voisines. Ainsi il est évident que les diverses commissions de nomenclature, celles qui fixent les standards et étalons, celles qui se consacrent à la documentation pour ne prendre que ces exemples, ont beaucoup plus d'affinités les unes avec les autres que ne peuvent en avoir entre elles les commissions qui coexistent par la force de l'habitude dans certaines de nos divisions comme celles de chimie minérale ou de chimie organique. Il suffit de passer en revue les rapports d'activité de toutes nos commissions au cours des deux dernières décades pour constater que l'on a tenté de contrebalancer cette inadaptation de notre structure aux réalités, par l'échange de représentants entre les groupements qui ressentaient la nécessité de coordonner leur action ou par la constitution de comités de liaison. L'extension de ces procédures qui n'est pas toujours efficace demeure de toutes façons lourde et dispendieuse.

Je pressens que ces remarques risquent de surprendre certains d'entre vous dans la mesure où elles mettent en cause des habitudes dont certaines sont vieilles d'un demi-siècle. Cependant j'ai cru nécessaire de vous en faire part car elles se sont imposées à moi en étudiant avec Sir David Martin et le Professeur O. Wichterle les problèmes

interdisciplinaires, au sein du Comité ad hoc dont le président ALG. Rees m'avait confié la responsabilité au cours de son mandat.

*
* *

Il est un autre aspect de la vie de notre organisation sur lequel j'ai eu souvent l'occasion de réfléchir au cours de mon mandat et sur lequel je voudrais pour terminer, attirer l'attention des membres du Conseil : c'est celui de la faculté d'adaptation de l'I.U.P.A.C. à l'évolution de la conjoncture et à la fixation du rythme de sa croissance. Chacun sait que dans un organisme tel que le nôtre, il est facile d'obtenir un accord général en faveur de la création de nouvelles activités mais très difficile de faire approuver une décision supprimant des activités déjà existantes. Ceci résulte du fait qu'il faut beaucoup plus de courage pour dire non que pour dire oui, surtout lorsque les conséquences de ce choix concernent nos amis. Il n'en reste pas moins vrai que le volume global des activités de l'I.U.P.A.C. se trouvant limité par des impératifs financiers aussi bien que par des considérations de bon sens, l'adaptation de notre organisation à l'évolution scientifique, technique et sociale du monde qui nous entoure exige que l'adoption de nouveaux objectifs s'accompagne de l'abandon de certains autres. Je n'irai pas jusqu'à préconiser que désormais toute décision de créer un nouvel organisme au sein de l'Union soit subordonnée à une décision parallèle de supprimer un organisme d'importance équivalente, mais je souhaiterais qu'à tous les échelons de notre organisation les personnalités responsables soient conscientes de cette exigence. Une institution qui ne trouve pas en elle-même la force de se renouveler est une institution condamnée à la stérilité et c'est pourquoi j'ai souhaité que, en particulier dans le domaine de la chimie appliquée, une organisation plus souple soit progressivement substituée à la structure à mon avis trop rigide que nous connaissons.

*
* *

Telles sont les réflexions dont je tenais à vous faire part au terme de mon mandat. Celles-ci ne doivent pas être

interprétées comme une manifestation de pessimisme mais au contraire comme l'expression du désir de préparer notre Union à affronter l'avenir dans les meilleures conditions possibles.

Je voudrais en terminant exprimer mes remerciements à tous ceux qui ont travaillé à mes côtés au cours de ces deux années et en particulier aux membres du Comité exécutif et à ceux du Bureau. Qu'il me soit permis de mentionner spécialement le nom du Dr. W. Gally, Secrétaire général et celui du Prof. O. Horn, Trésorier honoraire avec lesquels j'ai eu les plus grandes satisfactions à coopérer. Je n'aurai garde d'oublier notre Secrétaire exécutif le Dr. M. Williams dont la remarquable efficacité et le dévouement son bien connus de nous tous, ainsi que l'équipe qui l'entoure au secrétariat d'Oxford.

Une ombre à ce tableau, c'est le départ du Dr. ALG. Rees qui après avoir été un président compétent et efficace, fut à mes côtés un past-président dont les avis me furent toujours précieux. Je suis persuadé que sa parfaite connaissance des affaires scientifiques internationales sera souvent mise à profit en d'autres lieux. Je lui réitère les remerciements que je lui avais déjà exprimés à Washington pour la contribution qu'il a apportée à notre organisation au cours des années qui viennent de s'écouler.

Je me tournerai maintenant vers Sir Harold Thompson qui doit assumer la fonction de président à l'issue de ce Conseil. Je lui exprime mes vœux les plus chaleureux pour le succès de ses projets et la prospérité de l'I.U.P.A.C. Rares sont ceux qui parmi nous ont eu l'occasion d'assurer autant de responsabilités à des niveaux aussi variés, au sein de notre organisation. Peu nombreux sont ceux qui, la connaissant aussi bien, possèdent en même temps une expérience aussi approfondie des problèmes qui se posent aux Unions scientifiques dans le monde d'aujourd'hui. C'est pourquoi j'ai le sentiment de remettre l'I.U.P.A.C. en de bonnes mains. Il vous appartient, messieurs les membres du Conseil, de lui faciliter la tâche en lui apportant tout votre concours au cours de son mandat.

Faisons le point

Photochimie. I. Principes

par Jean Kossanyi

(Maître de recherches au C.N.R.S.)

1. Introduction

L'interaction entre la lumière et la matière constitue l'élément essentiel du maintien de la vie sur la terre par la transformation de l'énergie des rayons solaires dans les plantes vertes : la photosynthèse. Le phénomène de la vision résulte de l'absorption de la lumière par la rétine, absorption qui se traduit par une série de réactions chimiques modifiant la structure des protéines du système visuel ; cette modification induit une suite de réponses chimiques qui propage les signaux reçus, le long du nerf optique jusqu'au cerveau. La lumière initie également la transformation chimique des atmosphères de plus en plus polluées des villes, et conduit à la formation de mélanges gazeux toxiques et corrosifs (ozone, oxydes d'azote...) qui stagnent à basse altitude. L'emploi des rayons solaires, comme source d'énergie, représente un nouveau développement de la photochimie pour répondre aux besoins croissants en énergie de l'homme. En effet, les rayons solaires apportent sur la terre de l'ordre de 10^4 kC par km^2 et par minute, et seule une infime partie ($< 1\%$) est utilisée sous forme de photosynthèse. C'est pourquoi la recherche et l'utilisation de systèmes chimiques réversibles, susceptibles de stocker l'énergie solaire sous une forme transformable, devrait aboutir, d'une part à une diminution (sinon à la suppression) des sources actuelles de pollution atmosphérique et, d'autre part, à pallier l'épuisement progressif des ressources naturelles dont le gaspillage actuel risque d'être lourdement ressenti par les générations futures.

La photochimie couvre l'étude des effets physiques et chimiques induits par l'interaction de la matière avec certaines radiations électromagnétiques, localisées dans la région du visible (4 000-8 000 Å) et de l'ultraviolet (1 800-4 000 Å). Une bonne compréhension des réactions photochimiques nécessite donc une large connaissance du processus primaire mis en jeu, c'est-à-dire le phénomène de l'absorption de la lumière.

La lumière constitue l'une des formes de l'énergie dont les propriétés s'interprètent par la théorie ondulatoire et la théorie quantique. Selon cette dernière, l'énergie absorbée (ou émise) par un atome (ou une molécule) se fait par quantités discrètes désignées par quanta (ou photons) dont l'énergie est donnée par l'expression bien connue $E = h\nu = hc/\lambda$.

Seule la lumière absorbée peut donner lieu à une réaction photochimique; l'énergie de la radiation doit correspondre à l'énergie nécessaire pour induire l'excitation électronique, c'est-à-dire pour provoquer le transfert d'un électron d'un certain niveau électronique à un autre, d'énergie supérieure.

Avant d'aborder les principaux types de réactions chimiques induits par la lumière, rappelons le principe de l'absorption et des modifications électroniques qu'elle entraîne.

2. Absorption

L'absorption d'une radiation monochromatique traversant une solution de substance homogène répond à la loi de Beer-Lambert

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc} \quad (1)$$

(I_0 intensité de la lumière incidente; I intensité de la lumière transmise; e base des logarithmes népériens; l largeur, en centimètres, de la solution traversée; c concentration de la solution, en moles.litre⁻¹; ϵ constante inhérente à la substance et désignée par coefficient d'extinction moléculaire). L'absorption, proportionnelle à ϵ (en l.mole⁻¹.cm⁻¹), mesure donc l'efficacité des molécules à subir le transfert électronique pour une longueur d'onde donnée.

Dans une molécule, les électrons se répartissent dans les différents niveaux d'énergie suivant le principe de l'énergie minimum; l'état électronique correspondant constitue l'état fondamental, c'est-à-dire celui dans lequel se trouve la molécule en l'absence de tout apport extérieur d'énergie. Tout état de la molécule qui a un électron situé dans un niveau électronique supérieur à celui qu'il occupe dans l'état fondamental, constitue un état électriquement excité.

Les différents niveaux d'énergie sont le résultat (souvent approché) de la mécanique quantique qui combine les fonctions d'onde associées aux électrons individuels pour former les orbitales moléculaires, deux électrons s'associant par niveau d'énergie. Le principe d'exclusion de Pauli implique que les deux électrons d'une même orbitale moléculaire diffèrent l'un de l'autre par leur nombre quantique de spin ($\pm 1/2$). Connaissant les différentes orbitales moléculaires (celles d'intérêt en photochimie sont décrites dans le paragraphe 3) les électrons se répartissent par paires dans celles de plus faible énergie (l'énergie étant négative, les orbitales les plus basses ont la plus grande valeur absolue de leur énergie) en respectant le principe de Pauli.

La combinaison de deux orbitales atomiques, occupées chacune par un seul électron, conduit à deux orbitales moléculaires, les deux électrons se plaçant dans celle de plus faible énergie. Par suite, chaque molécule possède des orbitales moléculaires vacantes susceptibles d'accueillir un électron de l'état électronique excité de la molécule. Comme il existe plusieurs niveaux électroniques (orbitales) vacants, plusieurs transitions électroniques peuvent avoir lieu suivant l'énergie apportée par la radiation électromagnétique.

A chaque niveau électronique correspondent plusieurs niveaux vibrationnels quantifiés; à chaque niveau vibrationnel sont associés plusieurs niveaux d'énergies rotationnelles quantifiées. La différence entre deux états électroniques est de 30 à 150 kC/M; elle est de 1 à 10 kC/M entre deux niveaux vibrationnels d'un même niveau électronique et seulement de 0,001 à 0,01 kC/M entre deux niveaux rotationnels d'un même niveau vibrationnel.

L'énergie globale d'une molécule se trouvant dans un état donné s'exprimera donc par

$$E_{tot} = E_{elect} + E_{vibr} + E_{rot} \quad (2)$$

Par suite de l'anharmonicité des vibrations des molécules, l'intervalle entre deux niveaux vibrationnels diminue à mesure que le nombre quantique vibrationnel ν augmente (ν entier ≥ 0 ; $E_{\nu 0} < E_{\nu 1} < E_{\nu 2} < \dots < E_{\nu n}$). Les niveaux énergétiques des différents états de la molécule peuvent être schématisés comme sur la figure 1.

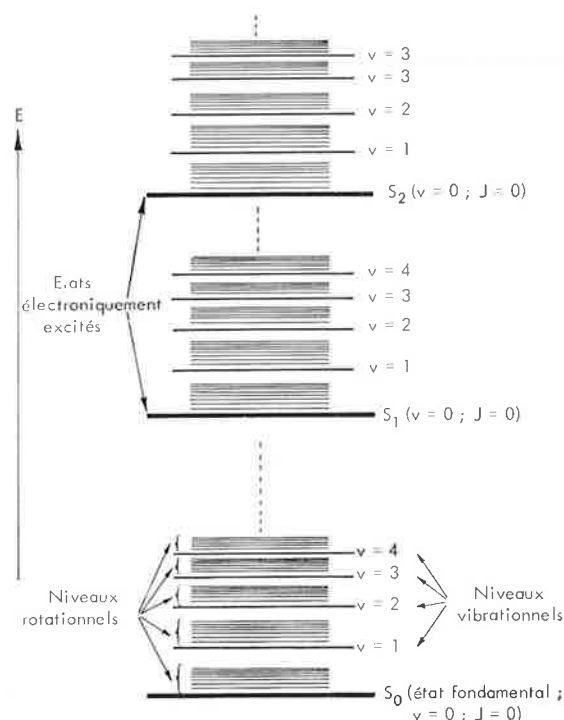
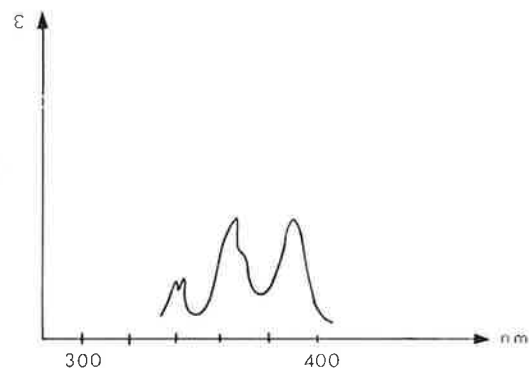
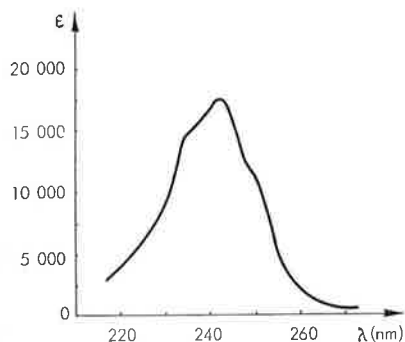


Figure 1.

A la température ambiante, les molécules sont, en général, dans les niveaux d'énergie rotationnelle (J) associés à l'état vibrationnel de plus faible énergie ($\nu = 0$) de l'état électronique fondamental s_0 . L'irradiation d'une substance prise dans son état fondamental, par une radiation continue présentera, dans certaines régions, des absorptions qui sont fonction de la différence d'énergie (quantifiée) existant entre l'état fondamental et les états électroniques excités auxquels est porté l'un des électrons de la molécule. L'énergie de la molécule à l'état excité est toujours plus élevée que celle de la molécule à l'état fondamental. Le passage d'un état électronique à un autre s'appelle transition électronique et la différence d'énergie correspondante est désignée par énergie de transition.

Le spectre d'absorption d'un composé est plus compliqué qu'il ne paraît à première vue. Comme on fait varier la longueur d'onde de la lumière incidente, le passage de l'état fondamental à l'état excité ne correspond pas uniquement à la transition vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état excité atteint. L'irradiation peut amener la molécule dans différents états vibrationnels de ce dernier et le spectre comportera différentes bandes correspondant aux transitions entre le plus bas niveau vibrationnel de l'état fondamental et les différents niveaux vibrationnels de l'état excité. La différence d'énergie entre les niveaux rotationnels d'un même état vibrationnel est trop faible pour pouvoir être résolue par les appareils usuels. Suivant la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels, le spectre d'absorption sera la succession d'une série de bandes plus ou moins larges ou, encore, une seule bande large, plus ou moins

symétrique, les spectrophotomètres n'enregistrent alors que l'enveloppe de l'absorption. Les figures 2 et 3 montrent le cas de deux composés qui présentent l'un (diméthyl-2,5 hexadiène-2,4) une structure vibrationnelle discernable en partie, l'autre (diphényl-1,6 hexatriène-1,3,5) plusieurs bandes mal résolues correspondant à différentes transitions électroniques.



Figures 2 et 3.

3. Orbitales atomiques et moléculaires

Les orbitales atomiques les plus courantes de la chimie organique sont celles qui relèvent des atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène; ces éléments comportent des électrons dans des orbitales 1s, 2s et 2p. L'hybridation des orbitales atomiques, concept introduit par Pauling pour rationaliser la structure des composés carbonés tels que méthane, éthylène et acétylène, conduit à considérer les orbitales atomiques de la figure 4.

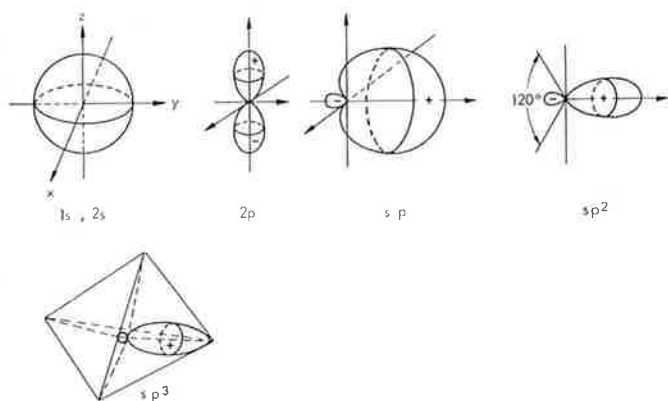


Figure 4.

Les orbitales moléculaires résultent de la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques; cette combinaison est de deux types :

$$\Psi_l = \varphi_A + \varphi_B \text{ orbitale moléculaire liante.}$$

$$\Psi_a = \varphi_A - \varphi_B \text{ orbitale moléculaire antiliante.}$$

Représentée sous forme de diagramme d'énergie (figure 5), la combinaison des orbitales atomiques

donne l'orbitale Ψ_l , d'énergie plus faible que celle des orbitales atomiques φ_A ou φ_B initiales, et l'orbitale antiliante Ψ_a d'énergie plus élevée que celle de φ_A ou φ_B . Les deux électrons (primitivement l'un dans φ_A , l'autre dans φ_B) se placent dans l'orbitale moléculaire Ψ_l .

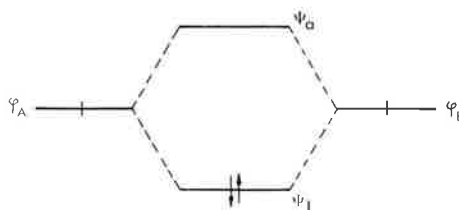


Figure 5.

Orbitales σ et σ^*

L'orbitale moléculaire liante ($\varphi_A + \varphi_B$), résultant de la combinaison de deux orbitales atomiques s, ou d'une orbitale atomique s avec une orbitale atomique p, ou encore entre deux orbitales atomiques hybridées (sp , sp^2 ou sp^3), est désignée par orbitale liante σ .

L'orbitale moléculaire antiliante résultant de la différence $\varphi_A - \varphi_B$ est désignée par σ^* (figure 6).

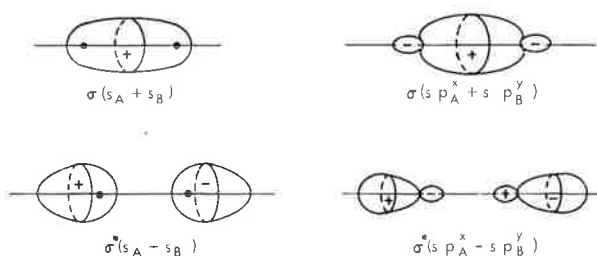


Figure 6.

Remarquons que les orbitales σ et σ^* sont symétriques par rapport à un axe passant par les deux noyaux A et B; par ailleurs, les orbitales σ sont symétriques (*g* pour *gerade*), et les orbitales σ^* antisymétriques (*u* pour *ungerade*) par rapport au centre d'inversion placé à mi-distance des deux noyaux.

Orbitales π et π^*

Ces orbitales se rencontrent lors de la combinaison de deux orbitales pures 2p ayant des axes de révolution parallèles (figure 7). L'orbitale π est liante, l'orbitale π^* étant antiliante. L'orbitale π est antisymétrique (*u*) par rapport à l'axe passant par les deux noyaux A et B et par rapport au centre d'inversion situé à mi-distance des noyaux. En revanche, l'orbitale antiliante π^* est symétrique (*g*) dans l'opération d'inversion et antisymétrique par rapport à l'axe passant par les deux noyaux.

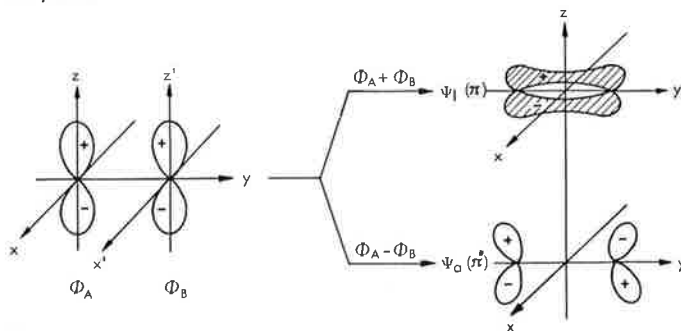


Figure 7.

Orbitales n

Les orbitales n se rencontrent lorsque l'on combine les orbitales atomiques de deux atomes A et B qui ne

possèdent pas le même nombre d'électrons. C'est le cas de la combinaison du carbone avec l'azote ou avec l'oxygène dans les amines, les aldéhydes, les cétones, les acides et dérivés... Ce sont, en général, des orbitales $2p$ pures ou des hybrides sp , et elles accommodent deux électrons. Elles sont désignées par *orbitales non liantes* n du fait qu'elles ne subissent aucune combinaison. Du point de vue énergétique, elles sont d'énergie plus élevée que les orbitales π et σ , comme on peut s'y attendre puisque la combinaison des orbitales atomiques qui engendrent ces dernières donne toujours une orbitale moléculaire liante d'énergie inférieure à celle des orbitales atomiques qui l'ont engendrée. La répartition énergétique des orbitales est indiquée sur la figure 8.

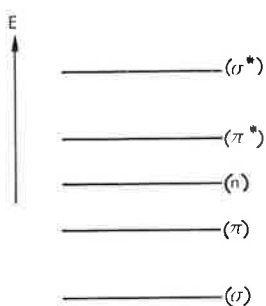
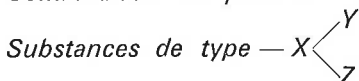


Figure 8.

Combinaison de plusieurs orbitales p



Se rattachent à ce type, les groupements nitro, les anions carboxylates et énolates, les éthers vinyliques, les amides, les anions, radicaux et cations allyliques. Dans chacun des cas, outre les orbitales liantes σ qui constituent le squelette de la molécule, la combinaison implique trois orbitales atomiques $2p$, une sur chacun des trois atomes X , Y et Z . Cette combinaison donne les trois orbitales moléculaires π_1 , π_2 et π_3^* (figure 9).

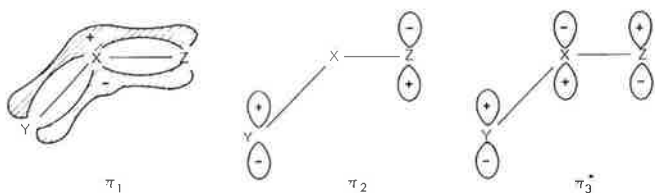
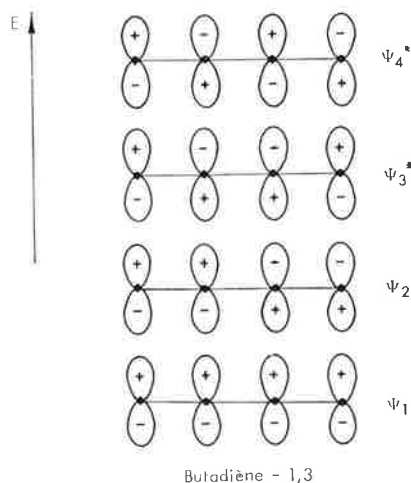


Figure 9.

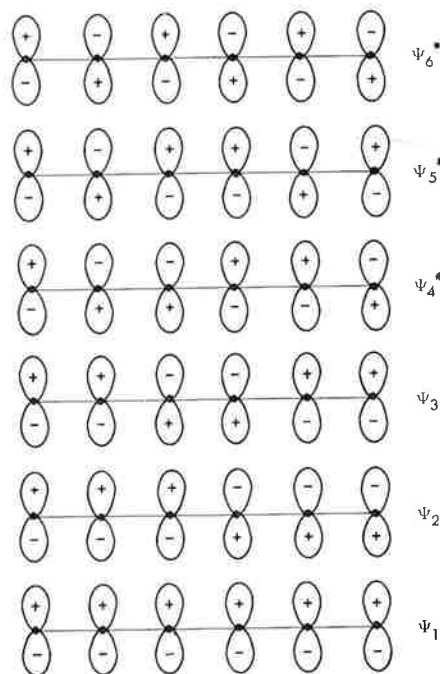
Pour $-NO_2$ ($X = N$; $Y = Z = O$) et l'anion carboxylate ($X = C$; $Y = Z = O$) il existe en outre deux paires d'électrons non liés (dans une orbitale n) sur chacun des atomes d'oxygène. Dans l'anion énolate et dans les éthers vinyliques ($X = Y = C$; $Z = O$) l'atome d'oxygène comporte en plus quatre électrons répartis par paires dans deux orbitales n . Les anions, radicaux et cations allyliques ($X = Y = Z = C$) ont respectivement 4 électrons (2 dans π_1 et 2 dans π_2), 3 électrons (2 dans π_1 et 1 dans π_2) et 2 électrons (dans π_1).

Combinaison de plusieurs orbitales p . Polyènes conjugués

L'effet de résonance entre liaisons éthyléniques séparées par une liaison simple est à rapprocher de celui décrit précédemment. Il s'agit de combiner $2n$ (n entier) électrons p répartis sur $2n$ atomes de carbone différents. Les fonctions d'onde correspondantes Ψ_i sont le résultat de la combinaison des orbitales atomiques p individuelles. Les 4 orbitales moléculaires du butadiène et les 6 de l'hexatriène sont représentées sur la figure 10.



Butadiène - 1,3



Hexatriène - 1,3,5

Figure 10.

Les combinaisons des différentes orbitales atomiques, compatibles avec les règles de symétrie sont facilement obtenues en considérant la quantité $\sin \frac{n\pi X}{a}$ où n est un nombre entier, a la longueur des liaisons + 2 de la molécule polyéthylénique considérée (3 + 2 pour le butadiène, 5 + 2 pour l'hexatriène...), x est la distance entre l'origine (l'une des extrémités de a) et les différents atomes de carbone; x varie donc de 0 à a . Prenons l'exemple de l'hexatriène :

pour $n = 0$, $\sin \frac{n\pi X}{a} = 0$ et le résultat n'est pas acceptable.

pour $n = 1$, $\sin \frac{\pi X}{a}$ varie entre 0 ($x = 0$) et 0 ($x = a$) en passant par la valeur maximum 1 pour $x = a/2$;

au carbone 1, $\sin \frac{\pi X}{a} = \sin \frac{\pi}{a} \times \frac{a}{7} = 0,43$.

On montre facilement que le même résultat est atteint pour le carbone 6; au carbone 2 (et au carbone 5), $\sin \frac{\pi X}{a} = \sin \frac{\pi}{a} \times \frac{2a}{7} = 0,78$; enfin, pour le carbone 3 (et le carbone 4), $\sin \frac{\pi X}{a} = \sin \frac{\pi}{a} \times \frac{3a}{7} = 0,97$. Ces différentes valeurs correspondent aux coefficients C_{jn} .

(C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66}) de l'orbitale moléculaire Ψ_1 déduite de la méthode d'approximation de Hückel. Les valeurs obtenues donnent le signe et l'amplitude de l'orbitale moléculaire à chacun des atomes de carbone.

pour $n = 2$, $\sin \frac{2\pi x}{a}$ varie entre 0 ($x = 0$) et 0 ($x = a$) en passant par la valeur 1 pour $x = \frac{a}{4}$, la valeur 0 pour $x = \frac{a}{2}$ et la valeur -1 pour $x = \frac{3a}{4}$; l'application du

raisonnement précédent permet facilement d'obtenir les coefficients de l'orbitale moléculaire Ψ_2 : 0,78 pour C — 1; 0,97 pour C — 2; 0,78 pour C — 3; -0,78 pour C — 4; -0,97 pour C — 5 et -0,78 pour C — 6.

On déduit de la même manière les coefficients des fonctions d'onde des orbitales moléculaires Ψ_3 ($n = 3$), Ψ_4 ($n = 4$), Ψ_5 ($n = 5$) et Ψ_6 ($n = 6$) aux différents atomes de carbone.

Molécule de benzène

Dans la molécule de benzène, chaque atome de carbone apporte une orbitale p pouvant s'intégrer dans une orbitale moléculaire.

La combinaison des six orbitales atomiques conduit à six orbitales moléculaires. En effet, la résolution du déterminant séculaire obtenu pour les énergies E , donne un nombre de solutions égal aux dimensions (six) du déterminant. La méthode d'approche (L.C.A.O. : linear combination of atomic orbitals) utilisée permet de calculer les fonctions d'onde des orbitales moléculaires correspondantes :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2} (\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}} (\varphi_1 - \varphi_2 - 2\varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 + 2\varphi_6)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_5)$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (\varphi_1 + \varphi_2 - 2\varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 - 2\varphi_6)$$

$$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$$

et les orbitales moléculaires sont reproduites sur la figure 11.

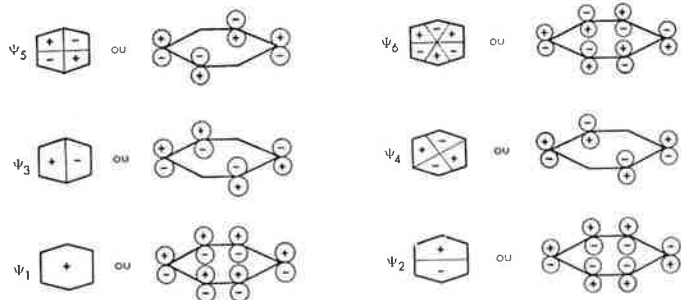


Figure 11.

4. Excitation lumineuse

Examinons schématiquement ce qui se produit lorsque l'énergie de la radiation lumineuse correspond à l'énergie nécessaire pour permettre une transition électronique.

Prenons l'éthylène comme premier exemple. Dans son état fondamental l'éthylène possède 8 électrons,

associés par paires, dans 4 orbitales moléculaires σ_{C-H} ; deux autres électrons sont localisés dans l'orbitale moléculaire σ_{C-C} ; les deux derniers électrons occupent l'orbitale π . Lorsque l'énergie associée à la radiation électromagnétique est égale à la différence d'énergie (> 125 kC/mole) existant entre l'orbitale π et l'orbitale antiliante vacante π^* , un électron de l'orbitale π saute dans l'orbitale π^* en conservant son spin initial; la molécule se trouve donc portée à son premier état électronique excité; on parle, alors, d'une *transition* π, π^* (un autre état excité, nécessitant une énergie plus élevée, correspondrait par exemple au transfert d'un électron π dans l'orbitale σ_{C-C}^* antiliante).

Dans le cas d'un composé carbonylé, aldéhyde ou cétone, l'énergie minimum requise pour atteindre le premier état électronique excité (70 à 87 kC/mole) amène un électron d'une orbitale n non liante dans une orbitale π^* antiliante et la transition est désignée par n, π^* . Un autre état excité, atteint par une énergie plus élevée du rayonnement électromagnétique, résulte du transfert d'un électron de l'orbitale π (entre le carbone et l'oxygène) dans l'orbitale antiliante π^* (transition π, π^*).

Dans le butadiène, les 4 électrons $2p$ sont répartis par paires dans les orbitales moléculaires Ψ_1 et Ψ_2 ; le premier état excité correspond au transfert de l'un des électrons de Ψ_2 dans l'orbitale Ψ_3^* (la différence d'énergie entre ces deux orbitales est de l'ordre de 125 kC/mole). De la même manière, l'hexatriène-1,3,5 qui, à l'état fondamental, possède ses six électrons $2p$ répartis par paires dans Ψ_1 , Ψ_2 et Ψ_3 , est excité électroniquement par saut d'un électron de l'orbitale moléculaire Ψ_3 dans l'orbitale moléculaire Ψ_4^* (la différence d'énergie entre ces deux orbitales est de l'ordre de 70 kC/mole).

5. Force de l'oscillateur. Transitions permises et interdites

L'intensité de l'absorption I_a d'une radiation de fréquence ν par un ensemble de molécules, dans l'unité de temps et par unité de volume, est donnée par :

$$I_a = \rho(\nu) N_m B_{mn} h \nu \quad (3)$$

$\rho(\nu)$ est la densité de radiation, N_m le nombre de molécules présentes par unité de volume dans l'état m , B_{mn} le coefficient d'absorption d'Einstein entre l'état m et l'état n (états auxquels sont associées les fonctions d'onde Ψ_m et Ψ_n).

Le transfert d'un électron d'une orbitale à une autre entraîne une modification du moment dipolaire de la molécule. La transition électronique peut donc être considérée comme un dipôle quantifié auquel peut être

$$\text{associé un oscillateur de fréquence } \nu_{m,n} = \frac{E_n - E_m}{h},$$

E_m et E_n étant respectivement l'énergie de l'état initial et de l'état final.

Il peut être démontré que le terme B_{mn} est donné par la relation

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} |M_{mn}|^2 \quad (4)$$

où $|M_{mn}|^2$ représente la valeur de l'oscillateur du dipôle. Le moment du dipôle électrique, $R_{m,n}$, correspondant à la transition entre l'état m et l'état n est relié à l'oscillateur du dipôle M_{mn} par la relation

$$|R_{mn}|^2 = e^2 |M_{mn}|^2 \quad (5)$$

et la force de l'oscillateur f_{mn} associé à la transition est proportionnel au coefficient d'absorption B_{mn} :

$$B_{mn} = \frac{\pi e^2}{m h \nu} f_{mn} \quad (6)$$

En tenant compte des relations précédentes, l'expression de f_{mn} se déduit facilement :

$$f_{mn} = \frac{8\pi^2 m c}{3 h e^2} \bar{\nu}_{mn} |R_{mn}|^2 \quad \bar{\nu} \text{ en cm}^{-1} \quad (7a)$$

formule qui se simplifie en :

$$f_{mn} = 1,096 \times 10^{11} \bar{\nu}_{mn} |M_{mn}|^2 \quad (7b)$$

Suivant que le moment de la transition est égal ou non à zéro, la transition est interdite ou permise. La force de l'oscillateur d'une transition interdite sera faible; par suite, l'intensité de la bande d'absorption correspondante sera faible également. Comme f_{mn} est relié, en première approximation, à l'intensité intégrée (I_{int}) de la bande d'absorption par :

$$f = 4,319 \cdot 10^{-9} \times F \times I_{\text{int}} \quad (7c)$$

où F est un facteur de correction relié à l'indice de réfraction, la valeur ϵ est faible (< 50) pour une transition interdite, élevée ($\epsilon > 10^3$) pour une transition permise.

6. Règles de sélection

Les règles qui régissent la valeur du moment de la transition électronique sont désignées par règles de sélection. Les fonctions d'onde Ψ_m et Ψ_n utilisées pour calculer M_{mn} sont prises comme le produit d'orbitales à un seul électron du fait qu'un seul électron est excité lors de la transition. Le moment M_{mn} de la transition entre l'état initial m et l'état final n , pour une configuration nucléaire à l'équilibre dans l'état électronique initial m , peut être représenté par l'élément de matrice :

$$M_{mn} = \int \Psi_m^* \sum_i r_i \Psi_n d\tau \quad (8)$$

Ψ_m et Ψ_n étant les fonctions d'onde des niveaux électroniques m et n pour cette configuration nucléaire; r_i étant la coordonnée d'espace et $d\tau$ l'élément de volume. Les fonctions d'onde peuvent être décomposées en fonctions d'onde d'espace et de spin qui ne sont plus fonction que des coordonnées d'espace et de spin (σ) :

$$M_{mn} = \int \Psi_m^*(r) \sum_i r_i \Psi_n(r) dr \int \Psi_m^*(\sigma) \Psi_n(\sigma) d\tau \quad (9)$$

Il a été vu, plus haut, que l'excitation électronique amène un électron dans une orbitale supérieure en conservant son spin ($s = \pm 1/2$). Le nombre d'états résultant des interactions entre les moments angulaires de spin est défini par $2S + 1$; S étant la somme des spins individuels. Dans l'état excité, deux spins sont à prendre en considérations : ceux des électrons célibataires (puisque les autres s'annulent par paires). Si ces électrons ont des spins antiparallèles, $S = +1/2 - 1/2 = 0$ et il existe un seul moment angulaire de spin; on parlera d'état *singulet*; en revanche, si ces électrons ont des spins parallèles (ce qui implique une inversion de spin pour l'électron qui a été excité), $S = +1/2 + 1/2 = 1$, et il existe alors trois états de spin possibles ($S = 1, 0$ ou -1); un tel

état électronique sera désigné par *état triplet*; il est à remarquer que, d'après la règle de Hund, l'énergie de l'état triplet est inférieure à celle de l'état singulet.

Règle de sélection de spin

Les fonctions d'onde de spin, $\Psi_m^*(\sigma)$ et $\Psi_n(\sigma)$ sont orthonormales. Deux cas particuliers peuvent se présenter :

a) $\Psi_m^* \neq \Psi_n$: l'intégrale de recouvrement de spin $\int \Psi_m^*(\sigma) \Psi_n(\sigma) d\sigma$ est alors nulle, tout comme le moment de transition M_{mn} ; par suite la transition entre des états de différente multiplicité de spin est nulle; *la transition est dite interdite*; c'est le cas, par exemple, d'une transition entre un état initial singulet et un état excité à l'état triplet.

b) $\Psi_m^* = \Psi_n$: dans ce cas, l'intégrale de recouvrement de spin est égale à l'unité et le moment de transition se réduit à sa composante d'espace; par suite, *la transition entre états de même multiplicité de spin est permise et non nulle* si la composante spatiale du moment de transition est différente de zéro.

Règle de symétrie

Le moment de transition M_{mn} peut se décomposer en ses trois coordonnées cartésiennes qui sont de la forme

$$(M_{mn})_x = \int \Psi_m^* \sum_i x_i \Psi_n d\tau \quad (10)$$

$\sum_i x_i$ représente alors la somme des composantes du moment du dipôle électrique le long de l'axe x . En supposant une transition singulet-singulet (saut d'un électron d'une orbitale doublement occupée, d , à une orbitale vacante, v , avec conservation de spin), le moment de transition est donné par

$$\begin{aligned} M_{mn} &= \sqrt{2} \int \Psi_d^*(1) r_1 \Psi_v(2) d\tau_1 + \Psi_d^*(2) r_2 \Psi_v(1) d\tau_2 \\ &= \sqrt{2} \int \Psi_d^* r \Psi_v d\tau \end{aligned} \quad (11)$$

Les indices 1 et 2 représentent chacun des deux électrons de l'orbitale initiale; le facteur $\sqrt{2}$ est introduit par le fait que ces deux électrons sont indiscernables. Les composantes du moment de transition résultant de la transition de l'un des électrons de l'orbitale doublement occupée d seront donc de la forme :

$$(M_{mn})_x = \sqrt{2} \int \Psi_d^* x \Psi_v d\tau, \text{ etc...}$$

Si une molécule à l'état fondamental appartient à un groupe de symétrie ponctuelle (inversion), ses orbitales moléculaires, ses fonctions d'onde et leurs coordonnées cartésiennes constituent des représentations irréductibles du même groupe de symétrie ponctuelle. Par suite, les fonctions d'onde et les orbitales moléculaires correspondantes qui possèdent un centre de symétrie sont soit g soit u dans l'opération d'inversion (en réalité, la symétrie absolue n'est pas nécessaire et il suffit, souvent, que seules les parties considérées, et donc les fonctions d'onde correspondantes, présentent les éléments de symétrie). Or, le produit de deux fonctions est symétrique si ces deux fonctions sont toutes deux soit symétriques soit antisymétriques. L'intégrant de

l'expression (10) ne peut être symétrique que si la composante de l'opérateur $\sum_i x_i$ est multipliée par une quantité symétrique; pour ce faire, Ψ_m^* et Ψ_n doivent être de même parité; comme dans ce cas l'intégrale étendue à tout l'espace s'annule, le moment de transition est nul et la transition sera interdite. D'où la règle de sélection de symétrie relative aux transitions entre états non dégénérés : *le moment de transition entre deux états est nul si les fonctions d'onde de ces deux états ont même parité (g ou u); la transition est alors interdite pour raison de symétrie. En revanche, si les deux fonctions d'état sont de parité différente, la transition (g → u ou u → g) est permise.*

Règle de symétrie locale

Cette règle touche les transitions n, π^* dans les composés qui contiennent un groupement insaturé tel que C = O, C = S, C = N, N = N ou N = O. Dans les composés carbonylés, l'une des paires d'électrons non liants (n_1) de l'oxygène est d'hybridation sp et orientée le long de l'axe y passant par les atomes C et O; l'autre (n_2) est l'orbitale pure p_x de l'atome d'oxygène, située dans le plan du groupement carbonyle. Soient Φ_n et Φ_π les fonctions d'onde des orbitales n et π d'où peut provenir l'électron excité et Φ_π^* la fonction d'onde de l'orbitale π^* . Le moment de la transition n, π^* peut être approximé par :

$$M_{n,\pi^*} = \sqrt{2} \int \Phi_n^* r \Phi_\pi d\tau \quad (12)$$

Comme les orbitales n sont localisées sur l'atome d'oxygène, seule la partie de l'orbitale π^* issue de l'orbitale atomique $2p_z$ de l'oxygène est importante pour évaluer M_{n,π^*} . En posant λ le facteur de contribution de l'orbitale $2p_z$ de l'oxygène à l'orbitale moléculaire π^* ($\Psi_{p_z}^*$), l'expression (12) s'écrira :

$$M_{n,\pi^*} = \sqrt{2\lambda} \int \Phi_n^* r \Psi_{p_z}^* d\tau \quad (13)$$

Par suite, ce n'est plus la symétrie de l'orbitale moléculaire π^* qu'il faut considérer mais celle des orbitales $2p_z$ ($\Psi_{p_z}^*$) et n (Φ_n) de l'atome d'oxygène. On définira un tel concept par symétrie locale. Si l'orbitale n_2 est une orbitale atomique pure $2p_x$, de fonction d'onde Ψ_{p_x} , l'intégrale (13) devient $\int \Phi_n^* r \Psi_{p_x}^* d\tau$ et elle est nulle; la transition est dite interdite par raison de symétrie locale.

En revanche, si l'orbitale n_1 est une combinaison d'orbitales $2p_y$ (Ψ_{p_y}) et s (Ψ_s), le moment de transition le long de l'axe z n'est plus nul; il s'exprimera par :

$$M_{n,\pi^*} = \sqrt{2\lambda'} \int \Psi_s^* z \Psi_{p_y}^* d\tau \quad (14)$$

λ' représentant le facteur qui définit la contribution de Ψ_s à la fonction d'onde Φ_n . L'intégrand de l'expression (14) n'est plus nul car, d'une part l'orbitale atomique s est de symétrie sphérique centrée sur l'atome d'oxygène et, d'autre part, l'axe de symétrie de p_z est l'axe des coordonnées z . La transition est maintenant permise et son intensité dépendra de la contribution de l'orbitale atomique s de l'oxygène à l'orbitale moléculaire n_1 , et de la contribution de l'orbitale atomique p_z de ce même atome à l'orbitale moléculaire π^* .

L'énergie de l'orbitale n_1 des aldéhydes et cétones est plus faible que celle de l'orbitale n_2 car elle possède un léger caractère s . Par suite, la transition n_1, π^* doit avoir une énergie plus élevée que la transition n_2, π^* et

l'absorption qui lui correspond se produit à des longueurs d'onde plus courtes avec une intensité plus forte : $n_1, \pi^* 185 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 900$) et $n_2, \pi^* 280 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 10 \text{ à } 20$),

7. Désactivation des états excités

Par rapport aux mouvements nucléaires (10^{-12} s) les transitions électroniques s'effectuent en un temps suffisamment court (10^{-15} s) pour qu'immédiatement après la transition les noyaux aient la même position relative et la même vitesse (Principe de Franck-Condon). Réciproquement, les transitions se produiront d'autant plus aisément que leur moment et la position relative des noyaux entre les deux états varient peu. Les transitions entre les différents états s'illustrent au mieux par les courbes d'énergie potentielle de ces états (tracé de l'énergie en fonction de la distance internucléaire).

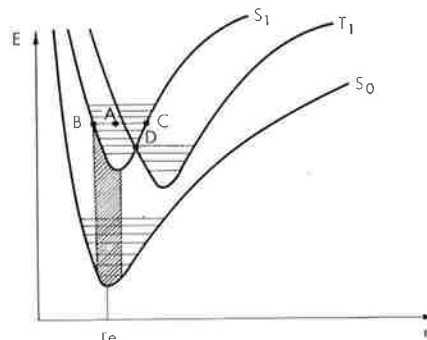


Figure 12.

Pour une distance r_e correspondant à la configuration en équilibre de l'état fondamental, l'énergie potentielle du système est minimum. Si la distance r diminue, l'énergie du système augmente par suite des répulsions internucléaires et interélectroniques. Si cette distance augmente, l'énergie croît du fait de la tension de la liaison. La figure 12 représente la disposition approximative des courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental (S_0) et des états électroniques excités singulet (S_1) et triplet (T_1). Les niveaux vibrationnels associés aux différents états électroniques constituent les droites isoénergétiques situées à l'intérieur des courbes d'énergie potentielle.

Une fois atteinte la position d'équilibre de l'état excité, la distance internucléaire se trouve légèrement augmentée par rapport à celle de l'état fondamental puisqu'un électron est maintenant placé dans une orbitale antiliante.

Dans les conditions normales, les molécules se trouvent dans le plus bas niveau vibrationnel ($\nu = 0$) de l'état fondamental S_0 . L'excitation électronique entre S_0 et S_1 se faisant sans variation de la distance internucléaire, on parlera de transition verticale. Notons, ici, que dans un état vibrationnel donné, ν'_4 de S_1 par exemple, la distance internucléaire oscille entre les valeurs extrêmes B et C; en ces points qui constituent des points de rebroussement, l'énergie cinétique est nulle et toute l'énergie se trouve sous forme d'énergie potentielle. Les molécules passent un temps plus long dans la configuration propre aux points B et C (où elles sont au repos) que dans celle où l'énergie cinétique est maximum, c'est-à-dire au point A situé à mi-distance de B et de C.

Les niveaux vibrationnels de S_1 , atteints à partir de S_0 seront donc essentiellement ceux qui se trouvent compris dans la partie touchée par l'aire hachurée verticale de la figure 12.

La molécule excitée dispose d'un excédent d'énergie qu'elle ne demande qu'à dissiper pour retrouver un état de plus faible énergie, donc plus stable. Différents types de

désactivation sont possibles à partir des états excités; la connaissance des constantes de vitesse des premiers et du temps de vie des derniers constitue un ensemble fondamental dans la compréhension des réactions photochimiques. En général, les réactions se produisent à partir du plus bas niveau vibrationnel des états excités singulet et triplet. Une molécule excitée dans son second état singulet S_2 , par exemple, subit une désactivation rapide ($\sim 10^{-12}$ s) par cascade vibrationnelle jusqu'au plus bas niveau vibrationnel du premier état excité singulet. Tout autre mode de désactivation de S_2 ne pourra se produire que dans la mesure où la constante de vitesse correspondante est de l'ordre de 10^{12} s $^{-1}$. Le même phénomène s'observe pour les niveaux triplets supérieurs à T_1 .

La désactivation d'un état singulet S_1 peut se produire par :

- émission radiative : fluorescence;
- conversion interne non radiative (par cascade vibrationnelle, l'énergie se dissipant sous forme calorifique);
- croisement intersystème (c'est-à-dire passage à l'état triplet, d'énergie inférieure);
- réaction photochimique;
- transfert de l'énergie à une autre molécule (accepteur).

Pour sa part, l'état triplet T_1 peut se désactiver par :

- émission radiative : phosphorescence;
- passage non radiatif à l'état fondamental (dissipation de l'énergie sous forme calorifique);
- réaction photochimique;
- transfert de l'énergie à un accepteur.

La figure 13, qui rassemble les différents modes de désactivation, constitue le *diagramme de Jablonski*.

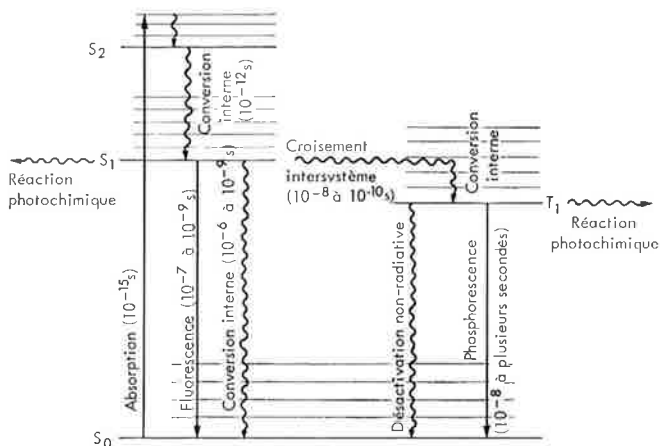


Figure 13.

Ces différents modes de désactivation (exceptées les réactions photochimiques qui feront l'objet d'une étude séparée) seront examinés successivement, ainsi que les facteurs qui les font varier.

Désactivation radiative : fluorescence et phosphorescence

Lorsque la seule désactivation des états excités se produit par voie radiative, le nombre de molécules qui subissent la transition radiative de l'état excité singulet (n) à l'état fondamental (m) par émission spontanée est défini par le coefficient A_{nm} d'Einstein. A l'équilibre photostationnaire (c'est-à-dire lorsque, sous irradiation continue, le nombre de molécules qui sont excitées par absorption de la radiation, est égal au nombre de molécules excitées qui se désactivent vers l'état fondamental) le coefficient A_{nm} est relié au coefficient B_{mn} (4) par :

$$\rho(\nu)B_{mn}N_m = A_{nm}N_n + \rho(\nu)B_{nm}N_m \quad (15)$$

où $\rho(\nu)$ est la densité de la radiation incidente, N_m et N_n étant le nombre de molécules qui se trouvent respectivement dans l'état fondamental et dans l'état excité; B_{nm} est le coefficient d'émission induite d'Einstein. Il est facilement démontré que

$$A_{nm} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{mn} \quad (16)$$

soit, par combinaison avec la relation (6) :

$$A_{nm} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{mc} f_{mn} = 0,667 \nu_m^2 f_{mn} \quad (17)$$

Comme les transitions électroniques se produisent à des fréquences élevées ($\sim 10^6$ s $^{-1}$), l'émission spontanée (dont le coefficient est proportionnel au cube de la fréquence de la radiation) est le principal mode de désactivation radiative (excepté lorsque l'excitation est induite par un laser à forte densité de radiation).

Lorsque l'excitation est arrêtée, le nombre N_n^t de molécules se trouvant toujours à l'état excité au bout du temps t , est relié au nombre initial N_n de molécules excitées par la relation (18); le *temps de vie radiatif*

$$N_n^t = N_n e^{-A_{nm}t} \quad (18)$$

τ_r , d'un état excité qui se désactive par la seule voie radiative, est défini comme le temps s'écoulant pour que le nombre initial de molécules excitées N_n tombe à la valeur $N_n^r = \frac{N_n}{e}$; par suite :

$$\tau_r = \frac{1}{A_{nm}} \quad (19)$$

Du fait que les molécules excitées ne se désactivent pas uniquement par voie radiative, il est défini un *temps de vie réel* τ inférieur au temps de vie radiatif τ_r . Pour définir sa valeur il est nécessaire de connaître la notion de rendement quantique. On définit par *rendement quantique* d'un processus de désactivation, le rapport du nombre de molécules qui suivent ce processus sur le nombre de photons absorbés pendant le même temps :

$$\Phi = \frac{\text{Nb de molécules se désactivant suivant un processus}}{\text{Nb de photons absorbés}}$$

Si le rendement quantique d'émission est unité, $\tau = \tau_r$. En général, les autres processus de désactivation sont importants de sorte que le rendement quantique de fluorescence n'est pas unité; si chaque type de désactivation suit une cinétique du premier ordre, le temps de vie réel sera relié au temps de vie radiatif et au rendement quantique de fluorescence Φ_f par :

$$\tau = \tau_r \times \Phi_f \quad (20)$$

La proportionnalité entre les coefficients A_{nm} et B_{mn} (relation 16) montre qu'une molécule qui absorbe efficacement la lumière doit avoir une émission spontanée intense; les règles de sélection qui prévoient si une transition est permise dans un sens (absorption par exemple) s'appliquent également dans l'autre sens (désactivation $S_1 \rightarrow S_0$). Ainsi, le rendement quantique de fluorescence est généralement plus élevé pour une transition $\pi \leftarrow \pi^*$ ($\Phi_f \geq 0,20$) que pour une transition $n \leftarrow \pi^*$ ($\Phi_f \leq 10^{-3}$) comme le laisse prévoir la règle de symétrie locale. Lorsque l'énergie associée à la longueur d'onde du maximum d'absorption est supérieure à l'énergie de la liaison la plus fragile de la molécule, il est rarement observé de fluorescence (la rupture de cette

liaison constitue alors un processus compétitif important de la désactivation de l'état excité); par contre, une forte densité des électrons π dans un cycle aromatique accroît le rendement quantique de fluorescence (anthracène $\Phi_f = 0,30$; amino-2 anthracène $\Phi_f = 0,45$) tout comme la planéité et la rigidité de la molécule (biphényle $\Phi_f = 0,23$; fluorène $\Phi_f = 0,54$).

L'émission de fluorescence se produit à partir du plus bas niveau vibrationnel de l'état excité singulet; par suite, la transition entre le niveau vibrationnel $v' = 0$ de l'état excité singulet et le niveau vibrationnel $v = 0$ de l'état fondamental correspond à la raie vibronique de plus grande énergie du spectre d'émission ainsi qu'à la raie vibronique de plus faible énergie du spectre d'absorption (cf. figure 14). Par rapport à cette raie (désignée par *bande 0 — 0*) les deux spectres (absorption et émission) seront l'image l'un de l'autre dans un miroir si l'espacement vibrationnel est le même dans l'état fondamental et dans l'état excité (c'est-à-dire si la géométrie de la molécule est identique dans les deux états); ce n'est pas toujours le cas.

Lorsque les interactions d'équilibre avec le solvant sont différentes pour les deux états, il y a séparation des bandes 0 — 0 d'émission et d'absorption; cette séparation est fonction du moment dipolaire de l'état excité qui émet et de la polarité du solvant; elle est quelquefois utilisée justement pour avoir l'ordre de grandeur du moment dipolaire de l'état excité singulet.

L'introduction d'atomes lourds dans la molécule ou dans le solvant diminue considérablement les rendements quantiques de fluorescence par modification du facteur couplage spin-orbite qui sera vu plus loin; ainsi, $\Phi_f = 0,29$ pour le naphthalène, 0,03 pour le chloro-1 naphthalène et 0,00 pour le bromo-1 naphthalène.

La phosphorescence est issue du plus bas niveau triplet de la molécule. Le fait que la transition triplet \rightarrow singulet soit interdite pour raison de spin et fasse intervenir une inversion de spin, augmente considérablement le temps de vie des états excités triplets par rapport aux états excités singulets; ainsi le temps de vie de ces derniers à la température ambiante est de l'ordre de 10 nanosecondes (8 ns pour l'anthranthène et le pérylène, 11 ns pour l'anthracène, 31 ns pour le triphénylène, 40 ns pour le phénanthrène et le chrysène, 100 ns pour le naphthalène) tandis que les temps de vie des états excités triplets sont supérieurs à la milliseconde (22 ms pour l'anthracène; plusieurs secondes, à 77 °K, pour la majorité des composés aromatiques non substitués par des atomes lourds).

Les états excités n, π^* des composés carbonylés, qui ont de faibles rendements quantiques de fluorescence, présentent, à 77 °K, des rendements quantiques de phosphorescence élevés ($\Phi_{ph} > 0,40$) et des temps de vie de triplet relativement longs (1 à 5 ms).

L'effet d'atome lourd dans la molécule est double: il augmente le rendement quantique Φ_{ph} et diminue le temps de vie de phosphorescence (naphthalène $\Phi_{ph} = 0,03$ et $\tau_{ph} = 2$ s; iodo-1 naphthalène $\Phi_{ph} = 0,20$ et $\tau_{ph} = 0,01$ s).

La phosphorescence s'observe surtout à basse température (77 °K), les transferts d'énergie de triplet (voir plus loin) étant en grande partie supprimés par la structure rigide du milieu; quelques exemples sont connus d'émission de phosphorescence en phase vapeur (biacétylène, en particulier). Les temps de vie suffisamment longs permettent l'étude des états excités triplets par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.).

L'émission de phosphorescence résultant de la désactivation des états triplets, l'énergie associée à la radiation émise sera plus faible que celle de la fluorescence et, par suite, le spectre de phosphorescence se situe vers les longueurs d'onde plus élevées que celui de la fluorescence (voir figure 14).

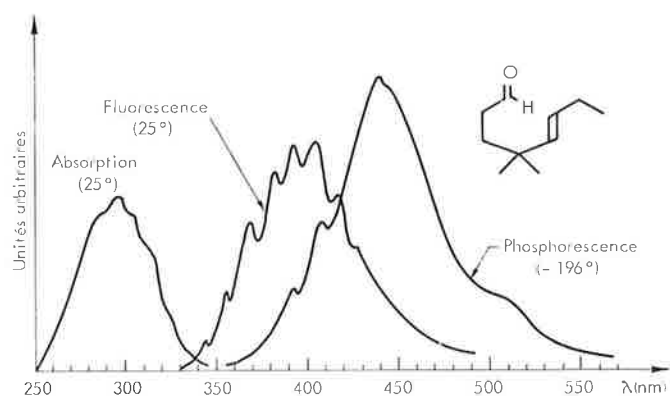


Figure 14.

La structure vibrationnelle des spectres d'émission est souvent une indication de la nature n, π^* ou π, π^* (lorsque toutes deux sont possibles) des plus bas niveaux excités singulet et triplet. L'espacement vibrationnel de l'émission est relatif aux différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental; par suite, il doit correspondre à des bandes caractéristiques du composé en infrarouge.

L'importance relative de la fluorescence et de la phosphorescence est fonction des constantes de vitesse relatives des différents processus de désactivation des états excités singulet et triplet, en particulier du croisement intersystème $S_1 \rightarrow T_1$.

Croisement intersystème singulet-triplet

Le passage de l'état singulet à l'état triplet se produit isoénergétiquement; la molécule se trouve, alors, en équilibre pendant un court instant entre les niveaux vibrationnels de même énergie de ces deux états. Le point d'intersection des courbes d'énergie potentielle (figure 12; point D) constitue un point de rebroussement commun à S^1 et T^1 ; par suite, la configuration nucléaire, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique (nulle) sont identiques en ce point pour les deux états. La relaxation vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état triplet sera fonction de l'inversion de spin. Cette dernière est conditionnée par le facteur d'interdiction de spin résultant des règles de sélection. Comparé à la désactivation unimoléculaire par conversion interne (dont la constante de vitesse est de l'ordre de 10^{13} s^{-1}) le croisement intersystème est un processus de désactivation de l'état singulet nettement plus lent (constante de vitesse k_{ci} comprise entre 10^7 et 10^{11} s^{-1}). Il ne serait donc pas compétitif si la désactivation $S_1 \rightarrow S_0$ n'était ralentie par la différence d'énergie qui sépare l'état excité S_1 de l'état fondamental S_0 . Plus cette différence est élevée, plus la désactivation est ralentie; dans le cas général, le croisement intersystème est un processus concurrentiel de la fluorescence et de la désactivation non radiative $S_1 \rightarrow S_0$. Un facteur important est à considérer: le couplage spin-orbite.

Le couplage spin-orbite provient de l'interaction magnétique existant entre le mouvement orbital de l'électron et son moment magnétique de spin. On considère souvent que l'électron se déplace autour du noyau; les perturbations induites sont mieux visualisées si l'on suppose que l'électron est à une position fixe et que le noyau, entouré de son cortège électronique, gravite

autour de lui. L'électron est donc entouré par un circuit électrique qui induit un champ magnétique, perpendiculaire au plan de l'orbite, qui perturbe le moment magnétique de spin. La perturbation sera fonction de l'orientation relative du moment magnétique de spin et du champ magnétique orbital. L'influence du potentiel électrostatique du noyau et de son cortège électronique varie avec la distance entre le noyau et l'électron considéré, en raison des blindages créés par le cortège électronique. L'interaction spin-orbite est d'autant plus élevée que le numéro atomique de l'élément est grand. L'effet peut être induit par la présence d'un atome lourd (Br, I, ...), non seulement dans la molécule mais également à son voisinage (solvant halogéné, tel que C₂H₅I). Le couplage spin-orbite lève en partie l'interdiction imposée par la règle de sélection de spin; il se traduit par une augmentation du rendement quantique et de la constante de vitesse des processus de croisement intersystème et de conversion T₁ → S₀. En prenant le champ potentiel du carbone comme unité arbitraire, on trouve les valeurs 5,4; 88 et 180 respectivement pour les atomes O, Br et I; et ces valeurs constituent une première approximation de la levée de l'interdiction imposée par la règle des spins. La valeur 5,4 de l'oxygène explique en partie l'importance du rendement quantique de croisement intersystème (Φ_{ci} ~ 0,7 à 1) et la faible durée de vie de l'état triplet (10⁻⁶ à 10⁻⁸ s) des composés carbonyles par rapport aux hydrocarbures aromatiques (Φ_{ci} ~ 0,2 à 0,6; τ_T ~ 10⁻³ à 10⁻⁵ s).

8. Transfert d'énergie

Nous nous intéresserons aux transferts entre une molécule excitée et une autre molécule à l'état fondamental (les transferts intramoléculaires dans les systèmes conjugués pouvant être considérés comme des conversions internes de type S₃ → S₂ → S₁ ou T₃ → T₂ → T₁).

Transfert radiatif

Cette possibilité se présente lorsque le spectre d'absorption de l'accepteur A recouvre en partie le spectre d'émission du donneur excité D*. La radiation émise par D* sera alors réabsorbée par A suivant la loi de Beer-Lambert. Un tel transfert radiatif ne modifie pas la durée de vie de l'état excité du donneur mais induit une extinction importante de l'intensité de son émission.

Transfert non-radiatif

Dans certaines conditions, les molécules excitées peuvent céder leur énergie électronique à d'autres molécules dans la mesure où le principe de Stock est respecté (l'énergie de l'état excité du donneur doit être supérieure ou égale à celle de l'état excité de l'accepteur). De tels transferts peuvent se produire à des distances plus élevées (50-80 Å) que le diamètre de collision des molécules. Le phénomène est, en première approximation, une interaction de dipôles (des transitions électroniques); cette interaction variera dans le même sens que le cube de l'inverse de la distance séparant les deux dipôles. Elle impliquera une résonance étroite entre l'état initial et l'état final, en tenant compte des états vibrationnels de D* et de A. L'accepteur peut, à la limite, être une molécule non excitée identique à la molécule donneur (c'est alors l'autodésactivation).

Les transferts non radiatifs se classent en deux catégories suivant que l'interaction est de type coulombienne (à distance) ou d'échange (au voisinage du diamètre de collision).

Le transfert d'énergie par interaction coulombienne résulte de l'interaction entre les moments quantifiés des transitions qui régissent l'absorption et la luminescence des molécules. Si les transitions correspondant à l'émission du donneur et à l'absorption de l'accepteur sont toutes deux permises pour raison de spin, l'interaction sera forte et l'excitation oscillera entre un état initial D*A et un état final DA*, l'énergie étant délocalisée entre les deux états. On ne peut parler, alors, de vitesse de transfert que dans la mesure où la distance R (en Å) séparant le donneur de l'accepteur est élevée. La constante de vitesse de transfert k_{D*A} s'exprime généralement par la formule approchée :

$$k_{D^*A} = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (21)$$

où $\frac{1}{\tau_D^0}$ est la constante de vitesse de l'émission

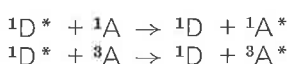
radiative du donneur D* en l'absence de l'accepteur et R₀ la distance (en Å) à laquelle la probabilité de désactivation spontanée est égale à la probabilité du transfert à l'accepteur.

Si l'on suppose que le seul type de désactivation du donneur, en l'absence de l'accepteur, est l'émission de fluorescence, la concentration de l'accepteur qui permet de calculer la distance R₀ est celle pour laquelle l'intensité de l'émission de fluorescence est diminuée de moitié. Cette concentration [A_{1/2}] peut être déterminée expérimentalement et la valeur R₀ (en Å) s'en déduit par la relation (22) :

$$R_0 = \frac{7,35}{\sqrt{[A_{1/2}]}} \quad (22)$$

à condition que la relaxation vibrationnelle soit rapide par rapport au transfert d'énergie. La probabilité du transfert ne varie pas, alors, avec la longueur d'onde d'excitation du donneur.

La règle de sélection de spin pour un transfert d'énergie par interaction coulombienne est fort restrictive : la multiplicité de spin du donneur et celle de l'accepteur doivent être conservées. De ce fait on ne peut avoir que des transferts du type



Certains transferts, interdits par la règle des spins (tel que ${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$) peuvent néanmoins être observés, mais avec des constantes de vitesse plus faibles, lorsque la température est fortement abaissée.

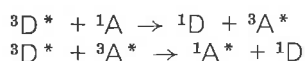
Les transferts d'énergie par interaction d'échange se font à des distances proches du diamètre de collision. La vitesse de transfert est indépendante de la force de l'oscillateur (et donc du moment de transition). Se faisant par « collision », ce transfert d'énergie a une vitesse qui est limitée par celle avec laquelle les molécules peuvent diffuser dans le milieu; il est dit s'effectuer sous contrôle de diffusion et il dépend de la viscosité η (exprimée en poises) de la solution :

$$k_d = 8 RT/2000 \eta \quad (23)$$

La règle de sélection de spin qui s'applique ici est celle de Wigner : si les nombres quantiques de spin des molécules entrant en collision sont représentés par s₁ et s₂, le nombre quantique total de spin des molécules après collision doit avoir l'une des valeurs suivantes :

$$(s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), (s_1 + s_2 - 2), \dots, (s_1 - s_2 + 1), (s_1 - s_2).$$

Réciproquement, les nombres quantiques de spin des molécules formées après collision ne peuvent avoir les valeurs s_3 et s_4 que dans la mesure où l'une des valeurs $(s_3 + s_4)$, $(s_3 + s_4 - 1)$, ..., $(s_3 - s_4 + 1)$, $(s_3 - s_4)$ est commune à la série précédente. C'est ainsi que les réactions de transfert :



sont toutes deux permises dans une interaction par échange alors qu'elles sont interdites dans une interaction coulombienne.

Les règles ne sont pas toujours aussi rigoureuses que ce qui vient d'être vu. En réalité, lorsque le temps de vie de l'état excité est augmenté, par interdiction pour raison de spin de la transition au niveau du donneur, la probabilité pour qu'un transfert, interdit par la règle de spin, se produise reste encore élevée par comparaison avec la désactivation spontanée de l'état excité considéré.

Transfert d'énergie par les états singulets

Transfert à distance

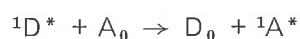
Le transfert d'énergie de singulet conduit à la fluorescence sensibilisée de l'accepteur et à la désactivation de la fluorescence du donneur, pour des distances, entre donneur et accepteur, largement supérieures aux diamètres moléculaires; les valeurs obtenues expérimentalement sont de l'ordre de grandeur des valeurs calculées par les expressions (21) et (22) de Förster :

anthracène (D)-pérylène (A),	R	k_{D^*A}
valeurs théoriques	31 Å	$2,3 \cdot 10^{10} \text{ mole}^{-1}\text{s}^{-1}$
valeurs expérimentales	54 Å	$1,2 \cdot 10^{11} \text{ mole}^{-1}\text{s}^{-1}$
anthracène (D)-rubrène (A),	R	k_{D^*A}
valeurs théoriques	39 Å	$7,7 \cdot 10^9 \text{ mole}^{-1}\text{s}^{-1}$
valeurs expérimentales	23 Å	$3,7 \cdot 10^{10} \text{ mole}^{-1}\text{s}^{-1}$

Rappelons que le transfert à distance avait été suggéré dès 1925 par J. Perrin pour expliquer l'extinction progressive de la fluorescence polarisée par augmentation de la concentration du soluté qui fluoresce dans la solution irradiée par une lumière polarisée.

Transfert par collision

Les exemples de transfert par collision du type



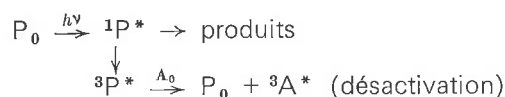
sont relativement courants et se font sous contrôle de diffusion. Le biacétyle est souvent utilisé comme accepteur; ainsi, la mesure du temps de vie réel τ_D^0 du premier état excité d'un donneur est en bon accord avec la valeur τ_0 déduite des courbes de piégeage (voir plus loin) ou de sensibilisation de la fluorescence du biacétyle (en solution dans l'hexane) par le donneur :

Donneur	$\tau_D^0 \times 10^9 \text{ s}$	$\tau_0 \times 10^9 \text{ s}$
Benzène	5,7	6,3
Toluène	5,8	6,8
Cumène	6,0	6,8
Naphtalène	8,3	6,2

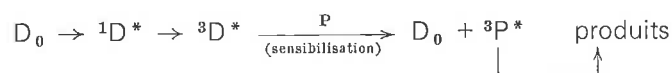
Dans de nombreux cas le rendement quantique de fluorescence d'un produit diminue par augmentation de sa concentration dans la solution; cette extinction résulte souvent de la formation d'un dimère excité singulet (*excimère*) par combinaison d'une molécule excitée dans son état singulet avec une molécule à l'état fondamental. Lorsque l'interaction qui mène à l'excimère est forte, il est possible d'observer l'émission de fluorescence de ce dernier qui se comporte, à la limite, comme un complexe de transfert de charge.

Transfert d'énergie par les états triplets

Ces transferts, du type ${}^3D^* + A_0 \rightarrow D_0 + {}^3A^*$ sont les plus courants et aussi les plus largement utilisés. En effet, ils présentent l'avantage de contrôler certaines réactions photochimiques de deux manières. Supposons que l'on cherche à faire réagir un produit P uniquement par son état électronique excité singulet. L'irradiation de P en présence d'un accepteur A (n'absorbant pas dans le domaine spectral de l'illumination), d'énergie de triplet judicieusement choisie pour suivre la loi de Stock, permettra de désactiver l'état triplet du produit et, donc, de limiter la photoréaction à celle qui a l'état singulet pour origine :



Réciproquement, en choisissant un donneur dont l'énergie de triplet est supérieure à celle du triplet du produit, il est possible par irradiation du donneur, de transférer l'énergie de triplet de ce dernier au produit et donc de ne pas passer par son état singulet :



on voit donc l'avantage qui peut être tiré de ces transferts par triplets.

La phosphorescence étant en général peu intense, sinon inexistante, à la température ambiante, les transferts de triplet par interaction coulombienne en solution fluide sont rarement observées; en revanche, les transferts par collision, sous contrôle de diffusion, constituent le mode principal de transfert d'énergie de triplet. On s'arrange, dans la mesure du possible, pour que l'énergie du singulet du donneur soit inférieure à celle du singulet de l'accepteur, de manière à être assuré de l'absence de transfert par singulet.

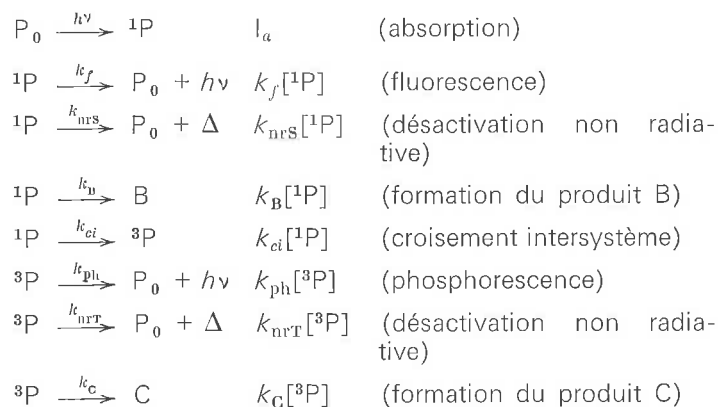
Dans certains cas, une réaction photosensibilisée par transfert d'énergie de triplet permet également de peupler davantage de molécules à l'état triplet que par irradiation directe. Ceci se présente lorsque les molécules ont un rendement quantique de croisement intersystème, Φ_{ci} , faible; il est nécessaire, alors, que le Φ_{ci} du donneur (sensibilisateur) soit élevé, si possible voisin de l'unité, et que le transfert soit efficace. Ainsi, le rendement quantique de phosphorescence du naphthalène (d'énergie de triplet $E_T = 61 \text{ kC/mole}$) obtenu par irradiation directe est de 0,07; il devient égal à 0,12 lorsque l'émission de phosphorescence est le résultat de l'état triplet du naphthalène peuplé par transfert de l'énergie de triplet de la benzophénone ($E_T = 69 \text{ kC/mole}$).

Il a été observé récemment que le transfert du triplet se fait avec conservation de l'orientation de spin du donneur et que l'état triplet de l'accepteur est formé dans un état de spins alignés, c'est-à-dire que l'accepteur décalque sa polarisation initiale de spin sur celle de l'état triplet du donneur.

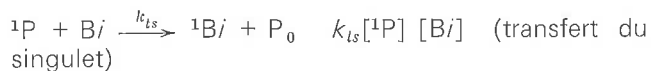
9. Cinétique photochimique

Les constantes cinétiques des différentes désactivations des états excités et les temps de vie de ces derniers sont souvent difficiles à obtenir par voie directe. Ils peuvent être atteints par voie détournée en utilisant justement les transferts d'énergie par collision. Pour cela, prenons le cas général d'un composé P_0 qui peut donner une émission de fluorescence et de phosphorescence et qui mène à un produit B à partir du singulet et à un produit C à partir du triplet. Supposons également que le biacétyle puisse désactiver l'état singulet 1P et qu'un composé D désactive l'état triplet 3P . Les différentes réactions susceptibles de se produire lors de l'irradiation du produit P_0 (dans une région où le biacétyle et le composé D n'absorbent pas) sont :

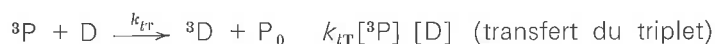
en l'absence de désactivateur :



en présence du biacétyle il se produit, en outre, la réaction suivante :



et en présence de D :



Le temps de vie réel τ_x de l'état excité xP est défini par le temps qui s'écoule pour que xP passe de la concentration $[{}^xP]$ à la concentration $\frac{[{}^xP]}{e}$ (e étant la base des logarithmes népériens).

Prenons le cas de 1P en l'absence de biacétyle; la vitesse de désactivation de 1P est donnée par

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[{}^1P]}{dt} &= k_f[{}^1P] + k_{nrS}[{}^1P] + k_B[{}^1P] + k_{ci}[{}^1P] \\
 \text{soit } \frac{d[{}^1P]}{[{}^1P]} &= -(k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci})dt
 \end{aligned}$$

en intégrant entre $t = 0$ (où la concentration en singulet est $[{}^1P]$) et $t = \tau_s$ (où la concentration en singulet est $[{}^1P]/e$) on aboutit à

$$\tau_s = \frac{1}{k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci}}$$

D'une façon générale, le temps de vie d'un état excité, qui se désactive par une série de réactions unimoléculaires, est égal à l'inverse de la somme des constantes de vitesse de désactivation de cet état excité :

$$\tau = \frac{1}{\sum k} \quad (24)$$

La variation de la concentration en état singulet en présence du biacétyle est donnée par

$$\begin{aligned}
 \frac{d[{}^1P]}{dt} &= I_a - (k_f[{}^1P] + k_{nrS}[{}^1P] + k_B[{}^1P] + k_{ci}[{}^1P] \\
 &\quad + k_{ts}[{}^1P][Bi])
 \end{aligned}$$

si l'on admet qu'il s'établit un état photostationnaire microscopique, la variation en état singulet est nulle; par suite

$$I_a = (k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci} + k_{ts}[Bi]) [{}^1P] \quad (25)$$

Le rendement quantique d'une réaction donnée est défini par le nombre de molécules qui se désactivent suivant cette réaction (ici, à partir de l'état singulet) divisé par le nombre de molécules excitées à l'état singulet; examinons le cas de la fluorescence :

$$\begin{aligned}
 \Phi_f &= \frac{k_f[{}^1P]}{I_a} \text{ soit, en tenant compte de la relation (25)} \\
 \Phi_f &= \frac{k_f}{k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci} + k_{ts}[Bi]}
 \end{aligned}$$

en l'absence de biacétyle cette relation s'écrit

$$\Phi_f^0 = \frac{k_f}{k_f + k_{nrS} + k_B + k_{ci}}$$

d'où, après simplification

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = 1 + k_{ts}\tau_s[Bi] \quad (26)$$

Dans cette expression désignée par *relation de Stern-Volmer*, k_{ts} correspond à la constante de vitesse de transfert de l'énergie de singulet du produit au biacétyle, et τ_s au temps de vie réel de l'état singulet en l'absence de

biacétyle. La droite obtenue, en portant $\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f}$ en fonction de $[Bi]$ a pour pente $k_{ts}\tau_s$ et pour ordonnée à l'origine l'unité. Si k_{ts} est assimilable à k_d , constante de diffusion des molécules dans le milieu considéré — déterminée par la relation (23) — il est possible d'obtenir le temps de vie réel de l'état singulet par la connaissance de la variation du rendement quantique de toute réaction de désactivation du singulet en fonction de la concentration en biacétyle.

Une relation analogue, qui permet de déterminer le temps de vie réel de l'état triplet τ_T , est aisément obtenue par un raisonnement identique au précédent :

$$\frac{\Phi^0}{\Phi} = 1 + k_{tT}\tau_T[D]$$

Il est à noter que, l'oxygène étant un bon désactivateur de triplet, les mesures de rendements quantiques doivent être effectuées en solutions dégazées sitôt que l'on s'intéresse aux réactions provenant de l'état triplet.

La connaissance du rendement quantique d'une réaction et du temps de vie de l'état excité responsable de cette réaction, permet d'en connaître la constante de vitesse. Prenons le cas de la formation du produit B à partir de l'état singulet :

$$\Phi_B = \frac{k_B[{}^1P]}{I_a}$$

soit, en tenant compte de la relation (25) en l'absence de biacétyle :

$$\Phi_B = \frac{k_B}{\sum k} = k_B \tau_s \quad \left(\text{de même} \quad \Phi_C = \frac{k_C}{\sum' k} = k_C \tau_T \right)$$

Il est donc possible de déterminer, ainsi, la constante de vitesse de la plupart des réactions de désactivation d'un état excité.

La mesure du rendement quantique de croisement intersystème Φ_{ci} a longtemps été délicate du fait de la difficulté à connaître le nombre de molécules excitées à l'état singulet qui passent à l'état triplet. La méthode de Lamola et Hammond, dite méthode de comptage des triplets, utilise l'isomérisation E—Z du pentadiène-1,3(Z) sensibilisée par transfert de l'énergie du triplet de la molécule dont on cherche à connaître Φ_{ci} . Cette méthode élégante s'applique à tout type de molécule à condition, d'une part que l'énergie du triplet à désactiver pour la mesure de Φ_{ci} soit supérieure à 57 kC/mole et, d'autre part, que la constante de vitesse k_{ci} soit nettement inférieure (10 fois moins) à la constante de diffusion des molécules dans le milieu. Une mise en garde est à faire dans l'utilisation de cette méthode. Il a été montré qu'une concentration trop élevée en pipérylène pouvait produire la désactivation de l'état singulet et donc fausser les mesures. Il est donc recommandé de ne pas dépasser une concentration molaire en pipérylène et, dans la mesure du possible, de

vérifier par la fluorescence qu'il n'y a pas désactivation du singulet pour les concentrations utilisées.

10. Annihilation triplet-triplet. Fluorescence retardée

Longtemps désignée par phosphorescence β , car son temps de vie correspond davantage à celui d'un état triplet que d'un état singulet, la fluorescence retardée a un spectre d'émission superposable à celui de la fluorescence pure. Elle résulte de l'annihilation triplet-triplet suivant



A et D pouvant être des espèces identiques ou différentes. Cette émission augmente avec la concentration et sa vitesse est proportionnelle au carré de la vitesse d'absorption de la lumière excitatrice. Ceci est prévisible lorsque le processus (27) est connu. La vie moyenne de la fluorescence retardée est la moitié de celle de l'état triplet; les valeurs expérimentales obtenues correspondent bien au résultat attendu. La fluorescence retardée s'observe surtout avec des molécules à noyaux aromatiques condensés.

La connaissance des différents processus (absorption, émission, transfert d'énergie, désactivation) résumés ci-dessus contribue à la compréhension des réactions photochimiques qui seront exposées ultérieurement.

Enzymes immobilisées en structure : étude et applications

par G. Broun

(Professeur à la Faculté de Médecine de Rouen, Département de génie biologique, Université de technologie, 60206 Compiègne)

L'unité fonctionnelle en biologie est la cellule. Chaque cellule animale, végétale ou bactérienne est un être organisé et très finement structuré.

Dans cette organisation, les enzymes jouent un rôle essentiel, en catalysant pratiquement toutes les réactions biochimiques de la cellule.

Seule une petite minorité d'enzymes est sécrétée par la cellule pour fonctionner dans l'espace extra-cellulaire. La plus grande part d'entre elles fonctionne dans la cellule, c'est-à-dire au sein d'une structure et d'une organisation. Parmi ces dernières, beaucoup sont liées en permanence à des particules ou des membranes intra-cellulaires.

La biochimie, et plus particulièrement l'enzymologie, a progressé du jour où les moyens ont été mis au point pour dégrader la cellule et la ramener à des éléments moléculaires simples sans altérer leurs propriétés spécifiques. D'où l'importance des techniques développées depuis l'ère pasteurienne par Buchner, Meyerhof, Warburg, Krebs et par tous les autres pionniers de la biochimie moderne. Cette désorganisation préalable de la cellule s'explique par un souci de simplification et de systématisation qui a seul permis l'expansion récente des connaissances biochimiques. Mais la vision des mécanismes cellulaires qui en est résultée, en particulier dans le domaine de la cinétique enzymatique, s'est trouvée biaisée du fait que les molécules structurelles et fonctionnelles n'étaient plus étudiées dans leur contexte naturel.

Au stade où nous sommes de la connaissance biologique, il est encore trop tôt pour appréhender *directement* les mécanismes physicochimiques qui régissent le fonctionnement des structures cellulaires, en raison de l'extrême complexité de ces systèmes sub microscopiques que nos moyens d'étude les plus perfectionnés ne nous permettent de représenter encore que bien imparfaitement. De plus, la connaissance de la composition et de la disposition des molécules constitutives de ces structures, dont la complexité moléculaire est extrême, est encore à peine défrichée. En raison de l'importance théorique et pratique des enzymes et de leur cinétique, il ne paraît pas possible d'attendre la maturité de la connaissance

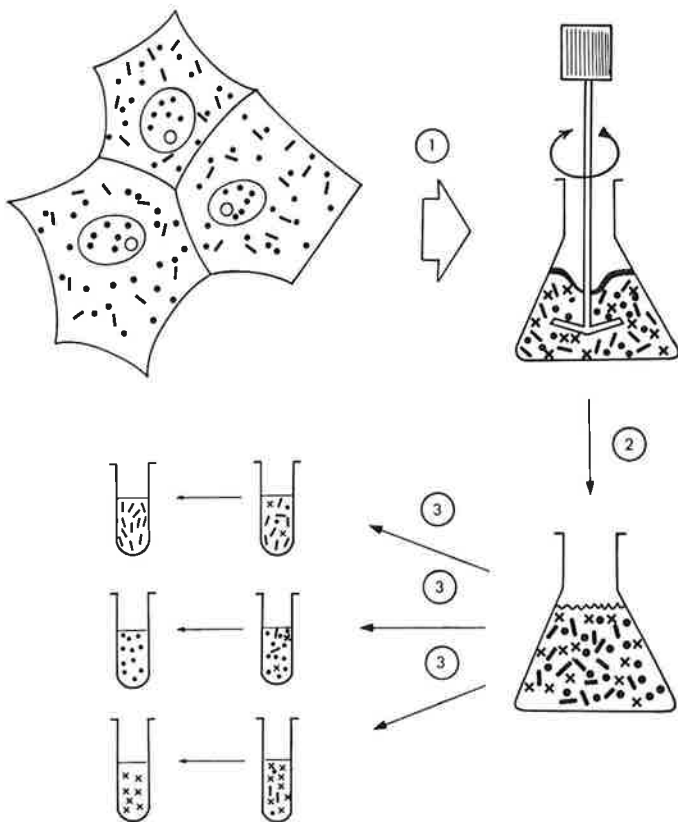


Figure 1. Extraction et isolement des enzymes.

Les enzymes sont naturellement réparties dans les structures cellulaires. Pour les extraire, on rompt les structures (1), puis on solubilise les enzymes en phase aqueuse (2), puis on les purifie par divers procédés physiques et chromatographiques (3).

approfondie des structures sub-cellulaires pour aborder l'étude des mécanismes enzymatiques dans des systèmes organisés. Si l'on se contente de reconstituer les systèmes métaboliques par des combinaisons artificielles d'enzymes et de facteurs réactionnels en solution, on peut craindre que notre conception des équilibres métaboliques, de leur régulation, de leur rôle dans la morphogénèse ne se trouve durablement déformée. Il est donc essentiel d'introduire dans notre système le concept de la structure. De plus, l'emploi des enzymes en solution limite singulièrement le champ des applications potentielles de ces puissants outils que ce soit en analyse, en médecine ou dans l'industrie.

Depuis une dizaine d'années, les progrès de la chimie macromoléculaire ont permis à un certain nombre d'équipes de mettre au point des techniques en vue de fixer artificiellement, sans trop les altérer, des molécules enzymatiques dans des ensembles structurés. On peut citer ici les efforts des groupes de Katchalski en Israël, de Porath et de Mosbach en Suède, de Lilly en Grande-Bretagne, de Weetall aux États-Unis, ainsi que de plusieurs groupes français.

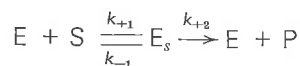
La lenteur de la progression de cette nouvelle recherche, malgré l'intérêt théorique et pratique de cette entreprise, s'explique par la difficulté d'obtenir des produits fonctionnels du fait de la fragilité de la molécule enzymatique, mais aussi en partie du fait du scepticisme de nombre de biochimistes en face de l'application de techniques chimiques à ces molécules naturelles dont on connaissait la susceptibilité. C'est ainsi qu'une firme allemande, dont le dynamisme d'innovation s'est pourtant rarement trouvé en défaut, a refusé de prendre des brevets pour couvrir un procédé de fixation d'enzymes sur support insoluble à une époque où le caractère novateur de l'invention laissait espérer de larges profits d'exploitation sans concurrence. Depuis cinq ans, ce chapitre de l'enzymologie a pris un développement rapide, entraînant une multiplication

des équipes intéressées, des techniques employées, des résultats publiés. La diversité des objectifs, des méthodes et des descriptions techniques de ces équipes rendait difficile le choix d'un terme commun décrivant des procédés dont on percevait pourtant la parenté. Celui d'*immobilisation* a été proposé en 1971 en raison de sa généralité.

I. Enzymes immobilisées : supports, techniques, effets de l'environnement

Les caractéristiques des enzymes immobilisées sont toujours étudiées par comparaison avec celles des enzymes en solutions après extraction et isolement à partir des homogénats cellulaires ou bactériens. Dans leur étude, on rencontre donc les paramètres habituellement analysés en enzymologie. L'enzyme est mesurée par son activité, c'est-à-dire par le résultat de son action catalytique. Les facteurs influant sur l'activité sont essentiellement le pH, la température, l'ionisation et la concentration de cofacteurs ainsi que d'activateurs ou d'inhibiteurs regroupés sous le nom d'*effecteurs*. Pratiquement, toutes les données sont quantitatives ; elles se réfèrent à l'activité de l'enzyme dans les différentes conditions, c'est-à-dire essentiellement à la quantité de substrat transformé par unité de temps. L'unité de mesure la plus couramment utilisée est la millimole de substrat transformé par minute et par millilitre de solution active (unités internationales). On appelle V_m de l'enzyme la vitesse de transformation de substrat présent en large excès pour une concentration donnée d'enzyme. On appelle K_m une valeur dénommée constante de Michaelis caractéristique d'un couple enzyme-substrat. Le K_m a la dimension d'une concentration ; il donne une première notion de l'affinité de l'enzyme pour son substrat.

(1) Cinétique enzymatique traditionnelle :



$$V_m = k_2 E_s \quad \text{unité} = t^{-1} \text{ (vitesse)}$$

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} \quad \text{unité} = \rho \cdot l^{-3} \text{ (concentration)}$$

$$\text{Si } k_{+2} \ll k_{-1}; K_m \simeq \frac{k_{-1}}{k_{+1}}$$

(2) Facteurs influant sur la réaction :

Température, pH, ionisation, concentrations en cofacteurs, effecteurs : activateurs, inhibiteurs.

Figure 2. Rappel des symboles couramment utilisés en cinétique enzymatique.

L'enzyme forme avec le substrat un complexe E_s qui est ensuite transformé en un complexe avec le produit E_p , puis dissocié en enzyme et produit. La vitesse de formation de ce complexe est considérée comme le facteur limitant de la vitesse de réaction enzymatique.

V_m est la vitesse maximale en présence d'un excès de substrat. K_m est la constante de formation-dissociation du complexe E_s ; lorsque k_2 est faible, K_m représente la constante d'affinité de l'enzyme pour le substrat.

a. Le support

Les enzymes immobilisées ne sont pas forcément fixées ou reliées à un support. Elles peuvent être reliées entre elles par des liens moléculaires ou encore se trouver enfermées dans une trame macromoléculaire sans y être directement liées. Dans la mesure où existent des facteurs spécifiques d'immobilisation et l'existence d'un

environnement structuré, les modalités ont relativement peu d'importance. En pratique, elles en ont certainement, puisque l'immobilisation irréversible des enzymes sans perte de l'activité est un problème technique difficile qui n'a encore été résolu que pour une faible part des enzymes connues. La fixation donne lieu à des solutions techniques nombreuses dont les avantages respectifs n'ont pas toujours été comparés objectivement.

Les premiers supports utilisés ont été les dérivés de la cellulose. Les fonctions fixées sur cette macromoléculaire naturelle insoluble se prêtent en effet à des modifications telles que des protéines puissent ensuite y être fixées par des réactions douces, de réalisation facile et peu dénaturantes. Les fonctions utilisables dépendent à la fois des possibilités chimiques du support et des fonctions disponibles sur la molécule fixée.

L'amino-cellulose diazotée a ouvert la voie à la création d'un grand nombre de celluloses dérivées permettant la fixation de protéines.

Celles-ci disposent d'un nombre restreint de fonctions susceptibles de réagir qui sont : les carboxyles terminaux libres ou les carboxyles latéraux des acides aspartiques et glutamiques, les amines de la lysine, l'arginine et de l'histidine, les hydroxyles de la tyrosine, les thiols de la cystéine, la fonction alcool primaire de la sérine. Chacune de ces fonctions peut donner lieu à des réactions spécifiques et l'expérience montre que certaines d'entre elles seulement peuvent être effectivement utilisées sans altérer complètement l'activité enzymatique. La deuxième contrainte impérative est de ne pas léser le site actif de la réaction catalytique. Or, les fonctions citées plus haut interviennent couramment dans le site actif. Leur ionisation variable en fonction du pH explique pour une grande part la dépendance de l'activité enzymatique vis-à-vis de la concentration en ions H^+ .

Les essais sur les dérivés de la cellulose ont été suivis de multiples autres tentatives de fixation sur divers supports, tels que des dérivés de polystyrène, des peptides artificiels, des polymères mixtes de polylysine et d'anhydride maléique, des polyacrylamides, des polymères de l'alcool polyvinylique, des silicones, des polymères mixtes de méthacrylate et de dérivés de méthacrylate, des dérivés du nylon, des polymères de protéines, des dextrans plus ou moins modifiés, des alginates (plus particulièrement le « sépharose ») des amidons modifiés, des verres modifiés, des argiles, etc...

Le caractère commun de ces supports est de présenter des fonctions modifiables, carboxyles, hydroxyles ou amines susceptibles d'être activées en vue de la fixation de la protéine enzymatique. Des variantes ont aussi permis de fixer ou d'immobiliser les enzymes sans avoir recours à des fonctions spécifiques préalables du support.

b. Le mode de fixation

Le procédé qui vient immédiatement à l'esprit du chimiste est aussi celui qui a été le plus largement répandu avec de très nombreuses modalités : c'est la création de fonctions spécifiques sur le support et l'adjonction de l'enzyme dans un deuxième temps. Dans de rares cas, l'enzyme elle-même est d'abord modifiée et le polymère soluble ou le support est ajouté dans un deuxième temps. Une variante importante est l'utilisation d'agents bi-fonctionnels se fixant à la fois sur le support et sur l'enzyme. Des réactifs symétriques et non symétriques ont été largement utilisés. Parmi les premiers il faut citer la bis-diazobenzidine, le chlorure de phénol-2,4 disulfoné, le NN' (1,2-phénylène-bis-maléimide), etc... Le glutaraldéhyde est de plus en plus largement utilisé. En fait, son mode d'action est complexe : il réagit avec les amines libres de la lysine sans former de bases de Schiff ;

son action implique la présence d'oligomères. Parmi les agents asymétriques citons les épichlorhydrines, le paranitrophényl chloro-acétate et le chlorure de triazine. De plus en plus, on voit combiner la modification du support avec une fixation par l'intermédiaire d'un agent bi-fonctionnel.

Une autre variante important est l'inclusion de l'enzyme dans un réseau, enveloppe qui permet l'accès du substrat et le départ du produit, mais non la mobilité de l'enzyme ou des cofacteurs. C'est le cas des enzymes enfermées dans un film de collodion polymérisé, dans un gel² de polyacrylamide, de dextran ponté ou encore dans des globules (microcells) de nylon formant une émulsion à l'intérieur de laquelle l'enzyme se trouve enfermée.

D'autres techniques font appel à la fixation ionique ou à l'adsorption. L'avantage de ces dernières techniques sont leur simplicité, ce qui explique qu'elles sont apparues précocement dans la technologie des enzymes immobilisées. Leur inconvénient est que cette fixation n'est généralement pas définitive, que les relargages sont inévitables et peuvent être gênants.

Une forme d'inclusion tend à se répandre : l'inclusion dans des fibres, soit par simple mélange avec un textile artificiel poreux qui est ensuite passé par une filière, soit par incorporation dans la matière de fibres creuses.

L'introduction dans des matériaux poreux présente l'avantage d'une grande commodité technique qui se prête à la production à grande échelle ; mais elle se heurte au problème de la limitation diffusionnelle à l'intérieur du support laquelle intervient aussi bien avant la réaction enzymatique qu'après elle.

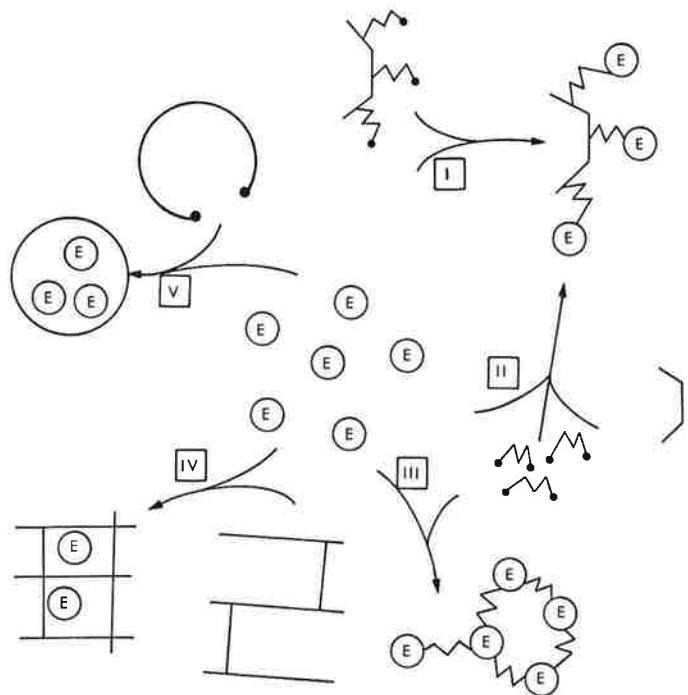


Figure 3. Modalités d'immobilisation des enzymes.

I : Préparation préalable du support par fixation de fonctions chimiques actives, puis fixation des enzymes.

II : Pontage entre support et molécules d'enzymes par des molécules bi-fonctionnelles.

III : Réticulation entre molécules d'enzymes ou co-réticulation entre enzymes et autres protéines, en utilisant des agents bi-fonctionnels.

IV : Inclusion dans un support poreux réticulé par pontage du support après introduction des enzymes.

V : Inclusion dans des sphères de matériaux inertes semi-perméables.

c. Les enzymes fixées

L'effort a d'abord porté sur les enzymes dont la dénaturation est spontanément la moins rapide. Ce furent les hydrolases et surtout les enzymes protéolytiques qui ont permis les premiers résultats positifs. En particulier trypsine, chymotrypsine et papaïne ont donné lieu à de nombreux

travaux de fixation. D'autres hydrolases ont été ensuite abondamment étudiées. Depuis peu, de nombreuses enzymes nouvelles autres que des hydrolases sont immobilisées, en particulier parmi des oxydoréductases qui nécessitent la présence d'un cofacteur mobile au cours de la réaction.

Aujourd'hui, les enzymes qui ont été immobilisées en conservant leur activité enzymatique se comptent dans toutes les catégories de la classification systématique des enzymes, à l'exception des ligases (enzymes de synthèse). La liste des enzymes dont la fixation efficace a été publiée s'allonge de jour en jour. Elle serait peut être plus courte si les critères d'efficacité de la fixation étaient plus sévèrement définis.

Tableau I.

Quelques enzymes immobilisées.

Enzyme	Méthode	Support
<i>Oxydo-réductases</i>		
alcool déshydrogénase	réticulation	albumine
lactate déshydrogénase	fix. covalente	verre, dextran
malate déshydrogénase	fix. covalente	dextran
glucose-6 phosphate	fix. covalente	dextran
	réticulation	albumine
polyphénol oxydase	inclusion	surfactant
glucose oxydase	réticulation	albumine
galactose oxydase	réticulation	albumine
xanthine oxydase	réticulation	albumine
lipoxydase	fix. covalente	agarose
L-aminoacide oxydase	inclusion	polyacrylamide
3-céto stéroïde Δ -déshydrogénase	inclusion	agarose
glutamate déshydrogénase	fix. covalente	collagène
11 β -stéroïde hydroxylase	inclusion	agarose
catalase	réticulation	cellophane
peroxydase	réticulation	collagène
<i>Transférases</i>		
hexokinase	réticulation	albumine
ribonucléase	réticulation	verre modifié
<i>Hydrolases</i>		
cholinestérase	réticulation	albumine, silastic
	fix. covalente	cellulose
pectinestérase	fix. covalente	verre modifié
phosphatases alcalines	fix. covalente	cellulose modifiée
glucoamylase	fix. covalente	résines
β -galactosidase	fix. covalente	verre modifié
		cellulose modifiée
β -glucosidase	réticulation	albumine
carboxypeptidase	réticulation	cristal d'enzyme
pepsine	fix. covalente	verre modifié
lysozyme	inclusion	collagène
trypsine	fix. covalente	divers
chymotrypsine	fix. covalente	divers
papaïne	fix. covalente	divers
	inclusion	
invertase	fix. covalente	bentonite
L-asparaginase	fix. covalente	divers
	réticulation	
uréase	divers	divers
pénicilline amidase	fix. covalente	cellulose modifiée
		verre modifié
		cellulose modifiée
arginase	fix. covalente	polyacrylamide
aspartase	inclusion	
<i>Lyases</i>		
lysine décarboxylase	réticulation	albumine
phénylalanine décarboxylase	réticulation	albumine
tyrosine décarboxylase	réticulation	albumine
phénylalanine-ammonium lyase	fix. covalente	tubes
<i>Isomérase</i>		
glucose isomérase	fix. covalente	verre modifié
glucose-6 phosphate isomérase	réticulation	albumine
fructose-6 phosphate isomérase	réticulation	albumine
<i>Ligases</i>		
	néant	

Les enzymes qui interviennent dans des réactions complexes où plusieurs substrats et cofacteurs doivent être simultanément présents se prêtent moins à la fixation que celles catalysant les réactions les plus simples. Il en est de même des enzymes de synthèse (ligases) dont l'action nécessite un couplage énergétique.

d. Propriété des enzymes immobilisées

Qu'il s'agisse d'enzymes liées par liaison covalente à leur support ou d'enzymes simplement enfermées dans une trame macromoléculaire, les propriétés de l'enzyme se trouvent modifiées dans une certaine mesure par l'immobilisation : certaines propriétés varient toujours dans le même sens quelle que soit l'enzyme concernée, d'autres varient différemment selon les enzymes ; d'autres enfin ne subissent aucune modification du fait de l'immobilisation. Dans chaque cas, il existe des exceptions qui peuvent parfois s'expliquer à la lumière des interprétations physicochimiques qui se dégagent peu à peu. Cette décantation est facilitée par les nombreuses expériences réalisées par diverses équipes avec des enzymes différentes dans des conditions expérimentales suffisamment éloignées les unes des autres pour permettre d'esquisser des généralisations.

A part quelques rares exceptions signalées dans la littérature, la fixation ou l'inclusion des enzymes favorise leur stabilité dans le milieu réactionnel. Dans certains cas, cette stabilisation s'explique par le simple empêchement stérique d'une autolyse, comme c'est le cas par exemple pour la trypsine immobilisée sur un support. Dans le cas général, ce phénomène n'a pas encore été correctement expliqué bien qu'il ait été observé dans un nombre de cas assez grand pour que sa généralité ne puisse plus être mise en doute.

Bien qu'on ne puisse encore le prouver, il semble que les enzymes fixées par les liens covalents bénéficient d'une stabilisation plus grande que celles qui sont simplement incluses. Lorsque l'enzyme est fixée en environnement fortement ionisé, la stabilisation paraît meilleure que lorsque la fixation se fait dans un support non ionique et relativement hydrophobe.

L'inactivation d'enzymes solubilisées est un phénomène général qui apparaît en quelques heures ou quelques jours suivant le type d'enzymes, les conditions de température d'ionisation et de pH. Certaines conditions favorables, telle que par exemple une concentration élevée en sels d'ammonium, permettent de conserver l'activité plusieurs mois à + 4°. La conservation à l'état sec après lyophilisation est souvent plus longue et contraste avec la labilité des mêmes enzymes en solution.

Ce phénomène de dénaturation progressive contraste avec la stabilité de certaines activités enzymatiques au sein de la cellule. Toutefois la démonstration de cette stabilité est difficile puisqu'on sait que le stock protéique d'une cellule se renouvelle à des vitesses qui varient selon les lignées cellulaires et selon les protéines concernées.

On peut supposer que l'enzyme immobilisée en structure a une probabilité plus faible de passer par des conformations extrêmes aboutissant à une destructuration irréversible au cours des fluctuations moléculaires que l'enzyme libre en solution. L'accroissement de la durée de vie de l'activité de l'enzyme est la règle générale. Par exemple, dans le cas de la glucose oxydase (1) une solution enzymatique perd 95 % de son activité en 2 heures à 55°. Elle peut demeurer active pendant des semaines à l'état sec. Fixée sur un support insoluble, elle perd en suspension 10 % de son activité en 2 heures à la même température. Ce phénomène a été observé avec des techniques de fixation très différentes par de nombreux auteurs, et seules quelques exceptions ont été publiées.

(1) Enzyme qui oxyde le glucose en acide gluconique.

Ce phénomène s'observe dans toute la zone de température où l'enzyme peut fonctionner sans dénaturation. Lorsqu'on élève la température d'une solution enzymatique, l'activité catalytique s'accroît en raison de l'énergie d'activation de la réaction. Simultanément, la durée de vie de l'enzyme diminue suivant un phénomène de dénaturation statistique, réduisant progressivement le nombre de molécules actives dans le milieu. Ainsi, lorsqu'on observe l'activité catalytique d'une enzyme en solution pendant un temps déterminé, la courbe d'activité en fonction de la température s'accroît exponentiellement puis atteint un maximum et diminue ensuite rapidement. Ce maximum dépend de la durée de l'essai d'activité : il est d'autant plus élevé que le temps est plus court. L'accroissement de la résistance à la thermo-dénaturation par fixation de l'enzyme sur un support entraîne une élévation de cette température maximale d'action pour chaque durée d'essai. Ainsi, par exemple, dans le cas de l'asparaginase, la thermo-dénaturation est nettement plus lente à 56° après réticulation en milieu protéique qu'en solution. En 24 heures, cette enzyme réticulée dégrade trois fois plus de substrat à cette température que la même asparaginase libre en solution.

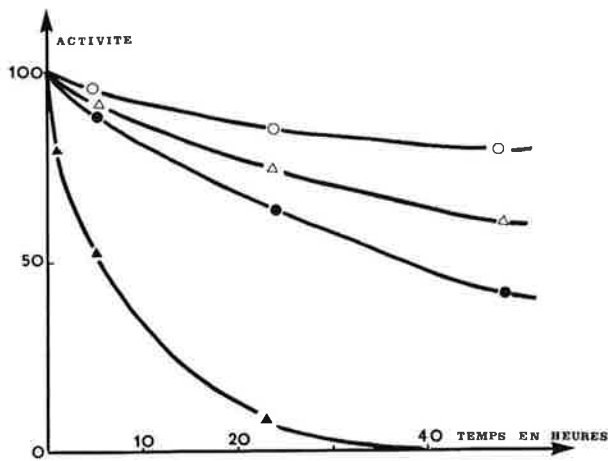


Figure 4. Stabilité de l'enzyme en solution avant et après immobilisation (glucose oxydase).

- ▲ en solution non protéique.
- après réticulation par le glutaraldéhyde.
- △ en solution en présence de protéine (albumine).
- après co-réticulation entre glucose oxydase et albumine par le glutaraldéhyde.

Le caractère déterminant de l'ionisation du site actif dans l'activité enzymatique entraîne une dépendance marquée de cette activité par rapport au pH de la solution. Normalement, la courbe d'activité en fonction du pH présente une forme en cloche caractéristique avec un pH optimal dans la zone intermédiaire. Dans de nombreux cas, et plus particulièrement avec les protéases, un déplacement du pH optimal a pu être observé après fixation sur support. Ce phénomène n'est pas général puisqu'il est influencé par la nature du support, la longueur du bras de fixation et le caractère de l'activité enzymatique concernée. Ce fait important sera repris dans la suite de l'exposé. Une autre constatation concerne la décroissance de l'activité de part et d'autre de ce pH optimal. Dans un certain nombre de cas, on constate que la décroissance de part et d'autre de cet optimum se trouve nettement plus rapide après fixation sur support qu'en solution. Ce phénomène qui n'est pas général ; lorsqu'il existe, il crée une sensibilité particulière à la variation de pH de l'enzyme fixée à une structure.

Il faut rappeler que chaque enzyme est spécialisée dans une réaction ou dans un nombre réduit de réactions semblables. La *spécificité* de l'enzyme est *étroite* dans le premier cas, plus ou moins *large* dans le deuxième.

La fixation sur un support ne paraît pas modifier nettement la spécificité de l'enzyme. Les réactions catalysées demeurent les mêmes ; aucune expérience n'a pu montrer jusqu'ici de

diminution de spécificité. Par contre, la présence de la structure crée des contraintes nouvelles qui modifient les rapports d'activités entre substrats de tailles différentes ou d'encombrements différents. Il a été montré par exemple que les enzymes protéolytiques fixées ont un rapport d'activité entre substrats de faibles poids moléculaires et substrats macromoléculaires plus favorables qu'avant fixation. Ceci peut s'expliquer par l'encombrement stérique causé par la structure avoisinante. De même, si l'inhibition de la trypsine par un inhibiteur spécifique est totalement efficace vis-à-vis des substrats macromoléculaires après fixation, son efficacité vis-à-vis des petits substrats est imparfaite. L'inhibiteur s'adapte sur le site actif. Si l'enzyme est fixée, l'adaptation est moins bonne du fait de l'encombrement stérique et les petits substrats parviennent à pénétrer dans le site actif.

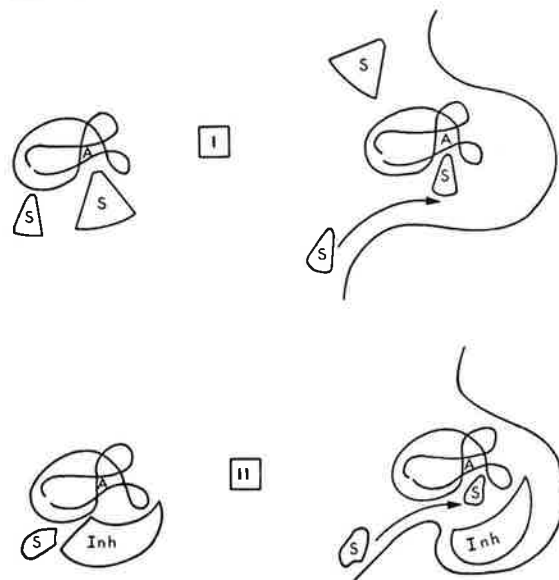


Figure 5. Effet de la structure sur l'activité et l'inhibition des enzymes.

I : La structure arrête le substrat macromoléculaire (S) mais non le substrat de petite taille moléculaire (s).

II : La structure gêne l'adaptation de l'inhibiteur (Inh) sur l'enzyme et permet paradoxalement l'activité de cette dernière en structure.

A position du site actif de l'enzyme.

Avec des enzymes d'étroite spécificité, telle que la glucose oxydase, il a pu être montré que ces spécificités n'étaient pas élargies à de nouveaux substrats voisins. Par contre lorsqu'il s'agit d'enzymes de spécificité plus large, telle que L-aminoacide oxydase (1) des rapports d'activité entre substrats se trouvent modifiés par la fixation de l'enzyme. Ce phénomène ne doit pas exclusivement être interprété en terme de taille moléculaire. En effet, l'environnement ionique et l'encombrement stérique peuvent avoir des

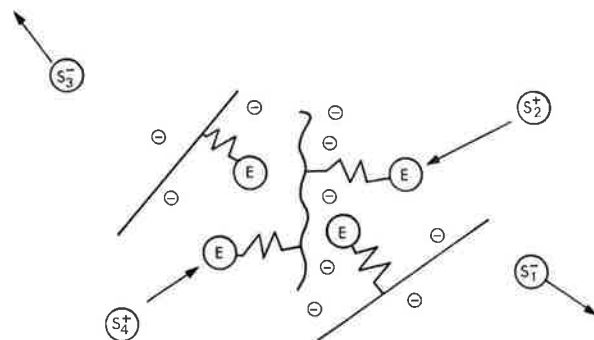


Figure 6. Effet des charges portées par le support sur l'activité des enzymes fixées.

Un support chargé négativement (par exemple protéine en milieu de pH supérieur au pH_i) repousse le substrat chargé négativement et attire vers l'enzyme le substrat chargé positivement.

(1) Enzyme qui oxyde les acides L-aminés en acides cétoniques.

influences différentes sur des substrats d'apparence pourtant voisins comme le sont les acides L-aminés entre eux. De même une β -glucosidase a des rapports d'activités sur différents β -diglucosides modifiés après insolubilisation en un réseau protéique.

II. Propriétés spécifiques de l'enzyme immobilisée

Du fait de son immobilisation dans une structure, l'enzyme et la réaction catalysée subissent des contraintes nouvelles. Celles-ci modifient à leur tour la cinétique enzymatique. D'où la possibilité d'effets et de contrôles réciproques.

A. Influence de la perméabilité et de la diffusion

La structure se distingue du milieu ambiant par la présence d'une phase nouvelle dans laquelle la solubilité de chaque espèce est souvent différente de ce qu'elle est dans la phase initiale. Généralement, ce partage entre phases se traduit par une diminution de concentration du substrat dans la phase structurée. En réalité cette influence peut jouer dans les deux sens : une phase chargée en lipides peut dissoudre préférentiellement certains substrats faiblement ionisés. Certains gaz peuvent s'accumuler dans cette phase. De même une phase hydrophile présentant une ionisation fixe peut accumuler ou échanger des ions de signe contraire. Ainsi, la composition de la phase exercera un effet sélectif sur les espèces qui viendront au voisinage de l'enzyme. C'est dans cette composition modifiée que les gradients de concentration entraîneront une diffusion des molécules qui approcheront de l'enzyme avant réaction ou s'en éloigneront après celle-ci.

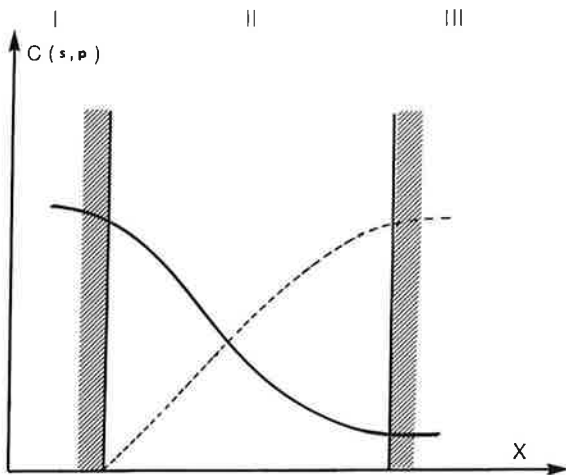


Figure 7. Profils de concentration de substrat et produit dans la coupe d'une membrane porteuse d'enzyme fixée entre deux compartiments de solution.

- I : Compartiment donneur de substrat.
- II : Coupe de la membrane.
- III : Compartiment receveur de produit.
- /// Couche limite de diffusion de part et d'autre de la membrane.
- Profil de concentration de substrat.
- Profil de concentration de produit.

Contrairement au becher des biochimistes, la phase structurée ne permet pas d'agitation, c'est-à-dire de déplacement des espèces par convection. De ce fait, seule la diffusion simple ou modifiée par les phénomènes ioniques crée le déplacement dans la phase. Le gradient de concentration, soit artificiellement introduit au sein de la structure lors de la mise en place du système, soit créé par les réactions qui s'y déroulent, favorise seul le déplacement des espèces à transformer et des facteurs de régulation. Dans certaines circonstances, cette diffusion n'a que peu d'influence sur le déroulement des réactions. Dans un grand nombre de cas, la diffusion est le facteur contraignant qui détermine la cinétique. Il faut rappeler que l'effet déterminant de la diffusion se manifeste non seulement au sein de la

structure mais aussi à son voisinage immédiat, dans la couche limite de diffusion et qu'une enzyme placée en surface par rapport à une particule ou à une membrane est déjà gouvernée par ce phénomène, sauf si elle est séparée de la structure par un bras d'une longueur suffisante. Ce facteur intervient aussi le long des parois du becher du chimiste, mais il est statistiquement négligeable en raison de la mince pellicule quasi-moléculaire de diffusion contrastant avec l'important volume de convection. L'énergie d'activation de la réaction ne paraît pas modifiée que l'enzyme soit immobilisée ou libre. Un seul auteur a montré un accroissement, dans les limites de l'erreur expérimentale, de l'énergie d'activation après fixation. Il ne faut pas oublier dans l'interprétation des courbes d'activité en fonction de la température que, lorsque l'enzyme est en structure, l'accroissement de son activité ne dépend pas seulement de l'enzyme elle-même mais aussi de l'effet thermique au niveau de la structure environnante.

L'interdépendance de la diffusion et de la réaction dans le cas des enzymes fixées a donné lieu à plusieurs études approfondies. Elles partent soit de la cinétique de l'enzymatique classique (cinétique michaelienne) en s'efforçant de calculer l'effet de la diffusion, soit des méthodes de calcul valables en cinétique hétérogène. Dans le premier cas, des équations de Michaelis-Menten modifiées montrent l'interdépendance entre la cinétique enzymatique et les lois contrôlant la diffusion. Dans le deuxième cas, la zone de concentration est choisie de telle manière que soient applicables les équations de la cinétique de premier ordre.

Dans l'un comme dans l'autre cas, l'analyse cinétique admet par hypothèse qu'une certaine continuité peut être reconnue dans la structure et que des unités de volume très petites peuvent y être distinguées, où les conditions cinétiques obéissent soit à la loi de Michaelis soit à l'équation cinétique des réactions de premier ordre. Si l'on fait la sommation de ces unités élémentaires, on constate que diffusion et réaction s'y contrôlent réciproquement, puisque la diffusion limite l'accès du substrat et des cofacteurs ainsi que le départ du produit, donc l'ensemble de la réaction ; à son tour celle-ci modifie le gradient de concentration ou de potentiel électrochimique des espèces en cause et exerce de ce fait une influence en retour sur la diffusion (1).

Cette dépendance réciproque entraîne un ensemble de conséquences qui éloignent la cinétique en structure des règles habituelles en cinétique homogène. Ainsi par exemple, la constante de Michaelis apparente (K_m), qui est l'opérateur de base des enzymologistes et donne souvent une idée de l'affinité de l'enzyme pour son substrat, devient un paramètre phénoménologique dont on ne peut donner une interprétation moléculaire. Si l'on étudie la cinétique d'une enzyme immobilisée dans un film, ce qui a l'avantage de simplifier l'interprétation et les calculs, on constate que la concentration du substrat diminue progressivement au fur et à mesure qu'il pénètre dans le film ; d'où un glissement sur la courbe de Michaelis qui montre l'activité de l'enzyme en fonction de la concentration de son substrat. Dès que l'activité enzymatique est suffisante, le niveau de saturation en molécules de substrat des sites enzymatiques situés près de « l'entrée » du film est très différente de celle des sites situés au voisinage de l'autre face de ce film. Il y a un gradient de concentration abrupt du substrat dans la membrane : les premiers sites rencontrés sont saturés et se situent de ce fait sur le plateau de la courbe Michaelis,

(1) Cette interdépendance peut être symbolisée, dans le cas d'une membrane porteuse d'enzyme par le facteur σ qui regroupe les paramètres de diffusion et de réaction enzymatique affectant la réaction : $\sigma = \frac{e^2 V_m}{D K_m}$ ou e est l'épaisseur de la membrane, D le coefficient de diffusion du substrat, V_m l'activité maximale de l'enzyme enfermée dans la membrane et K_m sa constante de Michaelis pour l'espèce considérée (Thomas et coll.)

tandis que les derniers sont loin de la saturation et se situent dans la partie inférieure de la courbe. Les premiers sites obéissent à une cinétique d'ordre zéro, les derniers à une cinétique d'ordre un. Entre les deux se trouvent des sites catalysant une réaction d'un ordre intermédiaire entre zéro et un. Il en résulte une forme particulière de la courbe d'activité d'une membrane enzymatique en fonction de la concentration de substrat. Celle-ci présente en effet une forme en « S » bien qu'il ne s'agisse pas rigoureusement d'une sigmoïde.

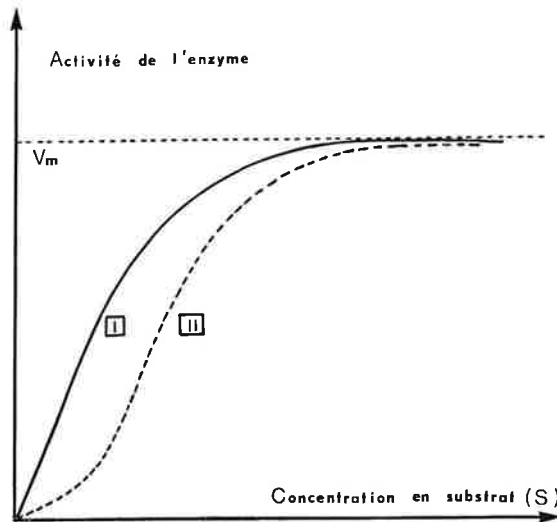


Figure 8. Courbes d'activité d'une enzyme en fonction de la concentration de substrat. (Selegny et coll.)

La courbe classique est modifiée par l'immobilisation en structure du fait de la limitation diffusionnelle (glucose-oxydase).
 — Enzyme libre en solution.
 -- Enzyme fixée dans une membrane.

Le gradient de concentration du produit présente lui aussi une forme caractéristique, symétrique de celui du substrat. Lors du vieillissement de la membrane enzymatique, une partie de l'activité se trouve perdue; de ce fait, le substrat pénètre de plus en plus profondément dans la membrane avant d'être entièrement transformé; de nouveaux sites enzymatiques se trouvent à leur tour en contact avec une plus grande concentration de substrat; de ce fait, leur activité s'accroît. Apparemment, la membrane ne change pas ou à peine d'activité au cours du temps puisque l'activité mesurée est la somme de l'activité de tous les sites actifs du film, qu'ils soient saturés ou non. Il en est de même pour les particules chargées d'enzymes fixées. L'une des caractéristiques importante de ces structures est donc leur résistance apparente au vieillissement, qui résulte en même temps de l'accroissement de la stabilité moléculaire et des considérations de cinétique qui viennent d'être décrites.

B. Influence des conditions locales

Une autre caractéristique d'une enzyme en structure est d'être fortement tributaire des conditions d'environnement dans lequel elle se situe. Certes, les enzymes en solution subissent elles aussi l'effet de la concentration en ions, activateurs ou inhibiteurs, en ions H^+ en particulier. Les enzymes fixées ont en plus la particularité de baigner dans une ambiance locale particulière qui peut être très différente des conditions extérieures, et qui ne peut facilement être mesurée de l'extérieur. L'écart entre les conditions locales et les conditions extérieures expliquent certaines anomalies apparentes du comportement enzymatique après immobilisation.

Un ensemble de travaux a porté sur le pH optimal de l'enzyme en structure. Il a été montré que le pH optimal de certaines enzymes, protéolytiques en particulier, se déplace vers la zone alcaline lorsque ces enzymes sont greffées. Ce phénomène s'observe quel que soit le support, mais il

paraît plus marqué lorsque les supports sont chargés positivement.

Si les enzymes sont fixées dans un support très aéré, à la surface d'un support non chargé, surtout lorsqu'un bras assez long sépare l'enzyme du support, ce phénomène n'est plus observé. Avec certaines enzymes, ce déplacement du pH optimal n'a pu être montré. L'ensemble de ces phénomènes peut s'expliquer de deux manières différentes. L'une fait intervenir les charges retenues ou libérées par le support. Un support porteur de charges négatives s'ionisant faiblement libère en pH alcalin des ions positifs qui créent au voisinage de l'enzyme un pH local plus acide que celui que l'on mesure à l'extérieur de la structure. De ce fait le pH apparent se trouve déplacé dans l'autre sens par rapport au pH réel, et l'on constate alors un glissement apparent de la courbe d'activité en fonction du pH. Dans l'autre cas, c'est le changement d'ionisation de la phase dissoute qui provoque la modification de pH local. Ainsi, par exemple, dans le cas des enzymes protéolytiques, la fraction carboxylique libérée s'ionise davantage que la fonction amine au voisinage des pH optimaux de la protéolyse. De ce fait, le pH local s'acidifie; à l'état stationnaire, il peut différer d'une unité par rapport au pH extérieur. Cette réalité a été montrée par Goldman et coll. à l'aide de colorants spécifiques du pH dans des membranes porteuses de papaïne. Un effet analogue est observé en présence d'uréase.

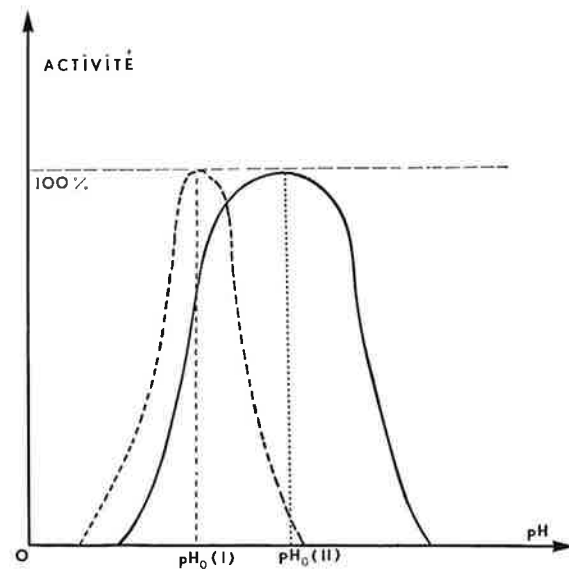


Figure 9. Dépendance de l'activité enzymatique vis-à-vis du pH.

La courbe en cloche de l'activité enzymatique en fonction du pH présente un maximum au pH optimal (pH_0). Cet optimum est déplacé lorsque la concentration en ion H^+ locale est différente de celle que l'on mesure à l'extérieur de la structure.

— Courbe de l'enzyme libre en solution.
 -- Courbe de l'enzyme immobilisée en membrane (uréase).

Les charges fixes de la membrane exercent aussi une influence sur le mouvement des ions qui interfère avec la réaction. C'est ainsi par exemple qu'une membrane ionisée négativement favorise le mouvement des ions positifs et subsidiairement de leurs co-ions. Dans une membrane non chargée, les ions ne se déplaceront que dans les canaux liquides laissés libres par la membrane. Dans la mesure où la réaction provoque la création d'ions nouveaux, comme c'est par exemple le cas si l'on fait agir l'uréase sur de l'urée (en formant des ions carbonates et des ions ammonium), le déplacement des autres ions à l'intérieur de la membrane s'en trouve modifié. Cet effet peut avoir des conséquences aussi bien sur les mouvements d'accompagnement et d'échanges ioniques, si importants dans le métabolisme de certaines cellules spécialisées (par exemple la cellule rénale), que dans les applications des enzymes fixées, puisque cet effet ionique peut avoir aussi bien une action favorable que défavorable sur la réaction enzymatique

elle-même. Il sera en particulier important de le prendre en compte lorsque seront étudiés les systèmes multi-enzymatiques à enzymes fixées où l'action de chaque enzyme sera fortement tributaire des résultats et des effets créés par celle qui la précède ou qui la suit.

L'enzymologie est encore loin d'être arrivée à sa maturité, mais on connaît déjà un grand nombre d'interactions entre métabolites et réactions enzymatiques. Le plus souvent, ces effets sont négatifs en ce sens qu'on observe l'inhibition d'une enzyme. Dans certains cas, il s'agit au contraire d'un effet positif ou d'activation; parfois les effets sont plus complexes, potentialisateurs ou coopératifs. Le comportement des inhibiteurs et des activateurs a toutes chances d'être fortement influencé par la structure. Par exemple, certains inhibiteurs entrent en compétition avec le substrat pour l'enzyme. Comme pour le substrat, la répartition de l'inhibiteur se fera suivant un gradient, les premiers sites se chargeant en inhibiteurs et les derniers se trouvant moins pourvus. Comme dans le cas de la dénaturation progressive, les sites les moins affectés compensent la décroissance d'activité des sites les plus inhibés. Il en résulte un effet anti-compétitif de la structure.

Dans une réaction dont l'équilibre est relativement peu favorable, donc rapidement atteint dès qu'apparaît une certaine accumulation de produit, cette dernière apparaît beaucoup plus vite localement sous l'effet de la limitation diffusionnelle. Ainsi, après un temps d'établissement relativement court, ce type de réactions se trouve très rapidement freiné par l'accumulation de produit.

Réciproquement, la situation en structure favorise l'action des enzymes inhibées par excès de substrat, puisque la même limitation diffusionnelle gradue l'arrivée de substrat. Ainsi, les sites les plus éloignés de la surface située au contact du substrat peuvent atteindre de ce fait des niveaux d'activité supérieurs à celui des sites enzymatiques dispersés en solution.

Toutes ces particularités de l'activité de l'enzyme fixée laissent envisager dans l'avenir toute un ensemble de formes de régulations et de contrôles de l'activité enzymatique que la désorganisation de la structure cellulaire a jusqu'ici caché aux yeux des observateurs. Un fait particulièrement simple peut être signalé à ce sujet : dans la mesure où une enzyme modifie le pH du milieu par ses produits, elle modifie le pH local et peut exercer en structure une autorégulation de la concentration locale de substrat parce que l'enzyme qui le dégrade cesse de fonctionner lorsque le pH local devient défavorable; cet effet n'apparaît pas dans un milieu homogène où les produits se trouvent dilués au fur et à mesure ou emportés par convection. Cette autorégulation peut entraîner en amont le maintien quasi stationnaire d'une concentration ou d'un gradient de concentration de substrat à l'intérieur du compartiment sus-jacent. Ainsi, sans l'intervention d'aucun mécanisme moléculaire complexe, l'enzyme intervient en tant que chemostat. Si au lieu d'une enzyme, on fait intervenir un système bi-enzymatique, les possibilités de contrôle s'accroissent considérablement et peuvent s'exercer par l'effet réciproque des deux enzymes séquentielles, par la concentration en substrat intermédiaire, etc...

C. Influence de la forme

Depuis le développement des études morphologiques sur les structures cellulaires, les auteurs ont insisté sur le rôle favorable de la contiguïté dans les cellules des enzymes intervenant dans des réactions successives du métabolisme. La réalité de cet avantage n'avait guère pu être démontrée en terme physico-chimique. Récemment Mosbach et coll. ont montré que des enzymes séquentielles fixées au hasard sur la surface de particules permettaient des réactions plus rapides lorsque les sites enzymatiques étaient disposés

sur une même particule que lorsqu'ils étaient dispersés en solution. Lecoq et coll. ont montré de même que des enzymes séquentielles associées sur une même membrane agissaient plus efficacement et donnaient lieu à un contrôle plus rapide que lorsque ces mêmes enzymes se trouvaient en solution ou plus encore dans des membranes différentes en suspension dans une même solution.

Cette influence de la position des enzymes sur leur activité demande des études plus approfondies. En particulier, on peut se demander dans quelle mesure la disposition des sites enzymatiques sur une structure peut entraîner un mouvement spécifique des espèces de site à site. Le mouvement des métabolites dans les mitochondries paraît obéir à ce mécanisme. La stricte application des lois de la diffusion n'est pas en faveur de cette vision finaliste. Mais il n'est pas exclu que la présence des enzymes fixées au niveau des membranes mitochondriales exerce un mouvement d'ions et d'eau lié aux réactions chimiques au niveau de chaque site de la membrane mitochondriale, lequel provoque à son tour un mouvement de convection avec déplacement de métabolites dans le sens voulu. Ce mouvement a toutes chances d'être canalisé par la nature hydrophobe de certaines parois mitochondriales riches en lipides. Sans ce mécanisme, il faudrait imaginer un gradient de diffusion préférentiel spontané que seule une anisotropie structurelle formée de barrières semi-perméables permettrait alors d'expliquer.

En élargissant le débat, on peut se demander dans quelle mesure l'anisotropie structurelle dans les membranes ou les particules naturelles porteuses d'enzymes ne serait pas une forme d'accumulation de l'information et de l'énergie en vue des phénomènes vectoriels tributaires du principe de Curie. Par exemple, il a été montré que si l'on réalise artificiellement une membrane anisotrope par l'association de deux enzymes (1) situées dans deux feuillettes accolés et entourés de part et d'autre de deux membranes semi-perméables, un *transport actif* de glucose pouvait être effectué. Ce transport contre le gradient de concentration s'explique par la consommation d'une énergie chimique (ATP) (2) dont une liaison riche en énergie est dégradée dans membrane par l'association de barrières ioniques et de

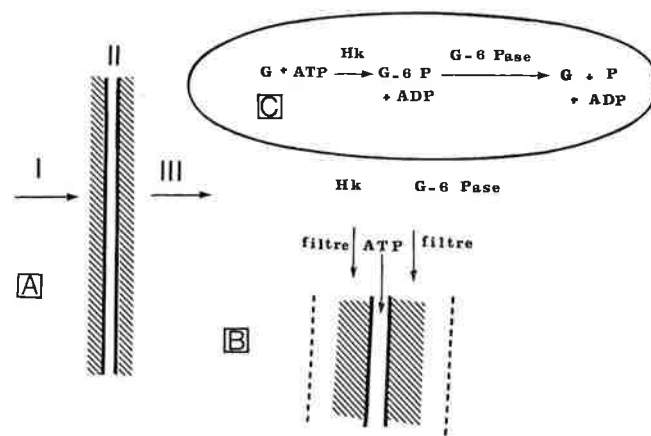


Figure 10. Membrane composite créant un transport actif du glucose à travers elle. (Thomas et coll.)

A : Le système est constitué de deux feuillettes accolées (II) entreposés entre deux compartiments liquidiens (I et III) contenant du glucose à égale concentration.

B : La membrane composite est formée d'un feuillet semi-perméable ionisé portant intérieurement de l'hexokinase fixée et d'un autre feuillet analogue porteur de glucose-6 phosphatase. De l'ATP (adénosine triphosphate) imprègne les deux feuillettes.

C : Deux réactions successives se déroulent dans la membrane. Le glucose-6 phosphate intermédiaire est emprisonné dans la membrane, tandis que le glucose diffuse librement. L'ATP est consommé par le système. Le glucose s'accumule dans le compartiment III.

(1) Hexokinase et glucose-6 phosphatase.

(2) Adénosine triphosphate.

filtres moléculaires avec les réactions enzymatiques de phosphorylation et de déphosphorylation. Ainsi une anisotropie de la structure transforme dans ce système des réactions enzymatiques scalaires par nature en un processus vectoriel (Broun et coll.).

L'association de la morphologie et de la réaction enzymatique de même que la réaction de la texture avec la réaction biochimique permettent d'entrevoir un nombre considérable d'effets naturels possibles dont l'éventualité ne fait qu'apparaître à l'étude des enzymes fixées artificiellement sur support.

III. Application des enzymes insolubilisées

L'intérêt que portent aujourd'hui les organismes de recherche, certains industriels et des équipes médicales aux enzymes fixées sur supports insolubles tient à leur stabilité et à la facilité de leur isolement à partir des mélanges réactionnels, d'où la possibilité de répéter facilement plusieurs cycles de traitement avec une même préparation. Actuellement, les applications en sont relativement peu nombreuses, mais des perspectives importantes apparaissent à l'évidence. Bien des industriels observent l'évolution de la situation pour se rendre compte à partir de quel moment la technologie sera suffisamment sûre pour que les importants investissements nécessaires soient entrepris. Il faudra en effet adapter à des systèmes enzymatiques actifs en flux continu de multiples processus réalisés actuellement par voie chimique ou encore avec des enzymes en solution, ce qui interdit le recyclage de l'enzyme et souvent le flux continu.

A. Le traitement industriel en flux

Le domaine d'applications industrielles des enzymes est assez mal connu du grand public et même du public scientifique averti. Il touche en effet des industries de fermentation traditionnelles telles que la brasserie ou la fromagerie par exemple, mais aussi tout un ensemble de domaines nouveaux qui évoluent sans cesse, où l'utilisation des enzymes est parfois en concurrence avec celle des produits chimiques. Dans ces cas, l'une ou l'autre solution prévaut selon les conditions locales ou la qualité de produit recherché. Une liste des applications industrielles des enzymes figure sur le tableau II.

Tableau II.

Enzymes industrielles courantes.

Nature	Applications
amylases	industrie textile brasserie pharmacie boulangerie, pâtisserie, biscuiterie diététique papeterie
protéases	blanchisserie boucherie brasserie fromagerie boulangerie, pâtisserie alimentation animale pharmacie fromagerie
lipases	chocolaterie pharmacie glucoserie, confiserie
invertases	glucoserie
amyloglucosidases	glucoserie
pectinases	jus de fruits
lactase maltase	pharmacie diététique
cellulases	alimentation animale
catalase	laiterie (stérilisation)
lysozyme	laiterie (stérilisation)
pénicilline amidase	pharmacie

Dans la grande majorité des applications industrielles, le prix de revient est un facteur très contraignant. Les préparations enzymatiques sont d'une faible pureté. Ce sont généralement des extraits bruts de sucres digestifs ou de tissus animaux, végétaux et surtout de microorganismes. Les techniques d'immobilisation doivent donc être simples et d'un faible prix de revient. Elles doivent faire appel à une technologie permettant le recours à une main d'œuvre peu qualifiée. Les conditions doivent permettre des traitements de volumes importants, ne pas être trop sensibles à de faibles variations des conditions de fabrication, se prêter à une conservation durable du produit obtenu aussi bien au stockage qu'en cours d'opération et présenter une résistance mécanique suffisante pour fonctionner dans des réacteurs de grande taille et sous d'assez fortes pressions. L'ensemble de ces contraintes fait qu'un grand nombre de procédés applicables à l'échelle du laboratoire cessent d'avoir tout intérêt dès que l'on passe à l'échelle pilote. Lorsqu'on ajoute aux contraintes précédentes la nécessité de se protéger contre l'agression microbienne, celle de pouvoir permettre un nettoyage périodique des installations, on imagine la sévérité de la sélection qui s'impose aux procédés de fixation des enzymes dans le domaine industriel.

Il faut pourtant signaler que certains secteurs se prêtent mieux que d'autres à l'application de ces techniques, soit parce que le prix de revient est un facteur moins contraignant, soit parce que les exigences particulières concernant le produit rendent spécialement attrayante l'idée d'y employer des enzymes fixées.

C'est le cas par exemple du domaine pharmaceutique où certaines réactions exigent une spécificité telle que seules les enzymes pures ou très bien purifiées peuvent y être employées. C'est par exemple le cas dans la fabrication de certains stéroïdes ou de certains antibiotiques. La fixation d'une enzyme purifiée peut alors permettre de réduire fortement les prix de revient par la récupération de la préparation enzymatique ou encore par la transformation d'une fabrication discontinue en une fabrication continue. Dans le domaine alimentaire, certains produits sont traditionnellement traités par des enzymes, soit pour les fluidifier soit pour éviter leur précipitation au froid. Certaines législations interdisent l'introduction définitive des enzymes dans le produit fini. L'utilisation des enzymes fixées permet dans ce cas d'appliquer le traitement enzymatique sans altérer le produit fini. C'est le cas de la bière et des jus de pomme.

Le traitement continu de ces produits alimentaires représente généralement un progrès important sur les techniques traditionnelles. Mais il ne faut pas oublier que ces techniques créent des contraintes nouvelles. En effet, les traitements enzymatiques en cuves immobilisent des récipients de grandes tailles; mais ils ne bloquent pas des installations très élaborées. De ce fait, les temps d'action enzymatiques peuvent être prolongés sans inconvénient majeur lorsque les conditions défavorables de réaction obligent à des temps d'action très longs en vue d'obtenir les derniers pour cent nécessaires aux producteurs. Dans une installation en flux, ces temps additionnels représentent des volumes excédentaires d'installations souvent très élaborées, donc très coûteuses, et posent de nombreux problèmes nouveaux de transfert, d'équilibrage et de lutte contre la contamination bactérienne.

La fixation d'enzymes implique un support. Celui-ci crée un encombrement dans les réacteurs; donc un volume mort. Le rapport surface active sur volume mort est optimal lorsque l'enzyme est sous la forme de monomère. Par contre, sa durée de vie augmente lorsque les sites actifs sont dispersés avec une charge inactive sur un support. Il y a donc un rapport optimal de dispersion qui demande à être calculé dans chaque cas particulier. Comme il a été dit plus haut, le support peut avoir un effet

positif ou négatif sur l'activité enzymatique. Il peut aussi avoir une influence sur les substances transformées. De ce fait, ses caractéristiques physico-chimiques doivent être soigneusement étudiées. Les considérations de prix de revient font rechercher des produits faiblement coûteux et de bonne résistance mécanique. Il faut toujours se préoccuper du risque de solubilisation de ces supports, donc de voir les fragments solubilisés altérer la qualité du produit à obtenir.

L'application potentielle des enzymes fixées découle naturellement des utilisations actuelles des enzymes dans les processus industriels. Elles sont largement répandues au delà de l'application aux lessives bien connue du grand public. La stabilisation des enzymes et leur utilisation durable pendant plusieurs mois va permettre d'en étendre l'application à des molécules plus chères, plus pures et susceptibles de ce fait de multiples interventions spécifiques inédites.

Si l'on s'en tient aux enzymes utilisées traditionnellement il faut citer

Les amylases

Leurs premières applications dans l'industrie textile datent du début de ce siècle. Elles ont pour but de détruire l'apprêt du fil après tissage et avant teinture ou blanchiment. Ce traitement se fait actuellement en continu à l'aide d'enzymes d'origine bactérienne.

La dégradation de l'amidon intervient aussi dans de nombreuses industries alimentaires : en brasserie pour la liquéfaction de l'amidon des grains d'orge crus ; en pharmacie comme aides digestives ; en boulangerie pour retarder le racissement du pain et aider à sa conservation ; en pâtisserie et en biscuiterie dans le même but ; en diététique pour faciliter la digestibilité des farines.

Leur emploi comme accessoire dans les mélanges lessiviels doit aussi être cité ici.

En papeterie, elles sont utilisées dans l'encollage et la reliure.

Les protéases

Elles sont largement utilisées dans divers secteurs industriels, en particulier dans le domaine alimentaire.

Dans certains pays et dans certains secteurs, on les emploie comme attendrisseurs de la viande ; en brasserie, pour prévenir le trouble de la bière au refroidissement ; en boulangerie et pâtisserie, pour favoriser la levée régulière de la pâte ; en fromagerie, pour coaguler le lait (prisure, pepsine) ; dans l'alimentation animale, pour favoriser la digestibilité.

En pharmacie on les utilise comme aides digestives.

En tannerie pour confir les peaux en conjonction avec les élastases ou encore pour les épiler grâce à l'attaque du bulbe du poil.

Il y a quelques années, les protéases alcalines agissant en présence de détergents eurent un grand succès en blanchisserie. Leur efficacité réelle compensait leur prix de revient assez élevé. Deux facteurs ont réduit la croissance de cet important secteur d'application des enzymes : l'emploi des machines à laver dont la température s'élève rapidement au delà de 60°, détruisant du même coup l'activité enzymatique ; les réactions allergiques observées dans les usines de fabrication chez certains membres du personnel manipulant de larges quantités de ces protéases.

Les lipases

Elles sont employées comme aides digestives, en fromagerie, en chocolaterie.

De nombreuses autres enzymes sont utilisées dans des

applications plus restreintes. Citons le cas des invertases en glucoiserie et en confiserie ; des pectinases dans l'industrie des jus de fruit : leur rôle est de réduire la viscosité, de faciliter la clarification, et de préparer éventuellement la gélification ; des cellulases dans les aliments du bétail ; des lactases et des maltases pour réduire les intolérances à certains sucres ; de la L-asparaginase dont il est beaucoup question aujourd'hui en raison de son efficacité dans la thérapeutique de certaines leucoses (voir plus loin les applications thérapeutiques).

L'intérêt de la fixation s'accroît lorsque le prix de revient de l'enzyme s'élève ou lorsque le procédé technique ou la réglementation exige que l'enzyme soit séparée du produit après traitement. La fixation en phase insoluble se justifie en particulier lorsque le matériau traité est en solution. La stabilisation peut aussi se faire en phase soluble (polymérisation sans insolubilisation), variante intéressante lorsque le matériel à traiter est insoluble. Le passage du traitement statique en cuve par une enzyme soluble au traitement en flux par enzyme insoluble pose un ensemble de problèmes bien connu des spécialistes du génie chimique qui transforment sur catalyseur des substances en flux. Le calcul des flux, celui des volumes et des températures est analogue dans ce cas à ceux qui sont faits couramment dans les industries concernées. Les particularités résident dans la spécificité de la réaction catalysée par les enzymes, mais aussi dans leur relative lenteur d'action et leur grande sensibilité à la température. D'où la nécessité d'un calcul précis des paramètres et d'un contrôle continu des conditions locales en cours de fonctionnement.

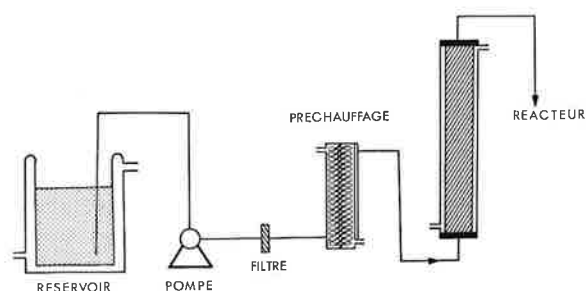


Figure 11. Schéma de montage d'une réaction en flux continu sur réacteur-colonne fixe porteur d'enzyme immobilisée sur support.

Le substrat est pompé à partir d'un réservoir de stockage. Après filtration et préchauffage, il est passé à travers le réacteur lui-même thermostaté.

Volume du réacteur, flux et températures sont calculés sur modélisation après expérimentations préalables.

Dans les cas les plus favorables, la fixation enzymatique entraîne un tel gain sur le coût du catalyseur que ce facteur devient pratiquement négligeable par rapport aux autres éléments du prix de revient. Par exemple, une amylo-glucosidase fixée sur particules et fonctionnant en colonne de traitement continu peut dégrader pendant plusieurs mois sans perte notable d'activité des solutions industrielles de 400 g d'amidon soluble par litre en libérant un produit qui contient plus de 95 % de glucose. Les difficultés pratiques sont de deux ordres : le calcul des conditions optimales, et la prévention de la contamination bactérienne des préparations.

Des calculs d'optimisation ont été faits par Lilly et coll. puis repris par les équipes du M.I.T. sur divers systèmes, en particulier la chymotrypsine et appliqués à des conditions évolutives par Gelfi et coll.

La prévention de la contamination bactérienne se fait avec les antiseptiques habituels en tenant compte de la sensibilité éventuelle des enzymes, ou encore en maintenant la température à des niveaux suffisamment élevés. La résistance thermique relative des enzymes fixées favorise cette solution, mais des contrôles répétés sont nécessaires pour estimer la durée de vie réelle de la préparation à chaque température.

B. Les applications analytiques

L'emploi des enzymes en analyse et métrologie s'est largement répandu ces dernières années, en particulier dans le secteur biologique et médical. L'extension de l'application des enzymes est limitée par leur prix de revient élevé, et surtout par leur labilité pendant le transport et la conservation. La stabilisation des enzymes en phase insoluble permet d'espérer pour l'avenir un gain dans ce domaine, donc une extension marquée de ces procédés.

Deux méthodes appliquant les procédés traditionnels de mesure enzymatique sont actuellement essayées : d'une part, la fixation d'enzymes sous forme de poudre, et sur bandelettes ou tubes de matière plastique a été tentée pour permettre des examens répétés avec la même préparation enzymatique; d'autre part, des colonnes contenant de la poudre enzymatique et se prêtant à l'analyse en flux continu ont été préparées. Les bandelettes de ce type ont déjà été essayées par des firmes spécialisées. Les colonnes font l'objet d'études de plusieurs équipes parmi lesquelles il faut citer celle de Hornby.

Dans ce même domaine, des pellets enzymatiques insolubles ont été agglomérés en présence de cofacteurs et des réactifs nécessaires à un dosage donné. Placés dans un spectrofluomètre, ces pellets permettent un nombre assez important de mesures répétées dans les domaines analytiques où la préparation préalable d'un mélange préfabriqué permet une réaction rapide et spécifique de fluorescence. Il va de soi que ces applications sont particulièrement intéressantes en biologie médicale (Guilbault).

L'emploi des membranes et gels à enzymes a conduit à des solutions nouvelles qui font intervenir le couplage de la transformation enzymatique et de la mesure électrique. L'application la plus séduisante en est l'*électrode à enzyme* inventée par Clark et dont plusieurs équipes recherchent aujourd'hui des applications aussi bien en biologie médicale qu'en recherche biologique. Les électrodes à enzyme consistent en une électrode de verre, à membrane ou polarographique recouverte d'un gel ou d'un film porteur de l'enzyme transformant la substance à doser. Plongée dans la solution inconnue, l'électrode coiffée de son film transforme de faibles quantités du produit à doser à l'intérieur du film. De ce fait, un gradient de concentration du produit de la réaction apparaît dans la membrane et peut être mesuré par la surface sensible de l'électrode. Cet instrument de mesure est particulièrement adapté aux situations dans lesquelles la substance à doser ne permet pas une mesure électrique directe, mais où l'un des produits de la réaction enzymatique permet cette mesure.

Les électrodes à enzymes ont d'abord été développées pour la mesure du glucose et de l'urée en solution artificielle. Le glucose est transformé par la glucose oxydase en acide gluconique avec consommation d'oxygène. La concentration résultante d'oxygène dans la membrane est mesurée à l'aide d'une électrode polarographique (Updike et Hicks). L'urée traitée par l'uréase libère des ions ammonium mesurables par une électrode à cations (Guilbault). D'autres substrats peuvent être mesurés par des électrodes à enzyme, en particulier tous ceux qui peuvent être spécifiquement décarboxylés en donnant naissance à du gaz carbonique. C'est ainsi que les acides aminés ont pu être dosés spécifiquement par des décarboxylases spécifiques d'un acide aminé (Berjonneau et coll.).

La mesure spécifique par électrode de substances biochimiques a toutes chances d'avoir des implications analytiques non seulement dans le domaine industriel et médical, mais aussi dans celui de la recherche biologique, surtout lorsque les électrodes auront été

suffisamment miniaturisées. D'une part, les électrodes à enzyme pourront servir de capteurs permanents de certaines grandeurs chimiques; d'autre part, elles permettront de doser d'une manière continue des substances jusqu'ici presque inaccessibles à la mesure répétée en raison de la complexité des procédés analytiques (Dopa, histidine, sérotonine, etc...).

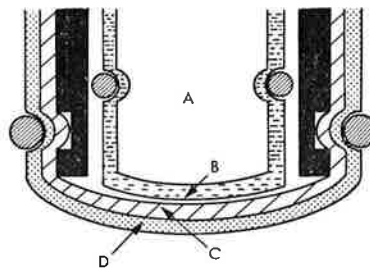


Figure 12. Coupe de la tête d'une électrode à enzyme (électrode à acide aminé). (Tran et coll.)

A : Corps de l'électrode de verre.

B : Surface sensible de verre.

C : Membrane de téflon perméable au CO_2 .

D : Membrane de cellophane porteuse de décarboxylase (enzyme libérant du CO_2).

La membrane enzymatique libère le CO_2 à partir du substrat. Ce dernier traverse la membrane (C) et modifie le pH de la solution comprise entre (B) et (C). Le pH est mesuré par l'électrode de verre.

L'ouverture créée dans le domaine analytique pour les enzymes en phase insoluble ne doit pas faire oublier les contraintes propres à leur application. C'est ainsi que la spécificité de l'enzyme limite la spécificité du système. Par exemple, l'utilisation d'une L-aminoacide oxydase, enzyme peu spécifique d'oxydation des acides aminés de la série L, ne permet pas de mesurer spécifiquement tel ou tel acide aminé. Dans un mélange, son action se fait à des vitesses différentes selon l'acide aminé dégradé.

La mesure ne peut se faire que dans des domaines de pH où l'enzyme est active. Si l'on travaille dans des milieux industriels à des pH acides, de nombreuses enzymes ne seront pas applicables. L'emploi des enzymes insolubilisées demande que la mesure soit faite en milieu liquide et si possible homogène. Or, il est rare que les milieux biologiques étudiés soient entièrement homogènes. De plus, ils comportent généralement des lipides ou des macromolécules qui se déposent volontiers sur les surfaces et entraînent un encrassement qui réduit d'autant l'efficacité de l'instrument de mesure. Enfin, bien que l'enzyme fixée soit stabilisée, sa durée de vie n'est pas infinie et il est nécessaire de bien reconnaître avec quelle fréquence l'instrument de mesure, c'est-à-dire la particule ou la membrane enzymatique, doit être contrôlé et éventuellement remplacé.

C. Les applications médicales

L'application des enzymes en thérapeutique est assez peu développée. En dehors des rares enzymes dont le mode d'action est bien connu, quelques autres sont utilisées empiriquement parce que l'on a constaté qu'elles avaient un effet bénéfique dans certaines situations pathologiques.

De longue date, on emploie des enzymes digestives pour suppléer des insuffisances de sécrétion spontanée. Des extraits bruts d'organes sont encore utilisés. Ce sont des préparations d'enzymes purifiées qui leur ont succédé, seules ou en association. Les enzymes les plus couramment utilisées dans ce but sont les amylases, les protéases, les lipases, les nucléases et les cellulases.

Certaines enzymes se sont avérées actives dans des processus inflammatoires. Certaines préparations enzymatiques sont employées pour exercer un effet local.

C'est le cas de l'alphachymotrypsine, du lysozyme et des amylases.

La L-asparaginase est d'apparition récente. Son action favorable dans le traitement des leucoses lymphoïdes semble s'expliquer aujourd'hui par un mécanisme immunologique.

L'urate-oxydase qui dégrade l'acide urique en allantoiné s'est avérée efficace dans le traitement des hyperuricémies et dans la goutte.

Un assez grand nombre d'autres enzymes ont été et sont actuellement utilisées en thérapeutique, avec des objectifs divers.

Tableau III.

Enzymes utilisables en thérapeutique.

Enzymes	Voie d'administration	Indications
		thérapeutiques envisagées
<i>A. Enzymes digestives</i>		
pepsine, papaïne pancréatine	<i>per os</i>	insuffisances digestives
ficases, broméliases amylases	<i>per os</i>	
cellulases, hémicellulases	<i>per os</i>	insuffisances digestives
<i>B. Enzymes spécifiques de dégradation des sucres</i>		
lactases maltases invertases	<i>per os</i>	intolérance aux lactose, maltose, saccharose
<i>C. Enzymes de diffusion</i>		
hyaluronidase thiomucase	locale et injections (sous-cutanée et I.M.)	diffusion d'antibiotiques substances radio-opaques anesthésiques, etc...
trypsine et -chymotrypsine	I.M. et percutanée	réduction d'inflammations
<i>D. Enzymes diverses</i>		
lysozyme catalase	locale sous-cutanée et I.M.	antiinfectieux hypercholestérolémie
urate-oxydase L-asparaginase	intra-veineuse intra-veineuse	hyperuricémie, goutte leucoses
urokinase	extra-corporelle extra-corporelle	lymphoblastiques thrombose sur appareil extra-corporel
<i>E. Enzymes de détoxication et de substitution</i>		
uréase phénylalanine catalase	extra-corporelle extra-corporelle extra-corporelle	néphrites avec azotémie phénylcétonuries oxygénation

L'immobilisation des enzymes a un double but en vue des applications thérapeutiques : prolonger la vie de l'enzyme et réduire les réactions immunologiques lors de son introduction dans l'organisme.

L'insolubilisation permet sans doute la meilleure protection de l'enzyme contre la protéolyse mais n'autorise pas son introduction dans la circulation. Les polymères solubles se prêtent à l'injection par fixation de l'enzyme sur support protéique soluble; on accroît ainsi la stabilité de l'enzyme bien que dans une moindre mesure que par insolubilisation (Paillot et coll.). Dans les conditions actuelles on ne réduit pas des réactions immunologiques. L'utilisation d'enzymes fixées sur des tubes ou des membranes et le passage du sang à leur contact dans un circuit extra-corporel permet en principe de répondre à la fois aux deux objectifs de stabilité et d'inertie immunologique; elle a pour double inconvénient la complexité de l'installation d'un appareil de circulation extra-corporelle et les risques de coagulation ou d'altération des globules du sang qu'elle entraîne.

Dans certaines circonstances, l'application d'un

circuit extra-corporel est de toute manière nécessaire au stade actuel de la thérapeutique. C'est le cas de la dialyse rénale et celui des appareils cœur-poumon inévitables dans la chirurgie cardiaque ou des gros vaisseaux. Dans ces circonstances exceptionnelles, l'utilisation d'enzymes fixées peut apporter une contribution intéressante. C'est ainsi que Chang a inclus de l'uréase dans une émulsion de nylon en vue d'accélérer l'épuration de l'urée de l'organisme grâce à sa destruction par l'enzyme. De même, des membranes d'oxygénation porteuses de catalase et d'anhydrase carbonique ont été réalisées. La catalase permet d'oxygéner le sang à partir de solutions d'eau oxygénée. L'anhydrase carbonique facilite le transport du CO₂ à travers la membrane et accélère de ce fait son transfert (Tran et coll.). L'emploi d'urokinase greffée, enzyme de dégradation de la fibrine est aussi à l'étude pour créer des parois artificielles non coagulantes (Sampson et coll.). Récemment, des tubes greffés d'asparaginase et de phénylalanine-ammonium lyase ont été réalisés dans le but de traiter respectivement des leucoses et des phényl-cétonuries.

A terme, la recherche sur les enzymes fixées en thérapeutique s'efforce d'aboutir à des *prothèses internes*, c'est-à-dire à l'implantation permanente d'enzymes étrangères qui complèteraient les insuffisances ou corrigeraient les désordres créés par la défaillance de l'organisme malade. Par exemple, dans le cas des anomalies congénitales donnant lieu à l'absence ou à l'insuffisance d'une enzyme, l'emploi de *prothèses enzymatiques* paraît la solution logique. Au stade actuel, la technologie ne permet pas encore de résoudre les difficiles problèmes liés à ces traitements au long cours : ceux de l'activité *in situ*, la conservation de l'enzyme et la compatibilité avec l'organisme du malade.

La fixation des enzymes ne permet pas seulement la transformation de certains substrats mais aussi la fixation spécifique de certaines molécules qui ont une affinité biologique pour cette enzyme (substrat, produit, coenzyme, etc.). Ce principe, qui permet la *purification* de certaines substances *par affinité*, serait aussi applicable à l'épuration spécifique de certains produits nocifs. Ainsi, par exemple, des drogues ou des molécules biologiques pathogènes pourraient être fixées par des enzymes ou autres protéines insolubilisées dans des circuits extra-corporels. L'application possible à des intoxications par somnifères ou par tranquillisants est actuellement étudiée par plusieurs équipes.

D. Applications en recherche biologique

Les possibilités ouvertes par l'insolubilisation des enzymes en phase structurée ne sont pas encore perçues dans toute leur ampleur. Déjà, des travaux explorent plusieurs dimensions des applications possibles en recherche biologique. Les possibilités analytiques des enzymes fixées sont apparues récemment et ont donné lieu à des travaux, sur les acides nucléiques en particulier. La fixation de sites enzymatiques sur une structure membranaire ou particulaire permet aussi de simuler le fonctionnement d'une structure biologique par des modèles très simples dont les lois permettraient de guider la recherche effectuée directement sur des matériaux expérimentaux naturels.

1. Les enzymes immobilisées en tant qu'instrument analytique

Dès les premières réalisations d'enzymes fixées, elles ont été appliquées pour étudier la structure d'acides nucléiques et de protéines.

En outre, on s'est efforcé d'utiliser ces systèmes comme moyen de purification spécifique par affinité biologique,

selon la procédure déjà largement répandue pour la purification des antigènes et des anticorps. En particulier, la séparation d'activateurs, d'inhibiteurs et de substrats a été réalisée. Une procédure de séparation de certains cofacteurs en l'absence de substrat a aussi été envisagée.

A ce propos, il faut rappeler que s'est développé récemment, en particulier dans le laboratoire d'Anfinsen un ensemble de techniques de séparation et de purification d'enzymes appliquant la *chromatographie d'affinité*. La procédure, largement perfectionnée par Cuatrecasas, consiste en la fixation d'un substrat modifié, d'un inhibiteur ou d'un cofacteur sur un support macromoléculaire et en vue de retenir par affinité biologique les enzymes qui réagissent normalement avec ces facteurs. Cette procédure permet, soit de fixer l'enzyme puis de la détacher dans un deuxième temps par voie chimique ou physique à partir d'un mélange, soit encore de retarder l'enzyme en profitant d'une faible affinité. On réalise ainsi un véritable partage entre phases dans un système de chromatographie classique avec l'avantage considérable d'une rétention spécifique.

2. Étude du comportement des enzymes en structure

Comme il a été décrit plus haut, la fixation dans les structures modifie le comportement enzymatique. Le but de ce type de recherches est de placer les enzymes fixées dans un contexte proche de celui que l'on suppose exister dans la cellule biologique. Un certain nombre de faits nouveaux est déjà ressorti de cette prospection, qui ne fait qu'ouvrir l'important chapitre de l'enzymologie en structure, dont le développement demandera sûrement de nombreuses années. En particulier, l'analyse des effets de la structure sur la cinétique et sur la réponse aux différents effecteurs a montré l'importance du champ à prospecter et la nécessité de mener une étude systématique où tous les possibles sont passés au crible de la simulation sur ordinateur (Kernez et coll.).

3. Étude de l'interdépendance entre structure et fonction

De nombreux effets de molécules enzymatiques ne se conçoivent pas sans structure. Tel est le cas, par exemple, pour les enzymes de perméation et de transport. Jusqu'ici, l'intervention catalytique d'un facteur de transfert est resté assez mystérieuse; des modèles descriptifs se sont efforcés de proposer des hypothèses explicatives. Certaines tiennent très étroitement compte de la structure biologique telle qu'elle nous est connue aujourd'hui; d'autres font intervenir les concepts fonctionnels tenant compte de considérations thermodynamiques, électriques, ioniques, etc... La réalité moléculaire des facteurs de transport est encore peu éclaircie; celle des mécanismes intervenant dans le transport de sucre ou d'acide aminé à travers la membrane péricellulaire ont montré l'évidence de processus métaboliques, donc enzymatiques, accompagnant ces transports.

En fait, la simple localisation respective des activités enzymatiques dans un système structuré peut expliquer les accumulations d'un métabolite ou d'un ion comme le montre le modèle à hexokinase et phosphatase décrit plus haut.

De la même manière, la simple réaction enzymatique dans une membrane créant une ionisation nouvelle comme résultat de la réaction ou réduisant au contraire cette ionisation, peut avoir un effet sur le transport des ions à travers la membrane, c'est-à-dire sur la perméation de ces ions (David et coll.).

D'importants travaux récents ont montré comment certains petits peptides ayant une activité antibiotique peuvent changer localement la structure d'une membrane lipidique et faciliter ainsi un passage d'ions à travers elle. L'intérêt de cette expérience tenait dans le fait qu'elle fournit une hypothèse explicative intéressante de l'activité de ces antibiotiques *in vivo*.

De la même manière, une réaction enzymatique qui change l'ionisation au sein de la membrane peut créer des situations où le mouvement d'ions à travers elle peut se modifier rapidement et d'une manière réversible. C'est ce que l'on observe lors de la dépolarisation de la plaque motrice des cellules nerveuses. Un relais métabolique simple pourrait intervenir entre la stimulation nerveuse et la réponse ionique ou électrique au niveau d'une cellule sensible. Des simulations faites avec de l'acétylcholinestérase fixée en membranes artificielles viennent à l'appui de cette hypothèse.

Perspectives

Comme on a pu le constater, les perspectives offertes par les enzymes immobilisées dans les domaines biologique, médical, industriel sont loin d'être négligeables. Aujourd'hui, elles dépendent largement du développement de la fabrication des enzymes elles-mêmes.

La fabrication industrielle des enzymes couvre en fait deux secteurs dont l'un est déjà bien développé, mais concerne presque exclusivement les préparations à usage industriel, mélanges à peine purifiés dont la fixation n'est intéressante que dans la mesure où les procédés deviendront simples, peu coûteux et adaptés à la fabrication à grande échelle.

L'autre secteur concerne les préparations destinées à la recherche biologique et médicale et à l'analyse clinique ou pharmaceutique. Le nombre des enzymes de divers degrés de pureté commercialisées dans ce secteur s'accroît rapidement. Mais les prix de revient sont très élevés et la fabrication est limitée par les problèmes de transport et de stockage. Les prix de revient de ces enzymes pourraient sans doute rapidement diminuer pour toutes celles dont les conditions d'utilisation permettraient une fabrication répétitive en quantité suffisante, répondant à une demande stable. Dans ce but, l'immobilisation et la stabilisation peuvent jouer un rôle important en ajustant l'offre à la demande et en permettant une conservation plus longue des préparations, pour s'adapter à l'extrême diversité et à l'extrême morcellement de la demande d'enzymes pures. Dans la mesure où les procédés de chromatographie d'affinité se développeront rapidement, un nouveau facteur apparaîtra en faveur de la diversification des enzymes fabriquées et commercialisées: c'est l'élégance et la simplicité des procédés de purification qui vont en résulter. Plus nombreuses et plus coûteuses seront les préparations, plus la stabilisation par fixation deviendra intéressante et rentable. En fait, l'intérêt que susciteront les enzymes immobilisées croîtra le jour où les biologistes auront appris à s'en servir à bon escient, donc à ne plus attribuer aux préparations enzymatiques elles-mêmes les résultats apparemment discordants qui proviennent souvent de la connaissance imparfaite d'un outil nouveau dont les caractéristiques n'ont pas encore été bien assimilées.

Pour que cette évolution se fasse dans le sens souhaité, il est nécessaire que les chimistes développent des techniques de fixation telles que l'activité enzymatique résiduelle après traitement demeure très élevée (et toujours supérieure à 25%); que la porosité des supports soit contrôlée; que le mode de fixation soit si possible connu de manière à ce que l'on puisse prévoir le point d'insertion de l'agent de fixation sur la

molécule enzymatique. Actuellement, la chimie des protéines et des acides aminés est suffisamment bien connue pour qu'un grand nombre d'agents d'immobilisation dérivant directement ou indirectement de la chimie des protéines soit mis dans les prochaines années à la disposition des chercheurs. Celui-ci doit seulement se rappeler qu'il doit éviter toutes les conditions qui dénaturent la protéine : la chaleur, les pH extrêmes, les sels de métaux lourds, les solvants organiques sauf à très basse température. Si le chimiste réussit à fixer l'enzyme sans dégrader son activité, il constatera avec plaisir que cette activité reste stable ensuite pour des variations de pH bien plus grandes, et même souvent en présence de solvants organiques non miscibles à l'eau. Ces nouvelles propriétés de l'enzyme et la possibilité de varier largement les supports et la longueur des bras de fixation permet un nombre pratiquement infini de combinaisons de formes physiques et de propriétés mécaniques.

L'une des voies d'avenir vers laquelle tendent de nombreux chercheurs est le développement à grande échelle des enzymes industrielles fixées. Déjà la fabrication des L-acides aminés à partir du racémique est effectuée industriellement au Japon. Déjà des tentatives de franchir une ou plusieurs étapes de synthèse de la pénicilline et de certains stéroïdes à l'échelle industrielle grâce à des enzymes fixées ont été développées dans plusieurs pays. D'autres études sont actuellement en cours pour fabriquer sur enzymes immobilisées des mélanges d'acides aminés à partir de protéines, ou encore de glucose à partir de l'amidon. Il n'est pas impossible qu'à l'heure actuelle soient déjà commercialisées dans certains pays des lessives porteuses d'enzymes fixées.

D'autres applications prévisibles à brève échéance concernent l'analyse médicale. Des bandelettes de diagnostic rapide, des appareils de mesure continue ou répétitive de certains paramètres, tels que le glucose et l'urée sont actuellement en cours de mise au point accéléré. Demain, la multiplication de ces appareils se fera rapidement, aussitôt que les premiers auront fait la preuve de leur efficacité.

Dans le domaine de la recherche biologique, de multiples tentatives sont en cours actuellement en ordre dispersé; les enzymes fixées deviendront un outil normal pour certaines études de structure le jour où la technologie de fixation deviendra suffisamment sûre pour ne pas créer de phénomènes parasites, et où les biologistes auront appris à s'en servir dans de bonnes conditions. En particulier, la fixation devrait permettre de nouvelles approches de l'étude de la structure des sites actifs des enzymes elles-mêmes, puisque leur fixation laisse espérer une orientation spatiale dans une seule direction, donc l'application de procédés

d'étude qui ne peuvent convenir pour des molécules orientées au hasard.

L'immobilisation des enzymes ramène l'enzymologiste aux sources de sa connaissance, c'est-à-dire à l'étude de la structure et des mécanismes cellulaires. Elle permet d'établir progressivement un pont entre les lignes de recherche moléculaire dont on sait le succès et les lignes de recherches morphologiques lesquelles donnent souvent une vision totalement différente du même objet d'étude. Cette double vision aurait pu faire penser qu'un « principe d'incertitude » serait applicable à la cellule, et qu'on ne peut connaître en même temps la structure et les mécanismes moléculaires qui sous-tendent son fonctionnement. Le biologiste doit tendre à réduire cette dangereuse diplopie intellectuelle. La fixation enzymatique rapproche aussi chimistes et biochimistes en laissant entrevoir des possibilités de modifier par voie chimique des molécules considérées comme intangibles dans le passé. Elle rapproche de même les spécialistes de la biochimie appliquée de ceux du génie chimique en laissant apparaître que les principes bien connus des spécialistes du génie chimique seront un jour ou l'autre applicables, bien qu'avec quelques amodations, au génie biochimique, lequel a de bonnes chances de tirer profit des enzymes stabilisées pour faire un bond en avant au cours des toutes prochaines années.

Bibliographie

- Silman I. H. et Katchalski E., *Water Insoluble Derivatives of Enzymes, Antigens and Antibodies* dans « *Annual Review of Biochemistry* », Boyer P. D. Editor Acad. Press New York, 1966, **35**, 873-904.
- Enzyme Engineering, Wingard L. B. Editor, *Biotechnology and Bioengineering Symposium n° 3*, Interscience Publishers, New York, 1972.
- Goldman R., Goldstein L. et Katchalski E., *Enzyme Derivatives and Artificial Enzyme Membranes* dans « *Biochemical aspects of reactions on solid supports* », Stark J. R. Editor Acad. Press New York, 1972, p. 1 à 78.
- Mosbach K., *Enzymes bound to Artificial Matrixes*, *Scientific American*, 1971, **26**, 224.
- Weetall H. H. et Messing R. A., *Insolubilized Enzymes on Inorganic Material* dans « *The Chemistry of Biosurfaces* », Hair M. L. Editor, Marcel Dekker New York, 1972, **2**, 522.
- Zaborsky O. R., *Immobilized Enzymes*, Chemical Rubber Cy Press, Cleveland Ohio, 1973.
- Broun G., Thomas D., Gellf G., Domurado D., Berjonneau A. M. et Guillon C., *New methods for binding Enzymes Molecules into Water-insoluble Matrix-Properties after Insolubilization*, *Biotechnol. Bioeng.*, 1973, **15**, 359.

Les programmes expérimentaux de chimie dans l'enseignement secondaire

La Commission d'étude pour l'enseignement de la physique, de la chimie et de la technologie, présidée par le Professeur Lagarrigue, a mis au point des programmes de sciences physiques qui sont en cours d'expérimentation.

Un programme de seconde a été expérimenté en 1972-1973 dans quelques établissements (Douai, Montgeron, etc...). Ce programme a été modifié et l'expérimentation doit en 1973-1974 être étendue à la quasi-totalité des classes de l'Académie de Grenoble. Au cours de la même année, les programmes de première seront expérimentés dans les établissements où ont déjà été enseignés les nouveaux programmes de seconde.

A la fin de l'année scolaire l'examen des difficultés auxquelles se seront heurtés les enseignants conduira à des modifications de ces programmes.

La Société Chimique de France a discuté dans sa réunion annuelle à Marseille des travaux de la Commission Lagarrigue à la suite de l'exposé de M. Viovy. Plusieurs membres de la Société Chimique font partie de la Commission Lagarrigue et participent activement à l'élaboration des programmes. De plus des Sections régionales de la Société Chimique ont apporté à la Commission de réforme un précieux concours par leurs suggestions diverses.

En portant maintenant à la connaissance des chimistes le contenu des programmes nous espérons recueillir des avis sur ces programmes et leurs commentaires. Ces avis nous sont précieux tant pour nous aider à infléchir la direction que nous avons prise que pour nous amener à réviser certaines des options que nous sommes en train de prendre quant aux programmes de terminale.

L'élaboration de ces derniers va commencer. Dès à présent il a été décidé d'y inclure des considérations d'énergétique (interactions diverses) ainsi que l'étude de quelques équilibres. Ces programmes seront soumis, bien évidemment, à des expérimentations successives.

Vous pouvez adresser vos remarques et vos suggestions à l'un des membres de la Commission Lagarrigue que vous connaissez, à M. Guillaumont, Secrétaire de la Division de l'enseignement de la chimie, ou au signataire qui transmettra au Groupe de travail de chimie chargé de l'élaboration des projets de programmes.

M. Fayard.
E.N.S.C.P. 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris.

Programme des classes de seconde

Ce programme, expérimental en 1973-1974, représente 60 heures de cours réparties de la façon suivante :

1^{re} partie (26 heures) : Structure et réactions chimiques

a) Les constituants de la matière : atomes, molécules, ions. Classification périodique des éléments. Mélanges et corps purs; différents états d'un corps pur (10 heures).

b) La mole, le nombre d'Avogadro, le volume molaire. La réaction chimique; représentation par une équation-bilan (10 heures).

c) Compressibilité et dilatation des gaz; relation $PV = nRT$ (6 heures).

2^e partie (20 heures) : Solutions ioniques

a) Électrolyses du chlorure de sodium fondu et dissous. Les ions dans le corps pur et dans la solution aqueuse; rôle du solvant (5 heures).

b) Exemples d'ions monoatomiques et polyatomiques; tests d'identification (5 heures).

c) La solution chlorhydrique, l'ion H_3O^+ . Définition et détermination du pH. La solution de soude, pH des solutions aqueuses (6 heures).

d) Réaction acide-base dans le cas de l'acide chlorhydrique et de la soude (4 heures).

3^e partie (14 heures) : Thèmes libres

Ces 14 heures de cours renferment les « 10 % » du temps total réservés aux thèmes libres (voir commentaires).

Commentaires

L'expérimentation 1972-1973 reposait sur un programme minimal constitué par deux listes, l'une de concepts et notions à assimiler, l'autre de connaissances à mémoriser. Une progression comportant quelques brefs commentaires était également proposée.

Le stage d'évaluation de mai a confirmé les impressions rassemblées en cours d'année sur la nécessité d'une liberté totale du choix de la progression. L'exploitation des excellentes réponses des expérimentateurs montre en effet que cette liberté est une condition essentielle de l'expérimentation en Seconde. De plus, il semble que cette liberté soit nécessaire pour toute initiation à la Chimie.

Le programme 1973-1974 rassemble plus systématiquement les notions et concepts à assimiler afin de dégager plus clairement le noyau de l'enseignement et de faciliter la liaison avec les commentaires. La concision du programme écarte toute idée de progression imposée ou même suggérée, particulièrement sur la première partie (structures et réactions chimiques). De même, l'évaluation de l'horaire attribué aux différentes parties n'est donnée que pour indiquer leur importance relative, afin d'éviter les développements excessifs.

Le projet 1973-1974 comporte d'autres modifications qu'il est nécessaire de souligner :

1. Un allègement important en ce qui concerne l'étude de la matière moléculaire condensée qui ne fera pas l'objet de développement systématique comme dans la progression proposée pour 1972-1973.

2. La suppression de la liste des connaissances à mémoriser. Ce problème sera repris à la lumière des expérimentations ainsi que celui de l'emploi d'un aide-mémoire.

3. La part importante réservée aux thèmes libres : environ un quart de l'horaire, dont un peu moins de la moitié pour l'application des 10 %. La Commission estime

nécessaire de faire des suggestions, non seulement aux professeurs des classes expérimentales de Seconde et de Première, mais également à tous les professeurs, en ce qui concerne les 10 %.

Pour les classes expérimentales de Première et de Seconde, en plus de la décision ministérielle des 10 %, 10 à 15 % de l'horaire sont réservés à des thèmes libres. Une liste de thèmes est proposée pour la Première scientifique (texte de mars 1973). Des thèmes analogues sont suggérés pour la Seconde :

des monographies (eau, acide sulfurique, ammoniac...), des études comparées (halogènes, métaux...) si le professeur, jugeant le programme noyau trop général, estime nécessaire de l'équilibrer par des études moins dispersées;

des thèmes de chimie générale sur les caractères des réactions chimiques (catalyse, réactions lentes, réactions vives...), sur les relations entre propriétés physiques et structures...;

des thèmes de chimie appliquée, prolongés éventuellement par une activité interdisciplinaire dans le cadre des 10 % (industries locales, engrais, minéralogie, pollution...).

La Commission conseille d'éviter de consacrer l'horaire des thèmes libres à des développements anticipant sur les études ultérieures (étude systématique de l'oxydo-réduction, des équilibres chimiques...). Les seules indications sur l'oxydation et la réduction seront limitées aux réactions de combustion dans l'oxygène, d'oxydations lentes et aux réductions d'oxydes.

De même, les activités de soutien ne doivent pas constituer un alourdissement du programme, mais être limitées, s'il le faut, aux notions les plus essentielles.

En ce qui concerne les 10 %, une partie pourrait consister en un travail indépendant par groupe restreint débouchant sur une exploitation collective interdisciplinaire : étude de textes français ou étrangers suivie de la réalisation d'expériences en T.P.; préparation de visites d'usines; initiation aux techniques de laboratoire en vue d'une assistance ultérieure au professeur pendant les T.P.; initiation à la minéralogie préparatoire à une excursion avec le géologue; mesure des pH des sols; étude préliminaire sur le problème de la pollution suivie d'une enquête locale; le problème de l'eau potable; le problème des eaux industrielles...

Un autre aspect des 10 %, également interdisciplinaire, peut être envisagé dans le domaine du travail collectif : ainsi, avec le mathématicien, l'emploi de la règle à calcul pour l'exploitation de la définition du pH; également une approche de la notion de précision par l'exploitation des résultats d'une mesure du Faraday...

La part de l'horaire réservée aux thèmes libres, y compris les 10 %, constitue un élément essentiel de la liberté du choix de la progression. Les thèmes libres ne sont pas nécessairement reportés en fin d'année scolaire mais peuvent s'intégrer dans la progression dès la rentrée scolaire. Ainsi, est-il possible d'envisager une progression axée sur le thème de l'eau. D'autres peuvent être choisies : l'une, assez traditionnelle, en partant de l'air, de l'eau et de l'oxygène; une autre s'inspirant de celle proposée en 1972-1973 (l'état gazeux moléculaire...); la chimie ionique peut être développée assez tôt, en liaison avec les notions d'électricité; une attaque par la structure des atomes est également possible...

Quelle que soit la progression choisie, il reste que la chimie est une science expérimentale et doit être enseignée en tant que telle.

1^{re} partie : Structures et réactions chimiques

la. Le professeur s'efforcera de donner à cette partie du cours un caractère aussi concret que possible. La structure électronique des éléments et leur classification périodique ne se borneront pas à un énoncé de règles plus ou moins complètes sur les couches (voire les sous-couches), mais seront l'occasion de montrer que le cortège électronique externe conditionne pour l'essentiel les propriétés chimiques et physiques. Afin d'éviter des développements excessifs, la Commission souhaite que l'on n'entre pas dans les détails de questions trop délicates. Ainsi, en ce qui concerne les liaisons covalentes, on indiquera leurs caractéristiques géométriques (distances, angles des liaisons) dans le cas de quelques molécules, par exemple : H_2 , Cl_2 , HCl , H_2O , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , etc... On se bornera à expliquer la liaison par une mise en commun d'électrons réalisant une accumulation de charges négatives dans l'espace internucléaire.

Il semble que le concept de mélanges et de corps purs sera plus aisément compris des élèves s'il est exposé dans un premier stade à l'occasion des espèces chimiques moléculaires.

Les changements d'état d'un corps pur permettront une introduction de la notion de température liée à l'agitation thermique — notion qui est vue aussi à propos de la loi des gaz parfaits.

Sans qu'il soit question de faire des exposés systématiques sur la séparation des espèces chimiques présentes dans un mélange, on ne négligera pas de souligner l'intérêt des changements d'état pour la séparation des corps purs.

lb. La mole sera présentée comme une véritable unité de quantité de matière et il faudra habituer les élèves à raisonner en nombre de moles et non en unité de masse. A ce propos, la Commission signale la résolution adoptée en 1971 par la 14^e Conférence Générale des Poids et Mesures (C.G.P.M.) :

La 14^e C.G.P.M., considérant les avis de l'Union Internationale de Physique Pure et Appliquée, l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée et de l'Organisation Internationale de Normalisation concernant le besoin de définir une unité de quantité de matière, décide

1. La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12; son symbole est mol.

2. Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être spécifiées et peuvent être des atomes, des molécules, des ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules.

3. La mole est une unité de base du Système International d'Unités.

Le professeur devra s'efforcer de présenter des exemples de réactions aussi variés que possible et en nombre suffisant, non pas dans l'intention d'accumuler des connaissances à mémoriser par les élèves, mais pour étayer, sur des bases descriptives suffisamment développées, les notions concernant la réaction chimique traitées dans le programme. Il pourra d'ailleurs consacrer à cette présentation une partie du temps réservé aux thèmes libres. Les exemples présentés devront donner lieu à expérimenter; à propos de ces expériences, on insistera sur les conditions extérieures de température, pression..., ainsi que sur les manifestations énergétiques qui accompagnent les réactions. On pourra aussi signaler la notion de vitesse de réaction, sans pouvoir y insister. Une expérience

facile à réaliser et à observer pourra être faite (par exemple, la précipitation du soufre en milieu acide, à partir d'une solution de thiosulfate de sodium utilisée à diverses concentrations).

L'influence favorable de la température sur la vitesse des réactions sera également mentionnée, ainsi que celle des catalyseurs et de la lumière.

Pour guider le professeur dans son choix, les exemples suivants sont proposés :

1. Réactions ne faisant intervenir que des gaz : synthèse du chlorure d'hydrogène, combustions des hydrocarbures.
2. Réactions faisant intervenir au moins un gaz : synthèse de l'eau, combustions du soufre et du carbone (on signalera l'existence des di et trioxydes de soufre, des mono et dioxydes de carbone), réaction du soufre et de l'hydrogène, combustion d'un métal dans l'oxygène, réaction de l'hydrogène sur l'oxyde de cuivre (II), addition de chlore sur l'éthylène.
3. Réactions ne faisant intervenir aucun gaz : réaction du zinc ou du fer avec le soufre, aluminothermie.

A propos de réactions entre gaz, on montrera l'intérêt du volume molaire et son utilisation dans les raisonnements quantitatifs. On signalera la loi d'Avogadro et on définira la densité relative des gaz.

A propos de la réaction chimique, on fera remarquer la conservation de la nature des éléments.

A propos des équations chimiques utilisées pour représenter les réactions, on insistera sur les points suivants :

1. Les équations traduisent des bilans qui concernent les moles. Il faudra signaler l'importance de la notion de rendement d'une réaction.

2. Les équations-bilan ainsi écrites ne prétendent pas traduire des mécanismes réels; le mécanisme d'une réaction chimique est, le plus souvent, très complexe.

A ce propos, une mise en garde est à faire en ce qui concerne l'utilisation abusive des modèles moléculaires pour « visualiser » une réaction chimique : il ne faut pas donner l'idée *fausse* de pseudo-mécanismes.

lc. Notions de physique contenues dans le programme de chimie.

L'étude de la chimie impose que soient abordées à plusieurs reprises des notions de physique. Ces notions seront approfondies plus tard : température, pression, loi des gaz parfaits et énergie en classe de Première.

Lors de l'étude de ces questions, il faudra tenir compte des acquisitions antérieures : acquisitions « scolaires » dans le premier cycle (technologie, sciences naturelles et biologiques...) et acquisitions plus ou moins spontanées dues à l'environnement : le professeur ne doit pas s'interdire de prononcer les mots que l'élève entendra ou prononcera dans la vie courante; il se contentera pour cela des définitions usuelles qui se préciseront peu à peu. C'est en particulier le cas de la température, de la pression et de l'énergie.

Dans un premier stade tout au moins, les unités seront les plus banales et les plus simples :

1. Pour la température, ce sera d'abord le *degré Celsius*; par la suite, la compressibilité des gaz permettra de dégager une première notion de *température absolue*. La définition provisoire sera déduite de la relation des gaz parfaits : $PV = nRT$. Il sera bon, dès lors, d'évaluer la température en *kelvin*.

2. On évaluera une pression de hauteur du liquide qui se trouve dans le manomètre; on utilisera le *centimètre de mercure*. Dans le cas où on dispose d'un manomètre gradué en *bar* ou en *pascal*, on pourra parler de ces unités mais on ne cherchera pas à en donner une définition rigoureuse.

3. Pour l'énergie, le problème est plus simple car il n'est guère besoin de valeur numérique : on pourra se contenter de noter la variation de température provoquée par la réaction chimique considérée. On signalera que cet effet thermique, donc énergétique, est une caractéristique des réactions chimiques; on n'oubliera pas d'en parler dans les cas importants (dissolutions), même lorsque par le jeu de compensations cet effet est sensiblement nul, par exemple pour la dissolution du chlorure de sodium.

4. La constante R des gaz parfaits peut être donnée uniquement avec les unités usuelles sous la forme $PV/T = P_0V_0/T_0$.

D'une façon plus générale, il est souhaitable de ne pas trop décourager les élèves par un travail rébarbatif et stérile. On évitera de faire apprendre « par cœur » des relations numériques entre les unités les plus diverses. L'utilisation d'un aide-mémoire réalisé par les élèves est conseillée. Cet aide-mémoire peut contenir des renseignements divers (températures de changement d'état, formules chimiques...); il pourrait être utilisé par l'élève lors d'un contrôle de connaissances.

On peut éviter une étude systématique des changements d'état.

Lors de l'étude de la compressibilité et de la dilatation des gaz, l'horaire proposé est de 8 heures (soit 4 semaines). Il peut paraître souhaitable que l'on n'abandonne pas complètement la chimie proprement dite pendant un mois :

Le professeur pourra alors mener de front l'étude de la réaction chimique, ou des solutions ioniques, et l'étude des gaz.

Il peut aussi fractionner cette étude et l'insérer dans une progression. Par exemple, on peut aborder la loi de Boyle-Mariotte pour étayer la structure moléculaire d'un gaz (Ia) et la température lors du volume molaire et du bilan volumique d'une réaction chimique (Ib).

La loi de Boyle-Mariotte peut être établie simplement sans s'y attarder : quelques expériences simples (pompe à bicyclette, seringue...) et mesures simples (volumes : V, 2V, 3V; pressions P, P/2, P/3) permettent de montrer que la pression d'un gaz et son volume sont deux grandeurs inversement proportionnelles.

Il n'est pas souhaitable d'utiliser les appareils traditionnels qui nécessitent une manipulation délicate et dont les mesures se font par différence avec la pression atmosphérique. Pour ces questions là, tout calcul d'incertitude est banni !

On montrera par l'expérience que la loi de variation du produit PV avec la température est indépendante de la nature du gaz (oxygène, azote, hydrogène, dioxyde de carbone...). Une vérification expérimentale à pression constante est facile à réaliser.

On pourra dès lors généraliser à un mélange de gaz et poser : $PV = \sum n_i RT$.

On remarquera d'ailleurs que ceci est supposé implicitement lorsque l'on étudie la compressibilité des gaz avec l'air.

Éventuellement, toutes ces notions de physique peuvent être développées si le professeur le juge utile, à l'occasion de la troisième partie (thèmes libres).

2^e partie : Solutions ioniques

Écriture des composés chimiques

La Commission souhaite que soit unifiée l'écriture des composés chimiques dans leurs divers états.

1. Composés chimiques à l'état solide.

La structure des composés chimiques est rarement ionique parfaitement. Pour éviter tout risque d'erreur, la formule ne doit pas prétendre représenter une structure. On écrira donc une formule stœchiométrique, que le composé soit ionique cristallisé, moléculaire cristallisé ou qu'il ait une structure intermédiaire. Exemples : NaCl, CuO, Fe, S.

2. Composés ioniques à l'état dispersé.

Lorsque la solution ou plus généralement le liquide, renferme des ions dispersés, on écrira les différents ions comme des individus chimiques distincts et mélangés. Exemple : une solution aqueuse de chlorure de sodium sera représentée par la formule $Na^+ + Cl^-$; il en est de même pour le chlorure de sodium fondu. Une écriture du type Na^+Cl^- ne doit pas être utilisée. Lorsqu'un ion est hydraté, on peut signaler cette hydratation par l'écriture; on peut aussi ne pas la signaler, par souci de simplification si ce n'est pas nécessaire. Exemple : Cu_{aq}^{2+} ou Cu^{2+} .

Le libellé du programme ne constitue pas une progression souhaitée par la Commission, mais l'énoncé des notions dont l'acquisition ou la compréhension est indispensable.

Ila. En relation avec le cours d'électricité, il est bon d'illustrer la nature du courant électrique dans une solution et la structure de cette solution, par des expériences de migration d'ions (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, Cu^{2+} ...). On pourra dès l'abord présenter d'autres solutions ioniques, sans se limiter au cas du chlorure de sodium.

Avant celles du chlorure de sodium, l'électrolyse de l'eau a peut-être été faite mais on ne s'est attaché qu'au bilan et toute interprétation a été exclue. Les électrolyses du chlorure de sodium seront l'occasion d'écrire le bilan électronique à chaque électrode. Même si on ne peut la réaliser expérimentalement, il faut commencer par la plus simple : chlorure de sodium fondu.

D'autres électrolyses pourront être faites et le bilan électronique écrit. Cependant, il faudra faire preuve de prudence : l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium met en évidence l'intervention du solvant dans ces réactions. Ceci peut se produire aussi dans d'autres cas présumés simples : ainsi, l'électrolyse de l'acide chlorhydrique libre à l'anode du chlore et de l'oxygène dans des proportions qui dépendent des conditions expérimentales. Pourtant, on aurait pu penser que la réaction anodique serait la même que pour la solution de chlorure de sodium (même anion et même solvant).

On insistera sur l'effet thermique associé aux dissolutions. Cet effet est la traduction macroscopique d'une réaction chimique (certains diront une réaction physique, mais où est la limite ?) Cet effet résulte de plusieurs échanges d'énergie (énergie réticulaire du cristal, solvation plus ou moins bien définie des ions dispersés). Le bilan peut être de signe différent. On peut l'illustrer à l'aide des solutions de $Na_2S_2O_3$ (refroidissement), NaOH (échauffement), NaCl (bilan à peu près nul).

Ceci doit permettre de bien mettre en évidence la profonde différence entre un ion dans le corps pur cristallisé et le « même ion » dans la solution aqueuse.

Le rôle du solvant, et plus généralement de toute espèce chimique susceptible de réagir avec un ion est mis simplement en évidence par la couleur de l'ion dans certains cas remarquables. A cet égard le cas du cuivre est particulièrement significatif puisque la

couleur de l'ion Cu^{2+} dans la solution aqueuse n'est pas la même que dans le cristal anhydre, mais elle dépend aussi des autres ions ou molécules présents (comparer les couleurs de solutions de sulfate de cuivre auxquelles on ajoute respectivement HNO_3 , HCl plus ou moins concentré, H_2SO_4 concentré, NH_3).

IIb. Les tests d'identification d'un ion comportent en particulier : la couleur, la saveur, la précipitation, la redissolution du précipité...

De nombreux exemples peuvent être choisis. On peut d'ailleurs envisager de traiter la partie IIb après la partie IIc afin de disposer d'autres exemples. On peut aussi illustrer ces questions par l'étude de monographies (H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 ...) faisant partie des thèmes libres.

On peut envisager des séances d'analyse qualitative.

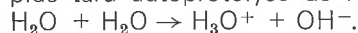
Pour les solutions étudiées, relativement diluées, le pH est défini par la relation $(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}}$.

Il est déterminé par un pHmètre ou un papier indicateur de pH. On ne cherche pas à élucider le principe de fonctionnement de ces appareils. On peut cependant faire remarquer que l'indication du pHmètre est lue sur un voltmètre.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, on vérifiera que pour les solutions de concentrations respectives 10^{-2} , 10^{-3} et peut-être 10^{-4} mole par litre, les pH sont 2, 3 et 4, la solution étant totalement ionisée. Pour la solution de concentration 0,1 mole par litre, l'indication du pHmètre est supérieure à 1. On en profitera pour attirer l'attention sur le caractère limite de certaines lois qui cessent d'être vérifiées lorsque la matière est suffisamment condensée pour que des interactions se manifestent entre les constituants dispersés. On rapprochera le comportement d'une solution relativement concentrée de celui des gaz réels.

On admettra la validité des indications données par le pHmètre ou le papier indicateur, pour toute solution aqueuse. En particulier, on constate que pour des solutions de soude (ou d'autres corps) le pHmètre donne des indications non prévues. Il faut donc admettre la présence d'ions H_3O^+ dans ces solutions. Dans le cas d'une eau à peu près pure et à 25°C , $\text{pH} = 7$.

Ceci est interprété par la réaction qu'on appellera plus tard autoprotolyse de l'eau :



On peut en déduire que pour l'eau pure, à la température ordinaire $(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7}$ mole par litre.

La notion d'équilibre chimique dans le cas de l'équilibre ionique de l'eau est précisée en classe de Première. Le professeur se bornera à souligner que la réaction d'autoprotolyse de l'eau est l'inverse de celle observée lorsque l'on met en présence les solutions de soude et d'acide chlorhydrique, mais que cette dernière est pratiquement complète.

Afin de préparer l'étude des acides et des bases suivant l'optique de Brønsted, on se gardera de présenter les ions H_3O^+ et OH^- sous une forme symétrique.

On ne parlera pas de sel, sauf dans le cas usuel de sel de cuisine.

Le dosage n'est pas obligatoire, surtout pour des élèves d'une classe de Seconde commune qui ne poursuivront peut-être pas des études scientifiques. On peut envisager la réaction acide-base avec d'autres acides forts ou d'autres bases fortes. On n'oubliera pas de mettre en évidence l'effet énergétique.

Programme des classes de première scientifique

1^{re} partie (10 heures) : Enchaînements atomiques dans les molécules organiques

- Chaîne carbonée des alcanes ; ramifications ; cycles. Exemples.
- La double liaison entre atomes de carbone ; notion d'insaturation. Réalisation d'une réaction de polymérisation.
- Notion de cycle aromatique. Nitration du benzène ; addition de chlore.
- Chaîne carbonée comportant des atomes d'azote ou d'oxygène ; réactions de condensation (formation d'esters, d'amides) et de polycondensation (polyesters, polyamides).

2^e partie (15 heures) : Les réactions d'oxydo-réduction

A. L'oxydo-réduction en solution aqueuse (9 heures).

- Notion de couple oxydo-réducteur :
 - Couples formés par un métal et ses ions en solution. Idée de la classification électrochimique des métaux fondée sur les deux critères suivants : réduction d'un ion métallique M^{n+} par un métal M' plus réducteur ; force électromotrice des piles formées en associant M/M^{n+} et $\text{M}'/\text{M}'^{n'+}$.
 - Action des acides sur les métaux : place de l'hydrogène dans la classification électrochimique des métaux.
- Introduction expérimentale de quelques réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse.
- L'électrolyse en solution aqueuse.

B. Généralisation de l'oxydo-réduction (4 heures).

- Oxydo-réduction par voie sèche.
- Degré d'oxydation d'un élément. Exemple du soufre ou de l'azote.

C. Modification d'un groupement fonctionnel (2 heures).

Oxydation de l'éthanol en éthanal et en acide éthanoïque (oxydation en solution et oxydation catalytique en phase vapeur).

3^e partie (15 heures) : Acides et bases en solution aqueuse

A. Acides forts et bases fortes (10 heures).

- Variation du pH et de la conductivité avec la concentration.
- Étude expérimentale de l'invariant ionique de l'eau.
- Variation du pH et de la conductivité au cours du mélange progressif de solutions de même concentration.

B. Acides faibles et bases faibles (5 heures).

Caractère acide de NH_4^+ et caractère basique de NH_3 ;
Caractère acide de CH_3COOH et caractère basique de CH_3COO^- ;
Acides et bases conjugués. Effet tampon.

4^e partie : Thèmes à option

Le Professeur tentera de présenter dans le temps dont il disposera de quelques thèmes choisis par exemple parmi ceux proposés dans la liste suivante.

Il pourra choisir d'autres thèmes en fonction des conditions locales (visites d'usine, etc...).

Chimie du pétrole : distillation, craquage, reformage...
Chimie des matières plastiques et des macromolécules.
Chimie de la matière vivante ; biochimie (en liaison avec le professeur de sciences biologiques).
Métallurgie : sidérurgie, industrie de l'aluminium...
Protection des métaux contre la corrosion.
La chimie du soufre (passage à l'acide sulfurique).
La chimie de l'azote (ammoniac et acide nitrique).
L'eau.
Problèmes posés par la pollution et la protection de l'environnement.
Problèmes posés par l'épuisement des matières premières.

Commentaires

1^{re} partie : Enchaînements atomiques dans les molécules organiques

Cette première partie a pour but de préciser dès le début de l'année scolaire les notions relatives aux structures moléculaires. En particulier, elle doit permettre à l'élève de bien comprendre l'existence de macromolécules biologiques. Le professeur de chimie doit donner aux élèves les moyens de tirer le meilleur profit du cours de sciences biologiques, mais ne doit pas faire ce cours. Il s'agit donc d'apporter les premiers éléments d'un cours de biochimie, de présenter les chaînes carbonées comportant ou non des atomes d'oxygène ou d'azote. On signalera l'existence de groupements fonctionnels grâce auxquels des molécules organiques peuvent conduire à des macromolécules (liaisons multiples, groupements alcool, amine, acide, ester et amide). Cependant, on n'entreprendra pas une étude détaillée des différents groupements fonctionnels. On pourra signaler aussi, sans s'y étendre, des enchaînements atomiques analogues en chimie minérale tels que ceux du graphite, du diamant, des silicates (Si-O-Si).

Afin d'éviter des débordements qui pourraient être importants, la commission a évalué et indiqué l'horaire approximatif que l'on peut attribuer à chaque partie du programme. Elle souhaite que les questions trop délicates ne soient pas abordées. Ainsi, en ce qui concerne les liaisons covalentes, on indiquera les caractères géométriques des liaisons : distances entre les noyaux et directions. Les indications sur la structure électronique des liaisons seront très sommaires ; on se bornera à la décrire par une mise en commun de doublets d'électrons, sans faire intervenir la distinction entre liaison sigma et liaison pi. Toute allusion aux orbitales atomiques ou moléculaires est à exclure.

a. Chaîne carbonée des alcanes (2 heures).

On montrera l'existence de chaînes linéaires, ramifiées, cycliques. A l'aide de modèles, on illustrera les propriétés de ces molécules : orientation « tétraédrique » des liaisons de l'atome de carbone, libre rotation.

On signalera l'existence d'isomères, mais on se limitera à des notions très sommaires. On ne parlera pas de l'isomérisation optique. On indiquera l'importance des ramifications (pouvoir anti-détonant des carburants, augmentation de la volatilité par rapport à l'alcane normal). Enfin, on signalera les possibilités de modification des chaînes carbonées par les opérations de craquage et de reformage. Toutefois, cette question ne saurait être détaillée que dans le cadre de la dernière

partie. On pourra alors réaliser en classe un craquage de paraffine en présence de paille de fer (vers 500 °C ; la présence d'alcènes dans les produits de craquage peut être mise en évidence par décoloration d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone).

b. La double liaison ; insaturation (2 heures).

On montrera qu'il existe, entre les atomes de carbone, des liaisons comportant plus de deux électrons. On ne fera pas une étude détaillée des composés insaturés, mais on montrera la principale caractéristique des doubles liaisons : les réactions d'addition. Pour cela, il est possible de comparer les réactions du chlore avec le méthane, le propane, le butane et l'éthylène ; en phase liquide, pure ou en solution, on peut comparer les réactions du brome avec le cyclohexane, l'essence ordinaire, et un alcène liquide (cyclohexène, amylène...).

Parmi les propriétés des doubles liaisons, il faut citer la longueur de la liaison C = C et la comparer à celle de la liaison C — C. On parlera de la rigidité de la double liaison (absence de libre rotation) et de la structure plane de la molécule d'éthylène.

L'horaire global est de 2 heures seulement, et il est peu raisonnable de consacrer une part trop grande aux notions, certes importantes, de stéréochimie. De même, toute interprétation de la réactivité de la double liaison par la description électronique des orbitales *sigma* et *pi* est exclue.

On signalera l'existence d'alcynes, mais on ne les étudiera pas. La commission se préoccupe de la réalisation, dans les conditions normales d'une séance de T.P. ou d'une classe, d'une réaction de polymérisation. Elle envisage la polymérisation du styrène, mais les modalités pratiques sont à mettre au point.

c. Notion de cycle aromatique (2 heures).

Il s'agit bien de la notion de cycle aromatique et non de l'étude exhaustive du benzène.

On ne parlera pas de la possibilité d'une formule du type « de Kekulé », mais on présentera, dès l'abord, le cycle benzénique par ses propriétés géométriques déduites d'une étude physique : structure plane, angle des liaisons, longueur des liaisons (hexagone régulier). On en déduira l'identité des six liaisons C — C et, par suite, qu'en moyenne, les six électrons supplémentaires participent de façon équivalente à ces six liaisons C — C. Pour montrer le caractère particulier du noyau benzénique, on se contentera de deux réactions : une addition et une substitution. Nous proposerons deux réactions faciles à réaliser en T.P. : nitration et addition de chlore. On peut réaliser les mêmes réactions avec le toluène. On insistera sur la stabilité chimique et thermique du noyau aromatique qui résiste à un oxydant aussi énergique que l'acide nitrique fumant et on l'interprétera par la délocalisation des six électrons.

d. Réactions de condensation et de polycondensation (4 heures).

Pour ces réactions, il faut introduire quelques fonctions de la chimie organique. Si l'on ne veut pas décourager un élève dont les notions de chimie organique sont à peine naissantes, il semble raisonnable de ne parler ici que des fonctions indispensables. Dans toute cette partie, l'usage des modèles est fortement recommandé.

On montrera d'abord une réaction de condensation entre deux molécules donnant naissance soit à un ester, soit à un amide.

On fabriquera un ester. Les préparations sont faciles et nombreuses. Par exemple : acide éthanoïque et éthanol ou alcool amylique (distillation de l'ester); acide éthanoïque et isopropanol (l'ester surnage lorsqu'on verse le mélange dans l'eau); acide méthanoïque et cyclohexanol (mise en évidence de l'ester par demixtion).

L'étude de la réaction d'estérification et, *a fortiori*, celle de l'hydrolyse, est exclue. On se bornera à signaler le rôle de l'acide sulfurique concentré pour l'obtention d'un ester.

Pour la formation d'un amide, il est plus commode de faire réagir le chlorure d'acide (ou l'anhydride) avec une amine; le chlorure d'hydrogène s'élimine plus facilement si la réaction a lieu en présence de carbonate ou d'hydrogénocarbonate de sodium.

Suivant l'orientation des élèves, par exemple dans le cas d'une option biologie, il n'est pas exclu que cette étude soit beaucoup plus développée dans le cadre de la dernière partie du programme.

Dans une deuxième étape, on montrera comment plusieurs réactions de condensation peuvent conduire à une macromolécule lorsque les molécules réagissantes possèdent deux groupements fonctionnels : diacide et dialcool (exemple : acide paraphtalique et éthane diol 1-2 (ou glycol ordinaire) conduisant à un polyester, le tergal), diacide et diamine (acide adipique et hexaméthylène diamine conduisant à un polyamide, le nylon). On indiquera que le même résultat peut être obtenu à partir d'un acide alcool ou d'un acide aminé.

On attirera spécialement l'attention sur le cas des acides aminés; à ce propos, il faudra signaler que la liaison d'un polyamide — CO — NH — joue un rôle très important en biologie sous le nom de liaison peptidique. La « réaction du biuret » peut être une mise en évidence de la formation d'une liaison peptidique.

La réalisation, en classe, de réactions de polycondensation ne pose pas de gros problèmes : bakélite (phénol-formol), résine urée-formol, nylon 6-6 ou nylon 6-8.

La commission étudie la réalisation pratique, en classe, de réactions de polyestérification.

2^e partie : Les réactions d'oxydo-réduction (15 heures)

A. L'oxydo-réduction en solution aqueuse (9 heures).

A.1.a. La notion de couple oxydo-réducteur sera introduite à propos d'ions métalliques monoatomiques en solution aqueuse, le phénomène d'oxydation étant défini comme une perte d'électrons.

On soulignera que l'écriture des ions sous la forme Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , etc... ne doit pas faire oublier qu'il s'agit en réalité d'ions solvatés et que la solvatation joue un rôle essentiel.

A.1.b. L'étude de l'électrode (demi-pile) à hydrogène n'est pas au programme pas plus que les électrodes (demi-piles) à gaz (par exemple Cl_2/Cl^-).

A.2. On se bornera à deux ou trois exemples se prêtant bien à l'étude expérimentale : permanganate, dichromate, eau de chlore, iode, nitrate d'argent ammoniacal...

On soulignera que l'écriture d'une demi-réaction redox ne correspond pas à un mécanisme de réaction mais traduit le bilan d'une oxydation anodique ou d'une réduction cathodique.

On soulignera également que l'association de deux demi-équations redox donne le bilan d'une réaction

d'oxydo-réduction et ne prétend pas en donner le mécanisme.

On réalisera en T.P. un dosage redox. Les concentrations des espèces mises en jeu seront précisées le plus clairement possible. Dans le cas où l'on utilise la notion de normalité on la définira par le nombre de moles d'électrons susceptibles d'être captés ou cédés *dans la réaction* considérée par un litre de solution.

A.3. A partir de l'étude expérimentale de quelques électrolyses et après mise en évidence des produits formés on écrira les bilans des oxydations anodiques et des réductions cathodiques.

B. Généralisation de l'oxydo-réduction (4 heures).

En partant de réactions par voie sèche telles que la synthèse du chlorure de sodium et la combustion du magnésium, où des transferts d'électrons sont aisément mis en évidence, on étendra cette notion de transfert d'électrons aux réactions comportant une fixation d'oxygène sur un corps simple non métallique comme dans le cas de la synthèse de l'eau ou celle du dioxyde de carbone au moyen de la convention des degrés d'oxydation : dans une molécule ou un ion polyatomique, on imagine un assemblage d'ions monoatomiques fictifs en prenant l'hypothèse la plus vraisemblable, compte tenu du caractère + ou — électronégatif (positif) des éléments. A ce niveau, cette convention revient en général à retenir pour l'hydrogène le degré + 1 et pour l'oxygène le degré — 2, d'où découlent les méthodes de calcul des degrés d'autres éléments.

Pas plus dans le cas de l'oxydo-réduction qu'à propos des autres chapitres des programmes, la détermination des coefficients stœchiométriques des réactions ne devra être considérée comme un exercice essentiel ni même indispensable dans l'étude des réactions.

3^e partie : Acides et bases en solution aqueuse (15 heures)

Dans tout ce qui suit on appelle concentration d'une solution en une espèce chimique, la quantité de matière de cette espèce chimique par unité de volume (appelée aussi molarité); on l'évaluera essentiellement en mole par litre. En abrégé, on la représente par la formule de l'espèce chimique considérée entre crochets, par exemple $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Cette étude fait suite aux premières notions introduites en classe de seconde. Elle doit être poursuivie et complétée en classe Terminale. Les Professeurs devront tenir compte de cette progressivité et ne chercheront pas à introduire prématurément dans leur enseignement des notions importantes qui ne reposeraient pas sur des fondements suffisamment solides.

Notions acquises en classe de Seconde.

Ces notions sont essentiellement limitées aux acides et bases forts. La sous-commission croit utile de préciser par quelques commentaires comment elle envisage l'acquisition de ces notions en classe de Seconde.

1. Le pH d'une solution aqueuse est déterminé à l'aide d'un pHmètre ou d'un papier indicateur de pH. On ne cherche pas à élucider le principe de fonctionnement de ces appareils. On peut cependant faire remarquer que l'indication du pHmètre est lue sur un voltmètre.

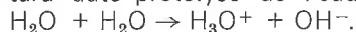
2. Une échelle de pH a été établie à partir de solutions acides fortes de concentrations respectives 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} mole.l⁻¹ et peut être 10^{-4} . Pour ces solutions les valeurs du pH sont : 1, 2, 3 et 4. Le pH est donc relié

à la concentration (en mole.litre⁻¹) par la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

3. On admettra la validité de l'indication du pHmètre pour toute solution aqueuse. Il en résulte que la détermination du pH d'une solution aqueuse et la concordance des valeurs indiquées par le pHmètre et le papier indicateur doivent être considérées comme la preuve de l'existence d'ions H_3O^+ dans toute solution aqueuse.

4. On constate que dans l'eau pure et à 25 °C, $\text{pH} = 7$. Ceci est interprété par la réaction qu'on appellera plus tard auto-protolyse de l'eau :

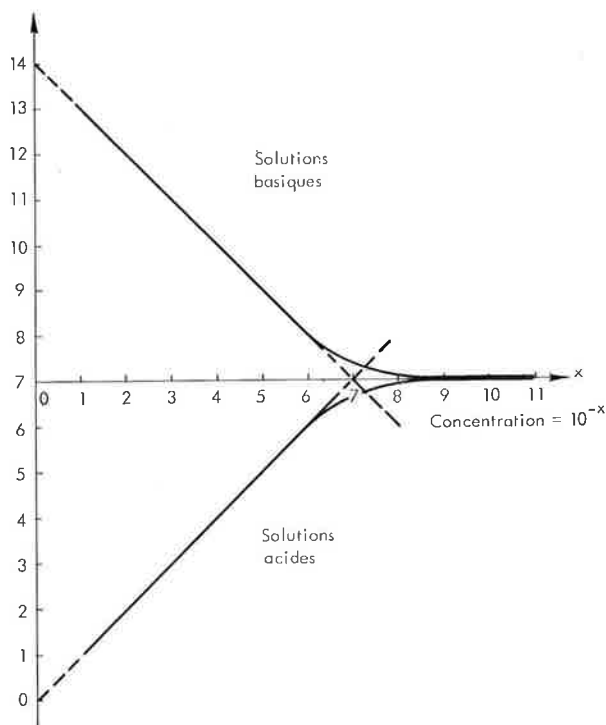


On peut en déduire pour l'eau pure à la température ordinaire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mole.l}^{-1}.$$

A. Acides forts et bases fortes.

1. On reprendra l'étude expérimentale de la variation du pH d'une solution d'acide chlorhydrique en fonction de la concentration. A cette occasion, on montrera que la relation de la définition du pH $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ne s'identifie vraiment avec la relation : concentration en acide dissous = $10^{-\text{pH}}$ que si les concentrations ne sont pas trop faibles. En particulier, si la dilution augmente la solution tend vers l'eau pure ; le pH tend vers 7.



On pourra représenter cette variation par une courbe. Pour cela, on choisira des coordonnées logarithmiques. On exprimera donc la concentration de la solution acide sous la forme : concentration = 10^{-x} . On tracera ensuite la courbe $\text{pH} = f(x)$. On remarquera que cette courbe est bien représentée par des segments de droite raccordés à main levée par une ligne courbe dans une région peu étendue : lorsque x est inférieur à 5, on a trouvé expérimentalement $\text{pH} = x$; lorsque x est grand (solution très diluée), on a $\text{pH} = 7$; on constatera sur le diagramme que le domaine de raccordement se limite à une ou deux unités de pH.

2. Étude expérimentale de l'invariant ionique de l'eau.

a. A partir de l'eau pure d'une part, de solution de bases fortes d'autre part, on établira l'invariance du produit ionique de l'eau. On peut opérer de la façon suivante : on prépare des solutions de soude ou de potasse de concentration 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} et

10^{-4} mole par litre. S'agissant de bases fortes, ces concentrations sont aussi celles des ions OH^- si on fait l'hypothèse de travail du caractère négligeable de l'autoprotolyse de l'eau ; la concentration en ions H_3O^+ est connue par l'indication du pHmètre. On établira que : $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{OH}^- = 10^{-14}$. On postulera ensuite l'invariance du produit ionique, à température constante, dans toute solution aqueuse, quels que soient les individus chimiques présents et leurs concentrations.

b. Comme pour l'acide chlorhydrique, on précisera que si la solution de soude devient très diluée (concentration $< 10^{-5}$) la solution tend vers l'eau pure et le pH tend vers 7.

Comme pour le cas de l'acide chlorhydrique, on mettra la concentration (molarité) de soude sous la forme : concentration = 10^{-x} ; on pourra ensuite tracer la courbe $\text{pH} = f(x)$ sur le même graphe que la courbe relative à un acide fort.

c. Cette étude expérimentale amène donc à la réaction réversible : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

On devra bien attirer l'attention sur les ordres de grandeur des différentes concentrations, dans l'eau pure, dans une solution d'acide fort et dans une solution de base forte; ceci doit justifier que l'on considère au besoin comme totale la réaction précédente dans le sens de la formation d'eau (réaction d'un acide fort sur une base forte). Il s'agit du premier exemple d'équilibre chimique qui permette la découverte expérimentale d'une loi d'évolution et de son expression mathématique. On se gardera toutefois de généraliser : les notions d'évolution d'un équilibre chimique, de constante d'équilibre ou de produit de solubilité sont du domaine de la classe terminale dans laquelle une étude plus générale des équilibres est prévue.

3. Mélange progressif de solutions d'acide et de base de mêmes concentrations.

a. Le mot neutralisation a été évité. Si on l'utilise, on réservera son emploi pour indiquer que l'on a mélangé des quantités d'acide et de base suivant les proportions de l'équation de réaction c'est-à-dire en quantités équivalentes.

b. Étude de conductivités.

Pour étudier la conductivité, à défaut de conductimètre, il suffit de déterminer la variation d'intensité du courant traversant la solution à partir de deux électrodes inattaquables (charbon de pile sèche) en fonction du volume d'acide ou de base versé (suivant le cas). Cette variation traduit qualitativement la variation de conductivité si l'on tient compte que la f.c.e.m. du récepteur ainsi constitué ne varie pas beaucoup. D'une solution à l'autre, cette f.c.e.m. conserve le même ordre de grandeur, le volt, ce qui laisse toute liberté pour comparer les différentes solutions si l'on ne désire pas une grande précision. Cependant, le problème de la f.c.e.m. reste posé et il ne serait pas honnête que le professeur en masque l'existence.

On gagnera d'ailleurs à faire des mesures en courant alternatif de 50 Hz sous une tension d'alimentation de quelques volts.

c. L'évolution de la conductivité au cours d'une réaction acide-base doit être l'occasion de comparer les conductivités des solutions d'acide chlorhydrique, de soude et de chlorure de sodium. L'interprétation soulignera le rôle particulier du proton et sa grande mobilité.

d. On fera le dosage d'une solution acide forte par une solution basique forte; la fin de la réaction sera mise en évidence à la fois par variation de pH (indicateur coloré) et par variation de conductivité. Dans le cas où on utilise la notion de normalité, on la définira par le nombre de moles de protons susceptibles d'être cédés ou captés par litre de solution.

e. La thermochimie est prévue au programme de Terminale; toutefois, on devra attirer l'attention sur l'effet thermique associé à la réaction $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$; une mesure calorimétrique peut être envisagée en T.P.

B. Acides faibles et bases faibles.

Cette étude sera approfondie en terminale. Il ne paraît pas raisonnable d'y consacrer, dans cette classe, plus du tiers de l'ensemble, soit 5 heures.

a. L'étude expérimentale (mesure du pH pour une concentration donnée) montrera le caractère acide ou basique des solutions indiquées dans le programme : ammoniac, chlorure d'ammonium, acide acétique et acétate de sodium. Il est bon que les élèves préparent eux-mêmes les solutions à partir des corps purs et de l'eau pure.

b. On pourra comparer les conductivités des solutions.

c. On interprétera le pH et la conductivité de ces solutions par les réactions réversibles du type : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ pour la solution d'ammoniac ou $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ pour la solution de chlorure d'ammonium.

d. Contrairement au cas des acides et bases forts, on n'étudiera pas les variations de pH et de conductivité au cours du mélange progressif de solutions de mêmes concentrations. Ces questions, d'interprétation délicate, sont du domaine de la classe terminale. On ne fera pas de dosage.

On ne parlera pas de K_a , de K_b , de $\text{p}K_a$ ni de $\text{p}K_b$.

e. Les exemples proposés dans le programme permettent la définition des acides et bases conjugués ou couple acide-base (couples $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$; $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$; $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$). Le couple acide-base étant défini, il est bon de montrer des contre exemples : espèces chimiques indifférentes à tout transfert de proton (exemples : l'ion chlorure et l'ion sodium; le chlorure de sodium).

f. On mettra en évidence expérimentalement l'effet tampon. On n'en fera pas une étude détaillée, mais le professeur doit avoir présentes à l'esprit les remarques suivantes :

Il est bon de réserver l'appellation de mélange tampon à une solution contenant, en quantités à peu près équivalentes, un acide et sa base conjuguée. Il est alors simple d'illustrer ses deux propriétés fondamentales : pH indépendant des concentrations et faible variation de pH malgré l'addition de composés acides ou basiques.

On doit distinguer ces propriétés de celles d'une solution acide ou basique forte pour laquelle la variation de pH reste faible. Mais cette propriété ainsi que la valeur du pH dépendent de la concentration. Par ailleurs, les valeurs du pH sont telles que ces solutions ne présentent aucun intérêt sur le plan biologique. Enfin, on n'oubliera pas le rôle stabilisateur de pH que joue une solution d'un corps amphotère (exemple : solution d'hydrogénocarbonate de sodium).

Recherche Développement Appareils Produits nouveaux

Axiomat : un nouveau microscope développé par Carl Zeiss

Dans les laboratoires de Carl Zeiss à Oberkochen (Allemagne Fédérale), un nouveau système de microscopie a été mis au point pour les travaux les plus difficiles.

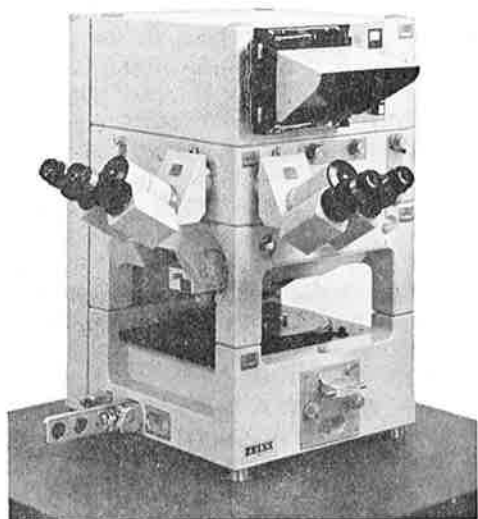
La conception rationnelle des nouveaux microscopes Axiomat permet d'éliminer toutes les instabilités de construction que l'on rencontrait jusqu'à présent. Un système adaptable de construction modulaire, stable et compact avec un axe optique central, une optique à effet zoom et une qualité d'image excellente caractérisent les nouveaux microscopes de recherche mis au point par le Dr. Kurt Michel, Chef du laboratoire pour microscopie, en collaboration avec son équipe. Le Dr. Michel n'est pas seulement connu en tant que constructeur de microscopes, mais également en tant qu'auteur de livres techniques sur les microscopes et en particulier sur la microphotographie. Pour la réalisation de l'Axiomat, la disposition fondamentale du microscope a été révisée pour la première fois depuis plus de 100 ans. Jusqu'à présent, l'optique du microscope était en général suspendue excentriquement à un statif en forme de grue. La microscopie quantitative moderne requiert toutefois des microscopes dont la netteté d'image ne varie absolument pas, reste indépendante du poids des objets et de l'influence de la chaleur thermique qu'émettent les lampes. La profondeur de champ ne comporte souvent que des fractions d'un millième de millimètre, c'est pourquoi ces exigences ne peuvent être satisfaites avec des microscopes ayant un

statif en forme de grue. Dans de nombreux domaines scientifiques, des microscopes spéciaux ne sont nécessaires qu'en nombre réduit, ce qui pose des difficultés, car les fabrications spéciales ont toujours été onéreuses.

Ce problème a été résolu avec le nouveau système du Zeiss Axiomat. Les fonctions les plus importantes du microscope ont été réparties sur quelques modules de base de forme orthoédrique. En superposant ces blocs fonctionnels très stables dans un ordre différent, et en les équipant des éléments optiques appropriés, on obtient à chaque fois un microscope compact, destiné à un domaine d'application spécial. La forme orthoédrique des modules, favorable au point de vue statique, offre des possibilités optimales de constructions complémentaires, également pour des dispositifs d'un certain poids. Une caractéristique importante du système Axiomat est la coïncidence de l'axe optique avec l'axe de symétrie des modules.

Le microscope est aussi isolé de la puissance thermique des lampes. Grâce à ces principes de construction, l'Axiomat se distingue par une haute stabilité mécanique et thermique. Ce n'est que grâce à ces caractéristiques que le nouvel équipement optique mis au point peut trouver son plein épanouissement. Les objectifs possèdent une capacité maximale de correction de toutes les aberrations, qui n'a jamais été atteinte jusqu'à présent et ont un trajet lumineux parallèle au plan focal image. Pour la mise au point, seul l'objectif est déplacé, soit électriquement, soit à la main, de sorte que le poids de l'objet n'influence, ni la position verticale de la platine, ni la netteté de l'image. Un sélecteur du trajet des rayons lumineux amène l'image au tube binoculaire, à la chambre

photographique ou au photomètre. Ce sélecteur comprend également deux plans d'image réelle intermédiaire permettant d'introduire les échelles de mesure et de les superposer à l'image.



Un système zoom permet de changer en continu le grossissement de l'image droite sans inversion latérale, avec des facteurs entre 0,8 et 3,2, tout en conservant une qualité de reproduction excellente. Grâce aux oculaires grand-angulaires pour porteurs de lunettes, on obtient un champ d'objet extraordinairement grand.

Un des blocs fonctionnels comporte une chambre petit et une chambre grand format, chacune équipée d'une commande automatique du temps de pose. Dans la deuxième version de ce bloc, un photomètre est incorporé à la place de la chambre grand format.

L'Axiomat pouvant être équipé d'une platine scanning permettant un examen rapide, par pas, des préparations, il peut également être transformé en Scanning Microscope Photomètre. L'installation peut également être complétée par une caméra de télévision en couleur ou en noir et blanc ou par le Zeiss Micro-Videomat pour l'analyse stéréométrique. Des monochromateurs ainsi que des équipements additionnels pour la microscopie en polarisation ou en fluorescence ont été également prévus. L'Axiomat peut être livré en tant que microscope droit ou inversé pour l'observation en lumière réfléchie ou transmise.

Le système universel de l'Axiomat permet, à partir d'un nombre réduit de modules de base, de composer un microscope compact et optimal pour un large champ d'application, allant de la métallographie à la technique des semi-conducteurs, jusqu'à la cytologie. Ce système a été conçu sur des bases rationnelles et a un très grand avenir, car l'utilisateur pourra adapter son Axiomat avec un minimum de dépenses

à toutes les exigences futures qui se présenteront à lui dans son domaine spécial.

Oertling complète sa nouvelle gamme détaillée de balances analytiques

Deux nouvelles balances semi-micro sont annoncées par Oertling : la R 51 et la R 52. Ces appareils complètent la présentation de la série de sept balances modèle « R » digitales et analytiques.

Avec leurs capacités de 80 g et leur sensibilité de 0,01 mg, les R 51 et R 52 offrent un tarage optique sur la gamme d'échelle de 0,1 g. Il est prévu sur la R 52 une facilité de tarage continu permettant à la fois la lecture du poids ainsi que celle de l'échelle de remise à zéro. Les prix sont de £ 302, 50 p et £ 335,50 p.

Toutes les balances Oertling sont réalisées avec des pièces interchangeables afin de faciliter les réparations éventuelles et les temps d'arrêt. La Société dirige un réseau très étendu comprenant plus de 70 spécialistes de l'entretien et réparations au Royaume-Uni; les clients peuvent toujours conclure un contrat d'entretien ayant trait à leurs équipements de pesage, quelle que soit la marque de ceux-ci. Le même réseau négociant-service existe dans presque tous les pays étrangers. Les Ets. L. Oertling, fabricants de la balance la plus précise au monde sont membres du Groupe Avery. Ces Ets. étudient et fabriquent une gamme très étendue de balances pouvant peser depuis 0,000 000 1 g jusqu'à 350 kg, répondant ainsi aux besoins de l'enseignement, de l'industrie et des recherches.

Pour toute documentation technique concernant la série « R » et autres produits connexes, prière de s'adresser à L. Oertling Limited, Cray Valley Works, St. Mary Cray, Orpington, Kent BR 5 2 HA, Angleterre, Téléphone : Orpington 25771.

Système de référence à thermocouple appliquant l'effet Peltier à des opérations de régulation de la température

Cet appareil compact et léger offre une stabilité de $\pm 0,01$ °C, sur 1 000 heures, pour travaux de laboratoire et applications industrielles. Des systèmes de référence à thermocouple travaillant à la température de la glace fondante et pesant entre 10 et 12,7 kg viennent d'être présentés par la société « Churchill Instruments Co. Ltd. »

Walmgate Road, Perivale, Middlesex. Ces appareils « Série J10 », qui peuvent recevoir jusqu'à 100 jonctions de thermocouple, mesurent seulement 38 cm de long sur 24 cm de large et 24 cm de haut et peuvent maintenir une température de 0 °C $\pm 0,1$ % sans variation supérieure à 0,01 °C en 1 000 heures de fonctionnement. La différence de température maximale entre jonctions est de 0,1 °C.

Conçus pour contrôler la température au cours de travaux de laboratoire ou d'opérations industrielles (chaudières, fourneaux, récipients), ces appareils ont été approuvés par le Central Electricity General Board (CEGB) pour la régulation de la température des chaudières et des cheminées des stations thermiques de cet organisme. Leur stabilité, leur compacité et leur légèreté résultent directement de l'application de la méthode de régulation de la température par l'effet Peltier.

Il existe trois types fondamentaux de systèmes de référence à thermocouple J10 : un appareil de laboratoire portatif (J10B); un modèle monté sur chassis pouvant être incorporé dans un équipement de régulation automatique de la température (J10A); et un appareil industriel à 10 canaux dans lequel les jonctions de thermocouple nécessaires sont déjà en place (J10C). Le plus léger est le J10A (10 kg). Le modèle industriel J10C (12,7 kg) est le plus lourd. Ils peuvent tous fonctionner dans une gamme de températures ambiantes de 0 à 30 °C; dans certains modèles industriels, la température ambiante maximale peut être portée à 40 °C. Leur consommation électrique est de 90 watts pour les appareils normaux et de 100 watts pour les modèles industriels. Avec ces appareils, on peut utiliser divers types de thermocouples, notamment des thermocouples cuivre/nickel, nickel-chrome/nickel-aluminium, nickel-chrome/cupronickel, fer/cupronickel et platine/rhodium. Tous ces types de thermocouples sont conformes aux spécifications internationales.

Pour plus amples informations, veuillez vous adresser à : Churchill instrument company limited, Walmgate Road, Perivale, Grennford, Middlesex, Angleterre. Téléphone : 01-998 3322 Télex : 263147.

Un purificateur de gaz rares modifié offre un fonctionnement plus simple et plus sûr

Le nouveau modèle du purificateur de gaz rares fabriqué par la BOC-Special

Gases Division, Deer Park Road, Londres, SW19 3UF, Angleterre, a un fonctionnement plus simple et offre plus de sécurité. Il extrait les impuretés de l'argon ou de l'hélium et les ramène à un taux inférieur à 0,1 ppm, à des débits pouvant atteindre 35 litres par minute.

Le système de purification à trois étages fait appel en premier lieu à des granules de titane chauffés à 700 °C, pour extraire l'azote et l'oxygène du courant de gaz rares de qualité commerciale courante, puis à un four à l'oxyde de cuivre, qui élimine les traces d'hydrocarbures, d'hydrogène et d'oxyde de carbone et, en dernier lieu à un tamis moléculaire qui retient le gaz carbonique.

La principale modification concerne le système de chauffage du purificateur. La température désormais commandée par un circuit à thyristor et non plus par un simple commutateur « tout ou rien », ce qui permet une variation proportionnelle continue du courant de chauffage et rend plus régulière la consommation de courant. Un fusible thermique avec point de fusion de 900 °C assure une protection supplémentaire à l'appareil en cas de montée brutale de la température. Parmi les autres modifications structurelles, on signale un panneau de contrôle plus simple et une diminution des joints dans la tubulure interne en acier inoxydable, ce qui diminue les risques de fuite.

Avec de l'hélium ou de l'argon de qualité commerciale, ce purificateur peut fonctionner sans arrêt pendant deux ans au moins sans qu'il soit nécessaire de remplacer les réactifs.

Au nombre des applications normales, on relève la purification de gaz inertes destinés aux travaux de chromatographie gazeuse, à la fabrication de semi-conducteurs, de lampes et de tubes.

Pour plus amples informations s'adresser à : The British oxygen company limited, Special Gases, Deer Park Road, Londres, SW19 3UF, Angleterre. Téléphone : 01-542 6677 Télex : 928154.

Commercialisation des méthodes de séparation par membranes

Le C.E.A. et la S.R.T.I. (Société de Recherches Techniques et Industrielles), filiale de Sodeteg-Engineering du Groupe Thomsco qui étudiaient séparément les méthodes de séparation par membranes viennent de décider de développer en commun leurs activités dans ce domaine, et de coordonner leur action pour en commercialiser les résultats.

Cet accord concerne les procédés

d'électrodialyse, d'osmose inverse, d'ultra-filtration et certaines applications de la dialyse.

C'est actuellement dans le domaine de l'électrodialyse que les études effectuées de part et d'autre ont déjà permis des réalisations concrètes en particulier pour le dessalement des eaux et le traitement des lactosérums de fromageries et de caséineries.

La dialyse est un procédé de séparation physicochimique utilisant des membranes : les molécules d'eau sont arrêtées tandis que les ions traversent ces membranes sous l'action d'un potentiel chimique (c'est la dialyse proprement dite) ou sous l'action d'un champ électrique et c'est l'électrodialyse. L'électrodialyse s'applique à diverses séparations chimiques et à la déminéralisation de solutions trop chargées en sels pour être utilisables (lactosérum provenant des fromageries par exemple), elle s'applique essentiellement à la production d'eau douce à partir d'eau saumâtre.

L'osmose inverse est un procédé de séparation par passage de l'eau d'une solution saline au travers d'une membrane semi-perméable sous l'action de la pression. Ce procédé utilisé pour le dessalement de l'eau de mer en France (Corse et Ile d'Houat) atteint actuellement le développement commercial mais trouve son champ d'action préférentiel pour le traitement des eaux saumâtres. Ce procédé a été appelé aussi hyperfiltration car on peut l'assimiler à une filtration, la membrane jouant le rôle d'un filtre de rétention des sels et laissant passer l'eau.

L'ultra-filtration est un procédé qui utilise des membranes voisines de celles employées en osmose inverse mais avec une porosité supérieure. A la différence des précédentes, elles laissent passer des ions de faibles dimensions (chlorure sodium, etc...) mais arrêtent de grosses molécules telles que sucres, protéines.

Thermométrie et mesures thermiques

Les laboratoires du Commissariat à l'Énergie Atomique ont été amenés à se doter de moyens spécialisés en matière de thermométrie et de mesures thermiques pour réaliser les recherches fondamentales et appliquées qui leur sont propres. Dans un but de coopération industrielle avec d'autres organismes ou sociétés, le CEA offre aujourd'hui dans ce domaine des prestations de services, des études sous contrat et une assistance technique. Cette offre comprend l'étalonnage des thermosondes, les mesures thermiques proprement dites comme

la conductivité, la diffusivité, la dilatation et la calorimétrie et enfin des études diverses concernant les thermosondes (technologie, conditions de mise en œuvre, comportement et fiabilité) et le traitement des signaux.

A titre d'exemple on peut signaler que les appareils disponibles dans les centres du Commissariat permettent l'étalonnage de thermosondes de toutes natures de 4 K à 2 500 °C, des mesures des caractéristiques thermiques de 1 K à 3 000 °C sur les métaux et alliages, les isolants thermiques et les bétons. Ces moyens permettent aussi les mesures de chaleurs de réaction, de chaleurs spécifiques des métaux et semi-conducteurs, de chaleurs de transformation des métaux et alliages et l'analyse thermique spécifique des éléments radioactifs autorisant la détermination des teneurs isotopiques.

Une brochure éditée par la Mission à la Coopération Industrielle Non Nucléaire à l'intention des fournisseurs et utilisateurs de matériel de mesures thermiques est disponible sur simple demande.

Procédé de fabrication de sols en béton de résine synthétique

La Degussa de Francfort-sur-le-Main (RFA) a mis au point un procédé permettant de réaliser sans difficultés des sols de toute surface en béton lié par résine synthétique. Ce procédé se caractérise par le fait que l'on épand tout d'abord en une hauteur de couche voulue les agrégats de charge sur une feuille, agrégats qui sont ensuite imprégnés du liant organique liquide durcissable à froid. Le liant est mélangé continuellement pendant le pompage dans un dispositif spécial à partir de quantités égales de résine synthétique plus accélérateur et de résine synthétique plus catalyseur. Le dispositif de mélange est conçu de façon à ce qu'il ne puisse se produire de perturbations par durcissement prématuré du liant même dans le cas d'une interruption des travaux. Étant donné que la machine de mise en œuvre peut être, par exemple, montée sur un camion, ce procédé convient également à la construction de vastes surfaces en béton de résine synthétique, surfaces telles que des routes ou des pistes d'aviation. L'application du procédé qui a fait l'objet d'une demande de brevet (Offenlegungsschrift 2 160 612) élimine les inconvénients résultant de la courte vie en pot qui se manifestent dans le mélange discontinu de tous les composants dans une malaxeuse, méthode qui était appliquée habituellement jusqu'à maintenant. Le

béton de polymère ainsi obtenu a exactement la même valeur sur le plan de la qualité et est supérieur à plusieurs égards au béton de ciment traditionnel. Dans le cas d'une bonne harmonisation des lignes granulométriques des agrégats de charge et si la part de liant est inférieure à 10 %, la résistance à la compression est d'environ 1 200 kp/cm² et la résistance à la flexion est d'environ 400 kp/cm² déjà au bout de quelques heures. La couche durcie est élastique, résistante à l'abrasion, imperméable à l'eau et elle résiste au gel et au sel antiverglas.

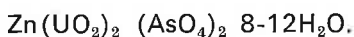
La télévision prospecte les gisements minéraux au fond des mers

Un traineau pour caméra de télévision de grand fond a été mis au point en Allemagne Fédérale, pour la réalisation d'un programme de recherches sur l'exploration sous-marine des gisements minéraux. Fabriqué par la société IBAK, de Keil, le traineau doit équiper le navire laboratoire allemand « Valdivia ». Ce navire opère actuellement dans les Mers du Sud, dans le cadre d'études sur les problèmes posés par l'exploration de gisements de nodules de manganèse à des profondeurs comprises entre 4 000 et 6 000 m. Construit pour le compte du Ministère de l'Éducation et des Sciences de la RFA, le traineau portant la caméra de télévision sera remorqué par le « Valdivia » à l'extrémité d'un câble coaxial de 8 km de longueur, à une vitesse de 1 à 3 m/s. Ce matériel sera ultérieurement perfectionné pour permettre l'échantillonnage des nodules de manganèse qui contiennent d'autres métaux tels que le nickel, le cuivre et le cobalt. Le traineau comporte une caméra de télévision ultra-sensible qui permet aux ingénieurs de « voir » le fond de l'océan, deux appareils photographiques, un système d'éclairage intermittent, un flash électronique, des batteries tampons au nickel-cadmium et appareils de commande à distance. Tout cet équipement est efficacement protégé par des enveloppes anti-corrosion en acier inoxydable au nickel-molybdène à haute résistance. Les prises de vue TV sont évaluées par des méthodes statistiques, et la densité des gisements de nodules est enregistrée géographiquement. Ces recherches préliminaires sont indispensables en prévision d'une éventuelle exploitation des nodules déposés au fond des mers. (INCO Nouvelles brèves).

Une nouvelle espèce minérale : « la lodévite »

Le gisement uranifère du bassin permien de Lodève est minéralogiquement caractérisé par la grande diversité des composés d'uranium qu'on y rencontre. A côté des minerais primaires (pechblende et coffinite), on trouve en effet une quinzaine de minéraux uranifères secondaires souvent sous forme de molybdates, d'arséniates et de vanadates.

On a récemment identifié un nouveau minéral dans certaines fissures des couches du sommet de l'Autunien correspondant aux formations stratigraphiquement les plus élevées du bassin. Les études de laboratoire ont montré qu'il s'agit d'un arséniate hydraté d'uranium et de zinc, de formule :



Le nom de ce minéral, lodévite, a été choisi en raison du fait que Lodève, ville la plus proche du gisement, désigne l'ensemble du bassin uranifère permien, dont le minerai constitue la première espèce nouvelle. La description et le nom de ce minéral ont été acceptés par la commission des nouveaux minéraux de l'International Mineral Association.

Les cristaux de lodévite sont tabulaires et appartiennent au système quadratique. Le comportement optique, biaxe négatif, comporte certaines anomalies qui évoquent une symétrie orthorhombique. L'origine de l'arsenic et du zinc est précisée par les études métallogéniques, qui montrent la présence de mispickel et de blende, associés à des sulfures et à des matériaux carbonés.

La lodévite est la première espèce uranifère connue dans laquelle le zinc est un constituant majeur. Son étude a été effectuée en collaboration entre le Département des Recherches Minières du CEA et le Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris.

Les plus grandes entreprises chimiques mondiales en 1972

La revue professionnelle anglaise « Chemical Age International » a publié son classement annuel des 200 plus grandes entreprises mondiales de l'industrie chimique, prenant pour critère le chiffre d'affaires 1972 de chaque groupe, calculé sur le cours moyen du dollar américain pendant l'année.

La première entreprise du classement est Du Pont de Nemours (U.S.A.) avec

4,3 milliards de dollars, suivie par BASF (Allemagne fédérale) avec 4,2 milliards.

1 milliard de tonnes

Telle est la quantité de produits chimiques qui seront nécessaires en 1976 aux industriels des États-Unis pour fabriquer les cosmétiques et produits de toilette consommés par les Américains. Les matières premières qu'utilisent ces industries sont au nombre de plus de 150. Les experts prévoient que les ventes de cosmétiques et de produits de toilette progresseront annuellement de 6,5 % par an aux U.S.A.

Le polyéthylène a 40 ans

C'est en 1933 qu'un groupe de chimistes anglais a tenté pour la première fois de polymériser l'éthylène, donnant ainsi naissance à quelques grammes d'une substance blanche, semblable à de la cire et qu'ils appelèrent le polyéthylène. On produit aujourd'hui ce matériau par millions de tonnes chaque année et ses emplois dans la vie quotidienne sont innombrables.

Boom sur les thioglycolates d'ammonium

La coiffure féminine revenant à la mode 1920-1930 des cheveux bouclés, il y a « boom » aux États-Unis sur le thioglycolate d'ammonium qui rend possible la mise en pli « permanente » : ce produit assouplit le cheveu, provoque des modifications chimiques de son enveloppe externe et, par modification des tensions de cheveu, fait que les chevelures les plus « raides » peuvent être mises en boucles de façon plus ou moins durable.

L'odeur cachetée

Des chimistes et des techniciens de l'emballage ont réussi à « emprisonner » des odeurs dans de microscopiques capsules, qu'on peut aisément « imprimer » sur du papier. Pour dégager ces senteurs, il suffit d'égratigner la surface du papier qui se met alors à embaumer. On pense que la publicité fera large usage de cette nouvelle méthode de séduction. Le verrons-nous bientôt dans l'Actualité chimique ou... dans les mémoires du B.S.C.F?

La chimie du goût : un mécanisme très subtil

Si Brillat-Savarin a pu écrire en 1826 son fameux ouvrage sur la « Physiologie du goût », il a fallu attendre ces dix à quinze dernières années pour que l'on commence à bien connaître la structure et la composition des arômes alimentaires. Dans un exposé qu'il a fait récemment aux représentants d'organisations de consommateurs, le professeur J. Solms, de l'École polytechnique fédérale de Zürich, a rappelé que « ce progrès n'a été rendu

possible que par la mise au point de méthodes d'analyse dont le mode d'action et la sensibilité sont comparables à la perception olfactive de l'homme ». Lorsque l'aliment est ingéré, il est transféré en presque totalité dans l'estomac et dans l'appareil digestif, où il répond aux divers besoins alimentaires. Seule une part infime des constituants alimentaires (en l'occurrence des substances volatiles) se sépare dans la cavité buccale et atteint à l'état gazeux la cavité rhinopharyngienne, où les composants

des arômes sont adsorbés spécifiquement sur les tissus de la zone olfactive et, selon leur structure chimique, y déclenchent des signaux transmis par les nerfs olfactifs au cerveau, où ils sont « traduits » en perception de l'arôme correspondant. Des quantités même infimes de substances aromatiques éveillent des signaux suffisamment intenses, et une foule de composés chimiques peuvent agir de cette manière; selon les aliments, on en dénombre de 50 à 100, voire 500.

Les livres

Analyse des livres reçus

Computer programs for chemistry, Vol. 4,
par Delos F. Detar,
publié par Academic press, New York, 1972, 286
p., \$ 15,00.

Cette collection publie les listings et la description de programmes FORTRAN performant. Citons par exemple LSKIN 2 qui permet la recherche des paramètres d'une équation du second ordre avec son application à la cinétique (constante de vitesse et concentrations initiales des réactifs *a* et *b*) ; LORAK calcule les constantes de vitesse de réactions successives du premier ordre : $A \rightarrow B \rightarrow C$ à partir de données spectrophotométriques ; EQCENT calcule les masses molaires de protéines ou de polymères à partir de données d'ultracentrifugation etc... De plus on trouve des programmes d'utilisation beaucoup plus générale, tels que GENLESS : programme de moindres carrés pour un système non linéaire. Ce volume 4 possède aussi un certain nombre de sous-programmes FORTRAN pour la conversion des nombres codés binaire en nombres entiers ou réels. Dans certains cas, les programmes sont construits en langage assembleur.

Bien que ce livre soit dédié aux chimistes, il est bien évident que de tels programmes trouveront audience auprès des biologistes, physiciens, géologues etc...

Des copies des programmes publiés dans ce volume, peuvent être obtenues auprès de l'éditeur (y compris les données pour les tests d'utilisation).

G. Djéga-Mariadassou.

Physical chemistry (Second edition),
par G. W. Castellan,
publié par Addison-Wesley, Londres, 1971, 866 p., £ 4,90.

Parmi la multitude des ouvrages de chimie physique publiés, qu'est-ce qui crée le succès d'un livre, au point d'en autoriser une seconde édition ? et quelles nouveautés peut nous apporter cette dernière ? C'est ce que nous allons essayer de préciser ici.

L'auteur a eu comme premier objectif, plutôt que de constituer une encyclopédie, de développer la théorie fondamentale et certaines applications de *façon approfondie*. Si un sujet a été simplement abordé ou même omis, il n'en demeure pas moins que les bases indispensables ont été *posées* et que le lecteur doit être capable de *discuter* ce point particulier.

La qualité de l'exposé réside d'autre part, dans une *clarté*

et une *précision* qui permettent à l'étudiant, en l'absence de tout maître, d'acquérir la connaissance. Cela sous-entend néanmoins, de sa part, un effort, mais l'auteur a fait en sorte que le lecteur n'éprouve pas la nécessité d'un « sixième » sens pour comprendre un calcul ou une démonstration : il vaut mieux établir un traitement rigoureux, logique — mais peut-être un peu plus long —, que de sauter une étape.

L'intérêt d'un ouvrage d'ensemble réside aussi dans l'unité de sa présentation : elle permet en effet d'associer, pour le thème développé, tous les aspects du problème. Au lieu de définir, par exemple l'état d'équilibre par $\Delta G = 0$, l'auteur préfère stipuler l'égalité des potentiels chimiques, et ceci quel que soit l'équilibre étudié. De même, le principe d'Heisenberg est discuté aussi bien au niveau du nuage électronique, que des nombres quantiques. Pour les mêmes raisons, les propriétés de transport sont d'abord exposées d'une façon générale, puis appliquées aux différents phénomènes de transport. Enfin, insistons sur l'association constante des équations établies et de leur signification physique.

Cette seconde édition comporte une révision substantielle de certaines parties, et s'agrandit de trois chapitres sur la mécanique quantique. Les problèmes simples de la particule libre ou encaagée, et de l'oscillateur harmonique, sont une introduction aux problèmes tridimensionnels.

Dans la théorie spectroscopique, le traitement mathématique permet de mettre l'accent sur l'importance du moment de transition : les règles de sélection et le rôle de la symétrie sont alors aisément acquis. Précisons enfin que de nombreux exercices ou problèmes ont été ajoutés.

Souhaitons que cette seconde édition connaisse le succès de la première et qu'elle rende de nombreux services aux physico-chimistes dont les préoccupations actuelles font appel aussi bien à la thermodynamique, à la cinétique et à la cristallographie, qu'à la spectroscopie, aux liaisons chimiques, donc à la mécanique quantique.

G. Djéga-Mariadassou.

High temperature properties and decomposition of inorganic salts, Part 1: Sulfates ; Part 2: Carbonates,
par K.H. Stern and E. L. Weise,
publié par U. S. Department of commerce, National Bureau of Standards, Washington, 1969, 38 et 27 p., 45 cents.

Ces deux publications trouvent leur origine dans l'importance sans cesse croissante des sels à l'état fondu. Les sels inorganiques sont très utilisés comme milieux réactionnels, dans les processus métallurgiques et dans les sources électrochimiques telles que les piles à combustible ou les batteries thermiques. Mais, par ailleurs, expérimentateurs et théoriciens ont trouvé, dans les sels fondus, une source intéressante d'études des interactions ioniques à courtes distances.

Les halogénures ont souvent été étudiés et utilisés, grâce à leur stabilité thermique. Mais pour la plupart des autres sels inorganiques, la situation est beaucoup plus compliquée, car des problèmes de décomposition apparaissent et les propriétés cinétiques ou thermodynamiques sont mal connues.

Les propriétés thermodynamiques ont été largement développées ici, parce qu'elles sont à la base des conditions de stabilité et qu'elles constituent le cœur du problème. Elles portent principalement sur :

- les températures des transitions de phases au-dessus de 298,15 °K (exceptées celles à hautes pressions), en relation avec les enthalpies et entropies correspondantes.
- les constantes d'équilibres, les pressions de décompositions et les énergies libres de 298,15 °K jusqu'à la plus haute température compatible avec les données expérimentales. Les ΔH_f et S° des réactifs et des produits sont aussi publiés.
- les densités à 298,15 °K et au-dessus.

Les données cinétiques concernent les informations qualitatives et quantitatives relatives à la décomposition thermique.

Des tables comparatives, telles que les listes des composés dans l'ordre des températures de fusion croissantes et des pressions de décompositions, seront très appréciées des utilisateurs.

G. Djéga-Mariadassou.

Comprendre et appliquer la thermodynamique,
par H. Demange, G. Germain et M. Notin,
publié par Masson et Cie, Paris, 1973, 288 p., 54 F.

L'objet de ce livre est d'enseigner la thermodynamique.

L'intention des auteurs est de conduire les participants à un niveau de connaissance déterminé, non pas en faisant devant eux de brillantes démonstrations, mais en leur fournissant les éléments nécessaires pour que d'eux-mêmes ils acquièrent peu à peu un certain nombre de connaissances et une compréhension aussi profonde que possible des principes de la thermodynamique. Cette méthode d'enseignement, qui exige une participation intense et constante des étudiants est employée avec succès depuis trois ans à l'Institut de l'Ingénieur de l'Université de Nancy I.

Ce cours s'adresse particulièrement aux étudiants débutant en thermodynamique, c'est-à-dire niveau premier cycle d'études supérieures et plus spécialement aux élèves de MP2, PC2, de préparation aux grandes écoles ou aux futurs ingénieurs.

Tout au long de l'ouvrage, les auteurs se sont efforcés d'introduire les notions fondamentales avant de les approfondir et de les préciser. Dans ce but, chaque point enseigné est suivi d'exercices qui permettent au lecteur de comprendre l'exposé, en s'aidant d'ailleurs, au besoin, des corrigés commentés. A la fin de chaque chapitre, les résultats essentiels sont résumés et le lecteur peut vérifier l'état de ses connaissances grâce à une série de « tests », qui lui sont proposés à faire en un temps limité. Enfin des problèmes portant sur le contenu de plusieurs chapitres permettent de présenter quelques aspects complémentaires. Après un premier chapitre consacré à la notion d'équation caractéristique, préalable indispensable à une bonne compréhension de la suite du cours, le livre est divisé en quatre grandes parties correspondant aux titres suivants :

Énergétique.

Évolution d'un système macroscopique et deuxième principe de la thermodynamique.

Éléments de thermodynamique statistique.

Applications de la thermodynamique à quelques phénomènes physiques.

Le premier principe et ses applications dans le cas d'un fluide homogène sont donc tout d'abord largement développées. Vu l'importance des calculs de dérivées partielles en thermodynamique, la méthode des Jacobiens est proposée pour les effectuer, concurrentement à la méthode classique. Une place particulière est réservée à la notion d'enthalpie, importante du point de vue pratique, mais d'emploi plus délicat.

La partie suivante traite l'autre aspect de la thermodynamique, c'est-à-dire la possibilité de prévoir si une transformation envisagée pourra, ou non, avoir lieu dans les conditions imposées. Le deuxième principe est alors introduit d'une manière facilement utilisable, à l'aide de la notion de bilan d'entropie.

Un court chapitre est ensuite consacré aux éléments essentiels de la thermodynamique statistique et conjointement à l'interprétation d'un certain nombre de propriétés des gaz.

Enfin la dernière partie aborde les applications de la thermodynamique à quelques phénomènes physiques. Par ailleurs, à la fin de chaque grande division, les auteurs

citent certains ouvrages généraux que l'on peut consulter pour élargir le domaine étudié.

Ce livre constitue un excellent outil de travail aussi bien pour le futur physicien ou le futur chimiste que pour le lecteur isolé soucieux de pénétrer dans un domaine souvent difficile à comprendre de la physique ou simplement d'approfondir telle ou telle partie. Il sera également de la plus grande utilité pour les enseignants désireux renouveler leur cours en faisant participer le plus possible l'étudiant. Soulignons enfin une présentation aérée et très soignée de ce recueil.

On peut souhaiter que cette forme d'enseignement, très éloignée du cours magistral connaisse bientôt en France un plus grand développement et féliciter les auteurs qui ont su construire un manuel attrayant et équilibré.

M. Tardy.

Ultramicro elemental analysis,
par Günther Tölg,
publié par John Wiley, Chichester, 1970, 200 p., £ 5,15.

Dans la collection « *Chemical Analysis* », le livre de G. Tolg apporte une mise au point très précieuse sur les méthodes d'ultramicroanalyse élémentaire.

Dans la première partie de l'ouvrage, l'auteur précise les domaines d'application des techniques utilisées pour chaque élément à l'échelle du microgramme : poids de l'échantillon, procédés de décomposition, méthodes de dosage et précision attendue. Les éléments étudiés sont C, H, N, O, S, F, Cl, Br, I, P et As, pris seuls ou combinés à d'autres éléments.

Après cette introduction, G. Tolg présente les appareillages de mesure et de manipulation des ultramicro échantillons ainsi que les procédés de décomposition en général.

Dans la seconde partie du livre, on trouvera un choix de méthodes d'analyse éprouvées avec, pour chacune d'entre elles, les références bibliographiques. Les différentes techniques et leurs variantes sont très clairement présentées. Les rudiments de l'analyse élémentaire étant supposés connus du lecteur, celui-ci trouvera tous les détails pratiques nécessaires : schémas d'appareillage, préparation des réactifs, méthodes détaillées de minéralisation et de dosage.

Par sa précision et son actualité, le livre de G. Tolg, spécialiste réputé, passionnera tous ceux qui font appel à l'analyse élémentaire : chimistes, biologistes, chercheurs en médecine, ainsi que ceux qu'intéresse la composition des produits naturels : géologues, océanographes...

P. Fougeroux.

The androgens of the testis,
par Kristen B. Eik-Nes,
publié par Marcel Dekker, New York, 1970, 249 p., \$ 14,75.

L'ouvrage, consacré essentiellement aux deux principaux androgènes du testicule, la testostérone et l'androstenedione, comporte cinq chapitres.

Le premier (K. B. Eik-Nes) traite de la synthèse et de la sécrétion des hormones. La biosynthèse du cholestérol et la conversion du pregnenolone en androgènes sont examinées en détail ainsi que les divers enzymes mis en évidence dans le testicule. Le transport des androgènes dans les systèmes biologiques et l'évolution de leur sécrétion au cours de la vie sont discutés dans la dernière partie de cet article.

Le deuxième chapitre (E. E. Baulieu et P. Robel) concerne le catabolisme des androgènes. Les sources de la testostérone et de l'androstenedione, les formes de transport dans le sang, le catabolisme et ses produits finaux sont étudiés d'une façon critique. Le catabolisme chez le fœtus et la régulation des hormones sont également abordés.

Le troisième chapitre (P. F. Hall) décrit la régulation de la

fonction testiculaire par les hormones gonadotropes de l'hypophyse. Le mécanisme de la stimulation de la stéroïdogénèse par l'ICSH (interstitial cell-stimulating hormone) est analysé d'une façon très approfondie et l'action de la FSH (follicle-stimulating hormone) est plus brièvement envisagée.

Le quatrième chapitre (H. G. Williams-Ashman) est consacré aux aspects biochimiques de l'action des androgènes testiculaires. Le problème des récepteurs primaires, l'influence sur la respiration cellulaire, sur la production des acides ribonucléiques et sur la synthèse des protéines ribosomiques sont particulièrement étudiés. L'action des androgènes sur la synthèse des acides desoxyribonucléiques et la division cellulaire est également examinée.

Le cinquième chapitre (H. J. van der Molen) est une revue systématique des méthodes physico-chimiques permettant le dosage de l'androstenedione et de la testostérone. Très détaillée (70 pages), elle constitue une mise à jour précise qui sera très appréciée des expérimentateurs.

Si la multiplicité des auteurs peut donner l'impression d'un manque d'homogénéité, la vue d'ensemble qui apparaît à la fin de la lecture est complète et l'ouvrage apportera en outre aux spécialistes de précieuses informations pratiques.

R. Acher.

Chemical statics and kinetics of solutions,
par E. Moelwyn-Hughes,
publié par Academic Press, Londres, 1971, 530 p., \$ 29,50.

Le terme « *Chemical statics* », s'applique à l'étude des systèmes dans leur état d'équilibre. Mathématiquement, c'est l'état d'un système pour lequel la probabilité d'existence est maximale. Thermodynamiquement, il y a plusieurs définitions. Pour un système clos, en l'absence de forces gravitationnelles, électriques et magnétiques, c'est l'état pour lequel G est minimal. Quant aux systèmes homogènes ou hétérogènes, on le définit à partir de la propriété molaire partielle μ , appelé potentiel chimique. Ainsi, pour un système diphasique, la condition d'équilibre s'écrit μ_i (phase α) = μ_i (phase β).

L'immense diversité des phénomènes chimiques a pu devenir pour la première fois cohérente, grâce à l'interprétation des réactions par la théorie des collisions. On y trouve l'axiome selon lequel l'énergie d'activation est égale à la différence entre l'énergie libre moyenne des molécules réagissantes et l'énergie libre moyenne de toutes les molécules dans leur état fondamental. Mais l'on s'aperçoit généralement que toute notre attention s'est focalisée sur les états activés aux dépens de ces états fondamentaux. Or c'est cette dernière partie que l'auteur a tenu justement à traiter dans son ouvrage. Son étude est basée sur la connaissance des différents types d'interactions intimes entre molécules de soluté et de solvant. Avec les solutions aqueuses, qui sont très largement développées ici, il s'agit d'un domaine encore bien mal compris, en dépit des informations extensives apportées par les techniques expérimentales modernes. Ayant acquis la connaissance des états d'équilibre, l'auteur considère alors la cinétique des réactions. Il développe très largement des discussions sur les données expérimentales, insistant sur le fait que des mesures reproductibles et très précises, ont une valeur intrinsèque, quelle que soit la façon dont on les interprète.

A une époque où, finalement, les mémoires scientifiques s'orientent résolument vers la théorie du complexe activé, il convient de s'attarder sur le présent traité qui met en valeur les intérêts de la théorie des collisions. Celle-ci fournit un moyen d'accès intéressant au mécanisme de la transmission de l'énergie électrostatique dans la chimie des aromatiques; elle représente par ailleurs une méthode

indépendante pour l'évaluation des distances interatomiques et une interprétation quantitative satisfaisante des effets stériques, en termes de forces interatomiques. Des comparaisons avec les autres théories sont, bien sûr, exposées.

Cet ouvrage fondamental, de renommée internationale, s'adresse bien évidemment aux spécialistes de la chimie des solutions.

G. Djéga-Mariadassou.

Fast reactions,

par David N. Hague,

publié par John Wiley et Sons, Chichester. 1971, 159 p., £ 3,00.

Le but de ce livre est de présenter d'une manière compréhensible aux chercheurs et aux étudiants avancés les techniques modernes d'études des réactions rapides, et les résultats les plus significatifs obtenus dans le domaine de la chimie et de la biochimie.

Le livre est divisé en 4 chapitres d'importance inégale; le premier très court traite des faisceaux moléculaires croisés et des réactions contrôlées par la diffusion. Dans le 2^e, figurent toutes les nouvelles méthodes expérimentales, flux (continu et stoppé), perturbation (protolyse éclair, radiolyse pulsée, ondes de choc), relaxation (saut de température, ultra-sons), compétition (élargissement de bandes spectrales en R.M.N., R.P.E.; fluorescence et polarographie). Les descriptions de chaque appareillage sont accompagnées d'une présentation théorique succincte mais fort intéressante.

Le 3^e chapitre donne quelques exemples de réactions avec échange de protons, d'électrons hydratés et d'ions métalliques pour la formation de complexes.

Le dernier chapitre traite de l'application de ces méthodes à la biochimie, où elles ont apporté d'importantes contributions à la compréhension des réactions, généralement très rapides. Successivement, l'auteur décrit quelques catalyses enzymatiques, des formations de complexes métalliques avec des acides aminés et donne un aperçu de changement de conformation.

Chaque chapitre se termine par une liste de références et quelques textes de problèmes; 4 appendices donnent un tableau d'application de ces méthodes, des traitements quantitatifs de l'influence de la diffusion sur les réactions, des spectres de relaxation, et des équations de Bloch. Ce traité, clair et précis, rendra de réels services aux chercheurs.

R. Schaal.

Physics of electrolytes, Vol. 2: Thermodynamics and electrode processes in solid electrolytes,

par J. Hladik,

publié par Academic Press, London, 1972, 519-1163 p., \$ 44,00.

Dans une précédente analyse nous avons présenté le premier tome de « Physics of Electrolytes » consacré aux propriétés des électrolytes solides et nous avons indiqué que l'éditeur J. Hladik s'était entouré d'une excellente équipe de spécialistes chargés, chacun en ce qui le concerne, de la rédaction des différentes parties de l'ouvrage.

Le second tome, consacré à la « Thermodynamique et aux Processus d'Électrodes dans les Électrolytes solides » est réalisé avec le même esprit. On remarquera en particulier la participation d'éminents spécialistes de nationalités très différentes (Allemagne, Angleterre, France, Italie, Japon, URSS, Hollande et U.S.A.). L'ouvrage est lui-même divisé en 3 parties principales que nous décrivons simplement en énumérant les sujets traités :

1. La thermodynamique des électrolytes solides comprend, l'étude des vapeurs émises par les composés ioniques au moyen d'une cellule de Kundsén; les mesures de f.é.m. à

l'état stationnaire ou non dans des systèmes à conductibilité ionique pure, ou dans des systèmes non stœchiométrique faisant intervenir le potentiel chimique de l'oxygène; la détermination de diagramme d'équilibre, ainsi que l'étude des systèmes irréversibles au moyen de cellules thermoélectriques.

2. Les processus d'électrodes dans les systèmes à l'état solide sont présentés d'abord dans un chapitre assez général décrivant les types de cellules, la polarisation des électrodes et leur impédance. Ensuite après une description des électrodes de références utilisables dans ces milieux, les caractéristiques particulières des méthodes électrochimiques, chronopotentiométrie, chronoampérométrie, voltamétrie et coulométrie sont décrites en faisant apparaître l'incidence des propriétés de transport des ions dans l'état solide.

3. Enfin une dernière partie intitulée « Energétique et phénomènes photoélectrochimiques » traite des applications concernées par les propriétés des électrolytes solides. L'un est traditionnel et rappelle, entre autres, les propriétés de l'image latente en photographie, l'autre touche au domaine particulièrement important des batteries à électrolytes solides. Ce chapitre consacré aux cellules électrochimiques rappelle les propriétés de conductibilité et de nombre de transport de nombreux électrolytes à base d'oxydes mixtes et donne des exemples de batteries fonctionnant à basses ou hautes températures.

Compte tenu des développements actuels tant sur le plan fondamental que celui des applications envisagées, ce Traité sur les Électrolytes Solides doit avoir sa place dans de nombreux laboratoires de recherches.

M. Chemla.

Advances in organic chemistry, methods and results, Vol. 7,

par E. C. Taylor et A. McKillop,

publié par John Wiley and sons, Chichester, 1970, 415 p.

Le septième volume de la collection dirigée par E. C. Taylor est exclusivement consacré à la chimie des dinitriles, aussi les auteurs l'ont-il intitulé : *The Chemistry of cyclic enamionitriles and o-amino-nitriles*.

Deux chapitres, d'importance inégale, se trouvent ainsi réunis : le premier traite de la réaction de Thorpe-Ziegler. L'auteur développe la synthèse d'énaminonitriles cycliques à cinq, six, sept, huit carbones, et enfin, des macrocycles et des hétérocycles. Une partie de ce chapitre est consacrée à la structure des énaminonitriles, établie par spectrographie infra-rouge, ultra-violette et de résonance magnétique nucléaire.

Le second chapitre expose la synthèse de pyrazole, pyrimidine, furanne, pyrrole, thiophène, isoxazole, imidazole, oxazole, thiazole, isothiazole, pyridine, quinoléine, pyrazine ortho-aminonitrile à partir du malonitrile et de ses dérivés. Ensuite, l'auteur aborde les réactions des ortho-aminonitriles : hydrolyse, réduction, alcoylation, diazotation, acylation, dimérisation, réactions avec les esters orthoformiques, les amines et les amides. Ce livre est particulièrement recommandé aux chercheurs s'intéressant à la synthèse cyclique et hétérocyclique en raison des multiples possibilités de la chimie des nitriles; le lecteur trouvera de nombreux tableaux récapitulants les divers résultats qui faciliteront ses recherches bibliographiques.

Gérard Lhommet.

The pyrimidines, supplément 1,

par D. J. Brown, R. F. Evans et T. J. Batterham, (série de Monographies par A. Weiss-Berger),

publié par John Wiley et Sons, 1970, 1127 p., 425 s.

Ce volume constitue le premier supplément au livre publié sous le même titre en 1962. Le plan d'étude reste identique à celui de l'édition originale.

Par rapport au livre publié en 1962, apparaissent un certain nombre de nouveautés bien mises en évidence. En particulier, de nouveaux tableaux figurent dans les chapitres 2 et 3 consacrés aux synthèses. Le chapitre relatif aux pyrimidines réduites a bénéficié d'une large extension : l'ionisation, la tautomérie et la conformation de ces cycles y sont étudiées ainsi que leurs spectres R.M.N. et de masse. Enfin, dernière nouveauté intéressante, un paragraphe est consacré à la R.M.N. des pyrimidines et tout particulièrement à l'emploi de cette technique pour l'étude des équilibres tautomères.

Les références bibliographiques s'étendent jusqu'en 1968 et même quelques-unes se rapportent à 1969. Le livre est complété par de très abondantes tables donnant les constantes physiques et les références bibliographiques d'un grand nombre de pyrimidines.

Ce livre constitue un apport certain à l'étude des pyrimidines cer, depuis 1962, pratiquement aucune revue n'a été publiée sur ce sujet malgré le développement considérable de la chimie de ces composés à l'heure actuelle.

Nicole Vinot.

Houben, Weyl methoden der organischen chemie (4^e édition), Vol. 5/1 c Kohlen-Wasserstoffe III, par U. Bahr, H. V. Brachel, H. Wollweber, édité par Eugen Müller, publié par G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, 1 296 p., DM 458.

Cet important volume du manuel bien connu de Houben traite des synthèses et des réactions de diènes conjugués. Cette édition ne concerne pas seulement les oléfines, mais aussi les systèmes diéniques portant des groupes fonctionnels. Consacrée initialement aux hydrocarbures, cette partie du manuel s'élargit donc considérablement en raison du nombre de composés étudiés et des variations de réactivité du système diénique selon la substitution.

Les synthèses de systèmes diéniques sont classées d'après l'évolution du squelette carboné des produits de départ : augmentation, transformation ou fragmentation. A l'intérieur de chaque partie les diverses méthodes de synthèse sont détaillées. La présence de nombreuses formules et tableaux synoptiques permet de retrouver rapidement à l'intérieur des 850 pages consacrées à la synthèse celle d'un diène particulier.

Le chapitre traitant des transformations des diènes développe les réactions d'oxydation, d'addition d'hydrogène ou d'hétéroéléments, les réactions créant une liaison carbone-carbone, ainsi que les cycloadditions, réactions photochimiques, isomérisations et aromatisations qui concernent le système diénique.

Les réactions de substitutions qui s'apparentent à celles décrites pour les monooléfines sont seulement mentionnées. De même la formation de complexes diène-métal n'est pas envisagée dans ce volume.

La réaction de Diels-Alder fait l'objet d'un chapitre particulier reporté à la fin du volume. Après un rappel des cas de synthèse diénique relatés dans les tomes déjà parus, les mécanismes et la stéréochimie de la réaction sont analysés. Les multiples aspects de la cycloaddition sont ensuite détaillés et un appendice rassemble les réactions avec des diènes hétéroatomiques.

Outre la table des auteurs et l'index général, on trouve un index particulier concernant les réactions de Diels-Alder. Une bibliographie très abondante — atteignant 1969 — complète cet ouvrage très soigné.

M. Azzaro.

Monographies sur les métaux de haute pureté, Vol. 1, sous la direction de G. Chaudron, publié par Masson et Cie, Paris, 1972, 540 p., 200 F.

L'importance des métaux de très haute pureté n'est plus à démontrer. En effet, outre leur intérêt sur le plan des

connaissances purement fondamentales — qui permettent de mieux comprendre l'influence des teneurs très faibles en atomes étrangers sur les principales propriétés du métal — il est indéniable que la contribution permanente à l'étude de ces propriétés est une source constante de progrès pour le métallurgiste et pour l'analyste.

L'ouvrage du Professeur Chaudron et de ses collaborateurs traduit les efforts entrepris par les spécialistes, et particulièrement les « pionniers » du Centre d'Études de Chimie Métallurgique de Vitry-sur-Seine, pour parfaire des connaissances, efforts qui ont nécessité la mise en œuvre concomitante de moyens très fins de purification et d'analyse du métal.

Le premier tome de cet ouvrage est constitué de 22 chapitres. Les trois premiers, d'intérêt très général, traitent successivement des principales méthodes de purification des métaux, des méthodes d'analyse des traces d'impuretés et des contrôles physiques de pureté, ce dernier chapitre regroupant l'étude de l'influence de cette dernière sur les principales caractéristiques du métal.

Le reste de l'ouvrage est consacré aux différentes monographies relatives aux principaux métaux des groupes I-A, III-A, VII-A, VIII, II-B, et III-B. Certains métaux tels le fer et l'aluminium, dont les propriétés à des états de pureté différents sont relativement bien connues, se prêtent davantage que d'autres (Re, Pt, Pd) à ce genre de monographie. Quoi qu'il en soit, cet ouvrage a le mérite d'exposer le sujet sous une forme claire facilement assimilable pour tout étudiant en chimie ou en métallurgie du niveau de la licence, mais aussi de façon exhaustive comme en témoignent les nombreuses références bibliographiques qui le complètent. Pour cette raison, le deuxième tome est attendu avec intérêt.

M. Hoogewys.

Physical methods in determinative mineralogy, par Zussman, publié par Academic Press London and New York, 1967, 514 p.

Ce livre destiné aux minéralogistes traite des méthodes physiques qu'il serait souhaitable d'utiliser pour « caractériser » un minéral.

On peut diviser en trois groupes principaux les méthodes physicochimiques utilisées : d'abord celles qui mettent en évidence les propriétés macroscopiques des minéraux : goniométrie, densité, propriétés optiques, indices de réfraction, puis les moyens expérimentaux modernes qui, éloignés de plus en plus de l'analyse chimique traditionnelle, déterminent la composition chimique, enfin l'action des divers rayonnements.

Les informations apportées par les Rayons X, les électrons, sur les minéraux sont d'un intérêt exceptionnel quant à la composition chimique et la structure atomique des minéraux.

Deux chapitres sont consacrés à la spectrographie de fluorescence X et aux analyses par microsonde électronique; ces 2 techniques de pointe ont bouleversé la minéralogie traditionnelle, puisque dans certains cas on peut mettre en évidence des concentrations extrêmement faibles avec une erreur inférieure à 1 %.

Cependant, les auteurs ne négligent pas pour autant des techniques plus classiques, mais extrêmement utiles telles que l'analyse thermique différentielle, la spectrographie infra-rouge, les spectres d'émission.

Ce livre a le mérite de faire un tour d'horizon de toutes les techniques physiques nécessaires à un minéralogiste moderne; il pourrait être consulté par des étudiants de 3^e cycle et des géologues qui s'intéressent aux minéraux.

P. Herpin.

Cours de chimie systématique des corps simples,
par J. Barbe,
publié par Doin, Paris 1973, 284 p., 68 F.

Les livres de chimie minérale ont généralement un caractère descriptif. L'originalité de l'ouvrage de J. Barbe réside dans le fait qu'il rejette à priori cette présentation classique, sans qu'il devienne cependant un traité de chimie-physique. L'auteur nous propose une étude systématique des corps simples en fonction de leur position dans la classification périodique.

La première partie est consacrée au rappel des quelques notions physico-chimiques essentielles qui seront utilisées ultérieurement : cortège électronique, affinité électronique, effet écran, énergie d'ionisation, électronégativité, liaison chimique, potentiel d'oxydo-réduction, rayon atomique, rayon ionique et rayon de covalence, résistivité, structures cristallines, enthalpies de gazéification et d'atomisation.

Dans la seconde partie l'auteur étudie les différents groupes de la classification périodique, en utilisant justement les propriétés précédentes.

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants du premier cycle de l'enseignement supérieur. Le but de l'auteur est de fournir un cadre qui permettra ensuite une étude approfondie plus raisonnée de la chimie minérale, et il devrait, dans cette optique, recevoir un accueil favorable auprès des étudiants et des enseignants.

A. Chatalic.

Traité de chimie organique, Maîtrise de chimie, Vol. 2,
par Charles Prévost,
publié par Dunod, Paris, 1970, 410 p., 49 F.

Le traité de chimie organique de Charles Prévost se propose de couvrir le programme du Certificat C₂ de la Maîtrise de chimie.

Le premier tome traite de la chimie organique générale (stéréochimie, méthodes physiques).

Le second volume aborde l'étude des fonctions, sans faire appel au plan classique le plus souvent adopté : hydrocarbures, fonctions simples et multiples, hétérocycles. L'auteur précise qu'il n'a pas voulu par contre s'en tenir uniquement aux processus réactionnels, ce qui l'aurait conduit à négliger certaines réactions importantes au déroulement encore peu explicite.

L'ouvrage, divisé en 15 chapitres, est construit selon le schéma : Substitution nucléophile, substitution radicalaire, substitution électrophile, addition, élimination, réduction, oxydation, dégradation, transpositions, omocyclisation, hétérocyclisation, décyclisations, macromolécules, glucides. Les mécanismes, dont les plus généraux ont été déjà passés en revue dans le tome I, sont ici souvent appliqués à des exemples précis à propos desquels ils sont démontrés ou discutés.

Ce livre, forcément très condensé, est agréablement présenté. Un appendice, un index très détaillé et de fréquents renvois, permettent par exemple, de retrouver le plan classique d'étude d'une fonction. Complétant fort bien l'excellent ouvrage de H. Normant et J. F. Normant, le traité de Chimie organique de Charles Prévost est à recommander en particulier aux enseignants et aux étudiants de la Maîtrise de chimie.

Michel Queroix.

The chemistry of the carbonyl group, Vol. 2,
par Jacob Zabicky,
publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1970, 428 p., 160 s.

Cet ouvrage est le deuxième volume relatif à l'étude de la fonction carbonyle et il vient compléter la série des PATAI traitant de la chimie des groupes fonctionnels.

Son utilité dans un laboratoire ne fait aucun doute. Dans un premier chapitre, les réactions d'addition réversibles sur la liaison C = O sont envisagées et chaque fois l'aspect cinétique et mécanistique y est abordé.

Suit une étude très complète de l'oxydation de la fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone); l'action des métaux de transition ayant été vue dans le tome I, l'auteur passe ici systématiquement en revue les éléments du tableau

périodique susceptibles d'être réduits par un >CO ;

l'oxygène et le manganèse qui interviennent aussi sous forme de combinaisons diverses tiennent une place importante.

Le chapitre 3 est consacré à l'énolisation qui est très minutieusement traitée. Outre les méthodes de détermination des constantes d'équilibre de nombreux systèmes céto-énoliques sont étudiés ainsi que les facteurs pouvant les modifier.

Les composés oxocarbonés et leurs réactions caractéristiques, souvent difficiles à répertorier, trouvent ici leur place.

Enfin, l'aspect analytique du >C=O couvre les deux derniers chapitres : spectrographie de masse et radiolyse (U.V. visible et photochimie sont traités dans le Vol. I).

La présentation est claire; les sujets sont très sérieusement examinés : les divers auteurs font toujours une place au point de vue cinétique, mécanistique, thermodynamique de la réaction. Enfin, la bibliographie est importante.

Nécessaire au chimiste organicien, cet ouvrage trouvera, par l'intérêt et la diversité des questions abordées, de nombreux autres lecteurs.

Marie-Claude Sacquet.

The Chemistry of alkenes, Vol. 2,
par Jacob Zabicky,
publié par John Wiley et Sons, 1970, 669 p., 230 s.

Ce livre faisant partie de la Collection : « The Chemistry of functional groups » éditée par le Professeur Saul Patai, comble les lacunes du premier ouvrage sur la chimie des alcènes, à savoir les additions électrophiles sur les doubles liaisons et les aspects biochimiques. Il comporte dix chapitres :

1. *Spectres de résonance magnétique des alcènes*, par V. S. Watts et J. H. Goldstein.
2. *Les propriétés des ions carbonium et carbanions d'alcène*, par H. G. Jr. Richey.
3. *Réarrangement des alcènes*, par K. Mackenzie.
4. *Hydrogénation des alcènes*, par S. Mitsui et A. Kasahara.
5. *Les complexes d'alcène des métaux de transition comme intermédiaires réactionnels*, par J. F. Biellmann, H. Henner et J. Levisalles.
6. *Photochimie des oléfines*, par K. J. Crowley et P. H. Mazzochi.
7. *La spectrométrie de masse de la double liaison*, par A. G. London et A. Maccoll.
8. *La radiolyse des oléfines*, par G. G. Meisels.
9. *Polymères contenant les doubles liaisons*, par M. A. Golub.
10. *Propriétés oléfiniques des cyclopropanes*, par M. Charton.

Chacun de ces chapitres débute par un plan très détaillé facilitant ainsi la documentation. L'ensemble est, en plus, complété par un index des auteurs et un index des sujets traités.

Rédigé par des spécialistes et bien documenté, cet ouvrage est très utile à tous ceux qui s'intéressent à la chimie des alcènes et mérite largement sa place dans les bibliothèques des organiciens.

Vu Moc Thuy.

Proceedings of the fourth international congress on catalysis, Vol. 1, 631 p. et Vol. 2, 519 p., publié par Akademiai Kiado, Budapest, 1971.

Durant l'année 1969, les spécialistes de la catalyse attendaient vainement la parution des Comptes Rendus du Quatrième Congrès International tenu à Moscou en Juin 1968. Aussi, une initiative américaine mit-elle bientôt à la disposition des intéressés un recueil « preprints » mais aucune des discussions du Congrès n'y figurait. Plus de trois ans après nous parvient de Hongrie le fameux Compte Rendu. Bien que tardif cet ouvrage en deux volumes est le bienvenu car les conférences plénières, communications et discussions y sont rassemblées au complet et la consultation en est très claire. Les chercheurs disposent donc maintenant d'un outil de travail sérieux. Celui-ci devrait figurer dans toutes les bibliothèques d'établissements concernés par la catalyse même si le retard de la parution a quelque peu diminué l'intérêt de la consultation de ces deux volumes (86 communications).
F. Bozon-Verduraz.

Les traitements des eaux dans l'industrie pétrolière, publié par l'Institut Français du pétrole « Colloques et Séminaires n° 24 » publié par les Éditions Technip, Paris, 1972, 207 p., 48 F.

Cet ouvrage, qui fait partie de la « Collection Colloques et Séminaires », groupe huit articles relatifs aux traitements des eaux dans l'industrie pétrolière. Ces exposés couvrant les bases théoriques (3 chapitres) et les procédés appliqués (5 chapitres) sont présentés par un groupe de quatre auteurs dans un ordre logique.

Le premier chapitre aborde des notions de chimie. On y examine sommairement les divers types d'éléments étrangers rencontrés, les principes mis en jeu pour leur élimination, la théorie de l'échange d'ions. L'agressivité et la corrosivité font le thème du deuxième chapitre. Après une énumération des gaz et des sels que l'eau naturelle peut contenir, on étudie l'équilibre calco-carbonique. Les traitements biologiques des eaux résiduaires industrielles sont présentés dans le troisième chapitre. On y trouve de courtes notions sur la croissance bactérienne, la production de boue, et la charge massique d'un bassin d'aération, ainsi que quelques applications de la biodégradation des phénols.

Dans la deuxième partie du livre, une contribution est consacrée aux eaux naturelles brutes, utilisées dans la réfrigération, l'alimentation des chaudières et les circuits généraux (prises d'eau potable, services sanitaires, etc...). Pour ces trois usages on présente un traitement général, comprenant des processus « physicochimiques » : clarification, déferrisation et démantanisation, neutralisation et décarbonatation. L'eau des chaudières nécessite un traitement spécial et un conditionnement qui fait l'objet de deux chapitres. Ceux-ci comprennent également quelques critères de choix et de comparaison entre différents processus. Un exposé analogue décrit le conditionnement final de l'eau des circuits d'alimentation et de réfrigération. Le dernier chapitre aborde des eaux résiduaires polluées par des hydrocarbures. L'auteur y présente la situation générale de la pollution par des produits pétroliers ; les normes de rejet avec leurs méthodes de mesure ; les procédés physiques et physico-chimiques de déshuilage ; le traitement des boues.

Exposant les sujets d'une façon claire et logique, cet ouvrage d'initiation nous paraît de grand intérêt pour les enseignants et les étudiants, ainsi que pour les chimistes et ingénieurs des industries pétrolières ou pétrochimiques cherchant un livre d'introduction aux méthodes de traitements des eaux.

A. Omar.

Charge transfer interactions of biomolecules, par Michael A. Slifkin, publié par Academic Press, Londres, 1971, 271 p., \$ 16,50.

Les complexes de transfert de charge jouent un rôle très important en biochimie et on admet actuellement qu'ils interviennent dans des réactions aussi importantes que la photosynthèse ou que la phosphorylation oxydante.

M. Slifkin a donc rassemblé et classé dans cet ouvrage toutes les données relatives aux complexes de transfert de charge observés sur des molécules rencontrées en biochimie. Il s'est cependant limité aux systèmes *in vitro* et n'a pas abordé le problème des processus de transfert de charge dans les systèmes biologiques.

L'ouvrage est divisé en trois parties : la première comporte une étude générale assez détaillée de la théorie de Mulliken ainsi qu'une étude théorique des spectres des complexes de transfert de charge.

la deuxième a trait à l'étude pratique des différentes méthodes physico-chimiques permettant de mettre en évidence ces complexes (spectrophotométrie, polarographie, conductimétrie, calorimétrie, etc.) ; la dernière est plus largement développée et passe en revue pour chaque type de composés (amino acides, purines, indoles, porphyrines, flavines, etc...), les différents complexes mis en évidence jusqu'à ce jour. De nombreux spectres et une abondante littérature complètent chaque chapitre.

Ce livre extrêmement bien documenté est le premier du genre. Il sera donc très apprécié des chercheurs spécialisés dans ce domaine auxquels il rendra sans doute de très grands services.

M. Larchevêque.

Water and Water pollution Handbook, Vol. 4, par Leonard L. Ciaccio, publié par Marcel Dekker, New York, 1973, 29,50 F.

Ce volume est le quatrième ouvrage d'un traité qui aborde l'étude de l'eau et de sa pollution. Il est consacré aux techniques instrumentales utilisées pour la détection de substances organiques et inorganiques ainsi que pour la radioactivité dans les eaux naturelles et résiduaires. Ce livre contient neuf synthèses et l'index des quatre volumes de la série.

I. — *Détermination d'éléments métalliques présents en faible pourcentage*, par J. F. Cosgrove et D. J. Braco, 188 références.

Ces auteurs donnent des notions sommaires concernant les principes, l'instrumentation et les applications de la spectroscopie d'émission, de rayons X et de flamme (émission de flamme, absorption et fluorescence atomique).

II. — *La mesure de la radioactivité de l'eau*, par B. Kahn, 62 références.

Ce chapitre résume les techniques de la radiochimie analytique. Ses deux étapes — la séparation chimique et la détection de radiation — ainsi qu'un exemple typique pour un échantillon d'eau forment l'essentiel de l'exposé.

III. — *La surveillance des systèmes d'eau*, par P. J. McNelis, 33 références.

On y présente les différentes étapes d'un système de surveillance et d'avertissement, à partir de l'échantillonnage jusqu'à la présentation finale des résultats des analyses physiques ou chimiques. La mesure à distance et les facilités offertes par l'utilisation des ordinateurs sont aussi discutées.

IV. — *Les méthodes automatiques et les systèmes d'instrumentation utilisés pour l'analyse de l'eau*, par L. Ciaccio, R. Cardenas et J. S. Joris, 464 références.

Cet important chapitre traite des caractéristiques générales des méthodes analytiques, des composantes des systèmes d'instrumentation et de leurs erreurs possibles. Les paramètres à mesurer font l'objet d'une étude détaillée. Ils sont classifiés en paramètres sélectifs ou non, se référant

à la détection d'espèces spécifiques moléculaires et ioniques.

Dans chacun des cinq exposés suivants, on explique brièvement les principes généraux de la méthode, la conception et les conditions d'opération des instruments, ainsi que les considérations expérimentales. Des applications typiques sont présentées.

V. — *La chromatographie en phase gazeuse*, par C. Cukor et H. Madlin, 181 références.

VI. — *La spectrométrie de masse*, par J. Roboz, 56 références.

VII. — *La spectroscopie infrarouge*, par F. S. Parker, 105 références.

VIII. — *Les techniques de luminescence*, par P. A. St-John, 142 références.

IX. — *Les techniques électrochimiques*, par J. Maienthal et J. Taylor, 153 références.

Par la présentation d'une multitude de techniques expérimentales dans le domaine de l'analyse des eaux naturelles et résiduaires, et par le très grand nombre de données bibliographiques, ce livre constitue un excellent ouvrage de référence et de documentation. Les chimistes et les ingénieurs de traitement des eaux, des services sanitaires et les responsables de contrôle de la pollution pourront y trouver un exposé clair des différentes techniques nécessaires pour leur travail.

A. Omar.

Colloque n° 196: Processus électroniques simples et multiples du domaine X et X-UV (Paris 21-25 septembre 1970), Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1971, 344 p., 90.30 F.

Le haut niveau scientifique des Colloques internationaux du C.N.R.S. est connu de tous les chercheurs, il est inutile d'insister sur l'intérêt que peuvent présenter les actes de ce 196^e Colloque consacré aux processus électroniques simples et multiples du domaine X et X-UV.

Dans cet ouvrage le lecteur retrouvera les textes des communications qui étaient orientées sur deux grands thèmes :

1. Les mécanismes d'ionisation primaire par photons et électrons; processus de réorganisation du cortège électronique; états atomiques multiplement ionisés.
 2. Les processus électroniques dans les solides; étude des structures de bandes par spectroscopie X et spectroscopie électronique); interprétations théoriques.
- J. P. Contour.

Crystal structure (Second edition), par Ralph W. G. Wyckoff, Vol. 4 : Miscellaneous inorganic compounds, silicates and basis structural information, 566 p., 235 s. Vol. 5 : The structure of aliphatic compound, 1971, 785 p., 200 s. Vol. 6 (part. 2) : The structure of benzene derivatives : 1971, 615 p., £ 17,50. publiés par John Wiley and Sons, Chichester.

Après les trois premiers volumes de la seconde édition qui présentaient les structures cristallines des composés minéraux de différents types ainsi que des hydrates et ammoniacates, l'auteur aborde ici dans le *volume 4* les structures ne rentrant pas dans la classification précédemment adoptée. Il y expose tous les types de structure des silicates et donne des généralités sur la symétrie des cristaux et la liaison chimique (groupes spatiaux, liaison ionique et covalente, etc...). Le *volume 5*, réservé à la chimie organique, regroupe les structures des composés aliphatiques (hydrocarbures et dérivés, composés à longues chaînes et acides aminés). Le *volume 6* (partie 2) est lui, consacré aux produits organiques contenant plusieurs cycles benzéniques. La

classification utilisée prend pour base le nombre de ces derniers dans chaque composé : (2,3 et plusieurs cycles). Viennent ensuite les dérivés du naphthalène, de l'anthracène et les composés à noyaux condensés.

La présentation générale de chaque structure est restée inchangée, l'auteur adoptant celle des volumes précédents. Rappelons que le lecteur y trouvera, pour chacune d'elle, le système et les paramètres de la maille élémentaire, le groupe spatial, les coordonnées des atomes indépendants (avec parfois les écarts-types correspondants) ainsi que les longueurs et les angles des liaisons les plus intéressantes. Si le facteur de reliabilité « R » est parfois précisé, les facteurs d'agitation thermique des atomes sont toujours omis. Deux représentations de chaque structure sont en général proposées : une projection ainsi qu'une vue « compacte » (quoique cette dernière n'apparaît pas pour les structures les plus complexes). L'auteur, brièvement, indique alors les particularités de la structure (environnement, coordination, chaînes, etc...) et fait un examen critique des résultats (distances interatomiques improbables, valeurs inhabituelles d'angles de liaison, etc...). Enfin, chaque chapitre se termine par une table bibliographique qui renvoie le lecteur à la fin de l'ouvrage où les articles sont classés par année. (Cette bibliographie est le plus souvent arrêtée trois ans avant l'année de parution). Deux tables des matières par sujet et par formule terminent ces volumes.

Ces ouvrages sont le fruit d'un travail de synthèse et de préparation considérable. Les différentes illustrations y sont toujours établies avec un très grand soin. Cependant, malgré cet effort, elles demeurent souvent difficilement compréhensibles pour certaines structures complexes. Aussi, aurait-on souhaité, pour ces dernières, voir apparaître des représentations stéréoscopiques claires. Ces différents volumes restent cependant d'un intérêt capital pour tous les chercheurs amenés à résoudre des structures cristallines ou à utiliser les données cristallographiques qui y sont rassemblées. Ils peuvent aussi être consultés avec bénéfice par tout enseignant désireux d'élaborer et d'illustrer un cours de chimie structurale.

André Dereigne.

Microscopie des milieux cristallins, par A. Beugnies, publié par Dunod, Paris, 1970, 190 p., 44 F.

Cet ouvrage reproduit le cours d'optique cristalline enseigné par le Professeur A. Beugnies, à la Faculté Polytechnique de Mons, aux étudiants du cycle supérieur des années de spécialités « Mines », « Métallurgie », « Chimie » et aux ingénieurs-géologues. Il est consacré aux méthodes d'étude des propriétés optiques des milieux cristallins à l'aide du microscope polarisant. Cet instrument qui est sans nul doute l'un des plus utiles dans les recherches pétrographiques ou minéralogiques permet non seulement de déterminer les caractéristiques optiques des minéraux mais d'identifier avec sûreté des échantillons microscopiques. Après avoir rapidement défini les éléments constitutifs d'un microscope polarisant et rappelé les notions d'optique cristalline nécessaires à la compréhension des chapitres qui suivent, l'auteur, dans une première partie s'intéresse à l'observation diascopique ou en lumière transmise, des milieux transparents (93 pages). Une seconde partie est réservée aux observations épiscopiques ou en lumière réfléchie, plus propices à l'étude des milieux absorbants ou opaques (59 pages). Dans les deux cas, les phénomènes sont décrits en lumière parallèle (orthoscopie) et en lumière convergente (conoscopie). D'un point de vue théorique, la transmission, l'absorption

et la réflexion de la lumière, sont traitées à partir d'un formalisme unique découlant directement de la théorie électromagnétique.

Les développements mathématiques, toujours concis, sont limités au strict nécessaire.

Par contre, sur un plan plus pratique, l'utilisation proprement dite du microscope ou dispositifs annexes, la description des figures d'interférence variées susceptibles d'être observées, sont détaillées avec soin.

Une bibliographie choisie, permet au lecteur qui le souhaiterait, d'approfondir l'un ou l'autre des sujets abordés.

Ce livre s'adresse à un public possédant déjà des bases solides en optique physique. Il ne peut manquer d'intéresser tous les utilisateurs du microscope polarisant, chercheurs ou étudiants du 3^e cycle, qui désireraient compléter efficacement leurs connaissances en ce domaine.

G. Bugli.

The determination of ionization constants,
par A. Albert and E. P. Serjeant,
publié par Chapman Hall, London, 1971, 115 p., £ 2,50.

The Determination of Ionization constants... ce titre est suivi d'un qualificatif « a laboratory manual » : ce livre est effectivement cela. La première édition parue en 1962 sous le titre « Ionization Constants of Acids and bases » a eu un réel succès et les auteurs mettent à notre disposition ce qu'ils appellent « a pK service », c'est-à-dire le mode opératoire à utiliser pour déterminer un pK inconnu. Le livre s'adresse principalement aux organiciens et aux biochimistes non initiés qui ont besoin au cours de leurs recherches de déterminer un pK. Il est recommandé au débutant avant tout essai sur un produit inconnu de refaire avant toute chose quelques manipulations de base extrêmement bien décrites. La progression est excellente et des appendices placés en fin de livre permettent rapidement de revoir la théorie.

Cet ouvrage est divisé en 8 chapitres :

1. *Introduction,*
2. *Détermination d'un pK par potentiométrie utilisant une électrode de verre,*
3. *Raffinements de cette méthode : appareillage et calculs,*
4. *Détermination d'un pK par spectrométrie,*
5. *Détermination d'un pK par conductimétrie,*
6. *Relation entre la solubilité et l'ionisation,*
7. *Zwitterions,*
8. *pK d'acides et de bases courants,*
9. *Appendices.*

En conclusion, ce petit livre fournit d'une excellente manière la technologie de la détermination d'un pK et cela peut rendre de réels services à bon nombre de chimistes organiciens et de biochimistes.

Y. Leroux.

Recent advances in gas chromatography,
par Irving I. Domsy and John A. Perry,
publié par Marcel Dekker, New York, 1971, 414 p., \$ 19,50.

En complément au très connu « Annual Short Course in Gas Chromatography » développé depuis 1962 par le « Chicago Gas Chromatography Discussion Group », un ensemble de dix conférences a été sélectionné durant le printemps de 1969. Sept communications provenant de séminaires renommés ont été ajoutées et l'ensemble constitue le présent ouvrage.

Ces conférences sont à l'intention des spécialistes de la chromatographie en phase gazeuse, dont les recherches atteignent un très haut niveau de compétence. Elles tendent à permettre au lecteur une compréhension approfondie des phénomènes qui se déroulent à la frontière de la chromatographie instrumentale et de la théorie. Chaque sujet est présenté par un auteur dont les

travaux font autorité en la matière. On y trouvera, parmi d'autres thèmes, des discussions sur les traitements par ordinateurs, ou sur les diagrammes de propagation des gaz dans les colonnes, dont l'intérêt principal est constitué par la détermination des débits et, en conséquence, par le temps d'éluion de l'échantillon.

Notons l'exclusivité de la publication de certains de ces articles, ce qui fait toute la valeur de ce volume.

G. Djéga-Mariadassou.

Automotive emission control,
par William H. Crouse,
publié par McGraw-Hill, Düsseldorf, 1971, 136 p.

L'automobile symbole du progrès technique au service de l'Homme, se trouve depuis quelques années mise en accusation par suite de la pollution atmosphérique qu'elle produit. Si l'Homme veut continuer à vivre dans les villes, il est indispensable qu'il utilise son potentiel scientifique et technique afin de résoudre les multiples problèmes que posent les émissions urbaines de polluants et en particulier celles provenant des moteurs d'automobiles. La première prise de conscience est venue des États-Unis et le livre de Crouse décrit d'une part les moyens dont disposent actuellement les constructeurs automobiles américains et d'autre part les perspectives d'avenir. Il s'agit d'un ouvrage de vulgarisation apte à donner les informations techniques de base nécessaires aussi bien au technicien automobile, qu'au chercheur et au législateur.

L'auteur traite tout d'abord des manifestations de la pollution atmosphérique et en particulier du « smog » de Los Angeles ainsi que de la chimie de la combustion et du fonctionnement du moteur. Les diverses sources de pollution présentées par les véhicules automobiles (gaz d'échappement, vapeurs d'hydrocarbures...)

sont ensuite examinées en détail. Après avoir décrit avec leurs avantages et leurs inconvénients, les moyens envisageables pour la propulsion des automobiles. L'auteur passe en revue les diverses améliorations techniques et inventions mises en œuvre pour réduire les émissions de polluants. La dernière partie de l'ouvrage est plus technique et traite des moyens de vérification, de réglage et d'entretien des divers dispositifs actuellement en service aux États-Unis.

La présentation du livre de Crouse, qui s'adresse à un très large public, est claire et concise. Chaque sujet traité est abondamment illustré. Bien que ne présentant que des spécifications et des techniques spécifiquement Nord-américaines, cet ouvrage sera lu avec profit par les non-spécialistes soucieux de s'informer des problèmes posés par la pollution automobile et des solutions qui peuvent y être apportées.

C. Leclère.

Influence des changements de phase sur les propriétés physiques des corps solides.
Textes réunis et édités par J. P. Suchet,
publié par Masson, Paris, 1970, 186 p., 65 F.

Ce livre réunit douze communications présentées à l'occasion de « séminaires de chimie de l'État Solide » consacrés à l'influence des changements de phase sur les propriétés physiques des corps solides.

A en juger par la diversité des sujets traités, le thème choisi à su favoriser les contacts interdisciplinaires et plus précisément ceux entre métallurgistes et minéralistes. Si cette diversité exclut toute tentative d'analyse, elle constitue à coup sûr l'un des principaux intérêts de ce recueil et une source appréciable d'informations.

Le lecteur peut en effet, en un nombre restreint d'articles de qualité, avoir un aperçu des multiples techniques susceptibles d'être utilisées pour suivre les transformations de l'état solide, bien que le choix et le champ d'application d'une

méthode donnée soient souvent tributaires de la nature du composé à étudier.

Il est évident que ce type d'ouvrage ne peut constituer un exposé ordonné et exhaustif dans le domaine concerné mais il a le mérite de susciter la curiosité et de relater la confrontation des idées et des interprétations d'écoles distinctes.

G. Bugli.

Bindung, Struktur und reaktionsmechanismen in der organischen chemie,
par Ivan Ernest,
publié par Springer Verlag, Wien, 1972, 389 p., DM 98.

Ce livre, consacré à la chimie organique théorique comprend deux parties. La première, plus générale, concerne la structure des composés organiques (les orbitales atomiques et moléculaires, les liaisons σ et π , la stéréochimie des diverses chaînes carbonées, la chiralité et l'isomérisation optique, la polarité et la polarisabilité des liaisons, l'hyperconjugaison...) la caractérisation et la classification des réactions.

Dans la deuxième partie, l'auteur étudie les types particuliers de réactions : les réactions ioniques (substitution nucléophile et électrophile sur le carbone saturé, élimination, addition sur les systèmes insaturés, substitutions aromatiques et les transpositions), les réactions radicalaires (généralités sur les radicaux, leur formation, les réactions de substitution, addition, transposition), les réactions multicentres (les cycloadditions, les réactions électrocycliques, sigmatropiques et les relations de symétrie des orbitales).

Cet ouvrage, destiné aux étudiants de chimie, est particulièrement clair, simple et les nombreux exemples, soigneusement choisis, retiennent l'attention. L'exposé s'appuie toujours sur la littérature la plus récente, plus de 600 citations de travaux originaux, monographies, revues, ouvrent accès à une information plus complète (à la fin du livre se trouve un index des auteurs cités). Voici un volume qui rend compte des théories modernes et que tout chimiste lira avec profit.

Th. Cuvigny.

Chemical kinetics and reactor design,
par A. R. Cooper et G. V. Jeffreys,
publié par Oliver and Boyd, Edinburgh, 1971, 390 p.,
£ 3,50.

Le présent ouvrage est le premier d'une série de textes coordonnés, couvrant tout le domaine des opérations de génie chimique. Les auteurs traitent les principaux types de réactions, la construction et l'analyse des réacteurs, l'ensemble étant du niveau d'une très bonne maîtrise. Les lecteurs ayant acquis ces connaissances seront capables d'aborder des études du niveau d'un troisième cycle, ou d'acquérir, de façon profitable, une expérience industrielle dans ce domaine.

Après une brève introduction aux réactions appartenant au domaine du génie chimique, on aborde avec le second chapitre les conséquences des premier et second principes de la thermodynamique, appliqués aux systèmes clos et dynamiques. Une comparaison est établie entre les conclusions qui se dégagent de ces deux techniques. Le chapitre 3 discute des méthodes utilisées dans les laboratoires pour déterminer les paramètres expérimentaux

de la cinétique réactionnelle ; on en déduit les équations de vitesse appropriées. Les sept chapitres suivants développent les possibilités d'application de ces équations, pour le choix et la spécification des réacteurs. Les auteurs envisagent successivement les réactions monophasiques, puis les systèmes diphasiques mettant en jeu des réactions simultanées et des processus de transferts de masse. Au cours de l'exposé, de nombreuses applications industrielles sont traitées, qui fournissent de précieuses indications sur les caractéristiques et les paramètres physiques des réacteurs. Par ailleurs, le lecteur trouvera à la fin de chaque chapitre fondamental, un large éventail de problèmes.

Si ce premier volume présente surtout un aspect mathématique, les trois autres aborderont les problèmes de transfert de chaleur, de transfert de masse et de dynamique des fluides.

L'ensemble constitue un outil indispensable à tout ingénieur dont le calcul des réacteurs, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou du prototype, est un souci permanent.

G. Djéga-Mariadassou.

Preparative organic chemistry,
par G. Hilgetag and A. Martini,
publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972, 1181 p.,
£ 21,24.

Cet ouvrage représente la quatrième édition du livre de Weigand, « Chimie organique expérimentale » dont la première édition date d'environ trente ans. Mais, il a été complètement refondu par G. Hilgetag et est maintenant rédigé en anglais. La première version traitait successivement des problèmes d'appareillage, des réactions et des méthodes d'analyses. Le présent ouvrage se limite aux seules réactions et y gagne ainsi une remarquable unité. Chaque chapitre, et plus précisément, chaque type de réaction est rédigé par un spécialiste différent.

L'ouvrage classe les réactions en quatre grands types :
a) les réactions qui ne modifient pas le squelette carboné (hydrogénation, formation de liaisons carbone-halogène, organométalliques, etc...);
b) les réactions de formation de liaisons carbone-carbone (addition à des liaisons multiples, réaction de Friedel, etc...);
c) les réactions de coupure de liaisons carbone-carbone;
d) les réactions de réarrangement.

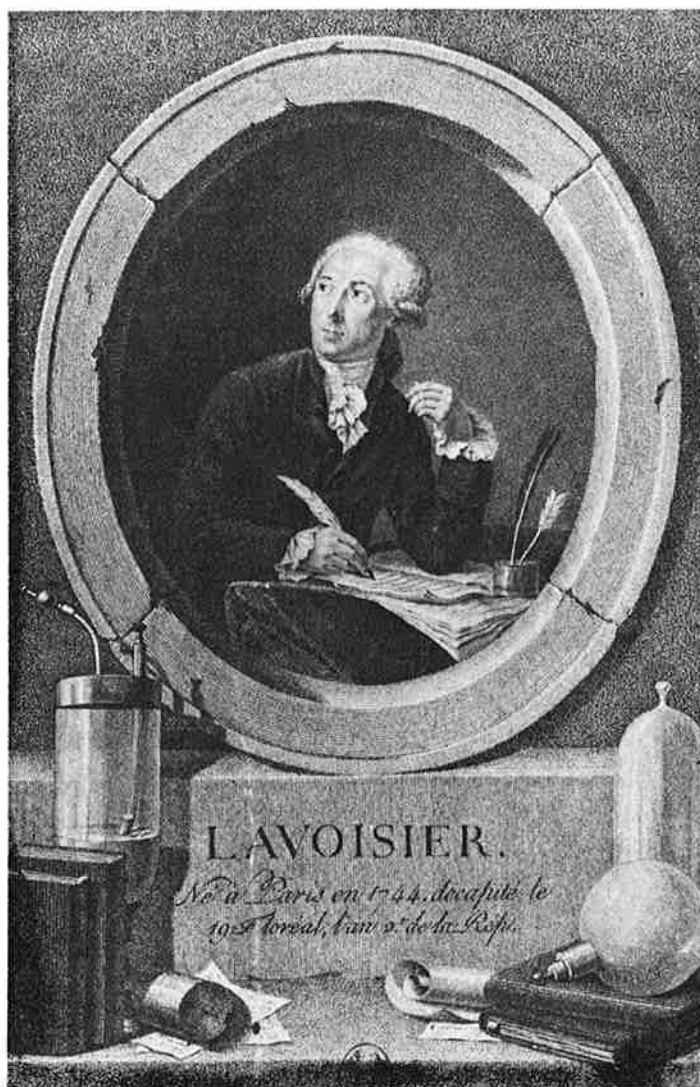
Trois appendices complètent le livre et traitent de la purification des solvants, de la production des différents gaz utilisés en chimie organique (HBr, HCN, ...) et des techniques de travail sur des microquantités.

Cet ouvrage est très complet puisqu'il traite, par exemple, de la formation de liaisons carbone deutérium ou carbone-phosphore, et extrêmement bien documenté (la bibliographie est arrêtée en 1967).

Moins théorique que le House, il se rapproche assez, toutes proportions gardées, de la série des Houben-Weil. C'est certainement un des meilleurs livres expérimentaux que l'on puisse actuellement trouver. Un tel ouvrage permet en quelques minutes d'avoir une vue d'ensemble assez précise de la plupart des grandes réactions de la chimie organique et surtout d'en connaître les limites. On peut considérer, à ce titre, qu'il est indispensable à tout laboratoire de chimie organique.

M. Larchevêque.

Lavoisier *
(1743-1794)



Antoine-Laurent Lavoisier.
Gravure d'après David.
(Photo H. Roger-Viollet).

S'il fut fâcheux de soutenir il y a un siècle, avec emportement et dans l'amertume d'une défaite, que la chimie était « française » **, comment aussi ne pas

* L'essentiel de cette chronique a été emprunté à une *Vie de Lavoisier* éditée en 1966 par la librairie Plon.

** Cette affirmation était d'Adolphe Wurtz, ardent patriote alsacien qui l'avait inscrite en tête de son important *Dictionnaire de Chimie*.

affirmer que cette partie des sciences dut à Lavoisier son premier essor ? Alors vint un homme, nous dit Jean-Baptiste Biot, qui joignait à une grande fortune des qualités ordinairement contradictoires : la précision, qui mesure les détails, le génie qui généralise. En fait, toute l'explication est là. Et ce n'est pas une source de moindre étonnement que le coup de force, en la circonstance, ait été engagé par un timide juriste aux usages adoucis par le monde, par un observateur dépouillé et sans hargne. Rien en cet apprenti financier qui ait pu respirer le non-conformisme, l'attire pour un bouleversement. Son aisance, ses fonctions, ses attaches, tout s'accordait pour qu'il demeurât dans la paix des traditions, loin des éclats ou des risques de la révolte. Au vrai, il allait en être bien autrement.

Antoine-Laurent Lavoisier naît à Paris en 1743, l'année même où Louis XVI s'est écrié après la mort du cardinal André-Hercule de Fleury : « Plus d'hommes en France ! » On le baptise gentiment près de l'Hôtel de Ville, à Saint-Merri, la paroisse des opulents banquiers de la rue des Lombards. Originaire de Villers-Cotterets, près de Soissons, sa famille est on ne peut plus bourgeoise. Un aïeul à la tête d'une poste aux chevaux, un père procureur au Parlement, un oncle notaire au Châtelet. De l'instruction, de la notoriété, de bonnes manières, du bel argent. Dès le berceau, vraiment, tout est au rendez-vous pour une existence tranquille et privilégiée.

Orphelin de mère en 1746, élevé par une tante, Antoine-Laurent entre à l'âge prévu, vers les dix ans, au Collège des Quatre-Nations, cette institution relativement moderne que Louis XIV a fait édifier en bordure de la Seine, près de la porte de Nesle *. Externe sérieux, le jeune élève obtient, en rhétorique, un deuxième prix de discours français au Concours général. La Caille, astronome célèbre, est cependant attentif. Il veut éveiller le collégien aux sciences en le poussant à suivre les cours de Jussieu, puis de Rouelle. Et c'est aussitôt le découragement pour son protégé. Écoutons-le. « J'étais accoutumé à cette rigueur de raisonnement que les mathématiciens respectaient dans leurs ouvrages... En chimie, c'était une toute autre marche... On présentait des mots qu'on ne savait pas encore définir. » Mais la persévérance, l'acharnement, la curiosité, dissipent vite cette déception. Deux longs voyages avec l'éruddit naturaliste Guettard feront le reste pour forcer une vocation encore hésitante. Avec succès. Quelques travaux personnels, et voilà le novice membre-adjoint de l'Académie. On est en 1768. Il a vingt-cinq ans. Il n'est pas tout à fait seul dans la vie, semble-t-il.

Antoine-Laurent se marie en 1771, dans l'aristocratique chapelle du Contrôle des finances. Il épouse Anne-Marie Paulze, la fille d'un fermier général, la nièce du tout puissant abbé Terray. Ici encore du savoir, du maintien, de la réputation, une enviable dot. Lors de la brillante fête donnée pour la signature du fort coquet contrat de vingt mille livres de rente, qui donc aurait entrevu que l'époux tant choyé et son riche beau-père monteraient un jour, ensemble, sur l'échafaud de la place Royale ? Et à cette heure de flatteuse émotion, qui donc aurait imaginé que la ravissante jeune femme portant dès sa quinzième année un nom bientôt illustre convolerait plus tard, en secondes noces, avec un certain comte de Rumford ?

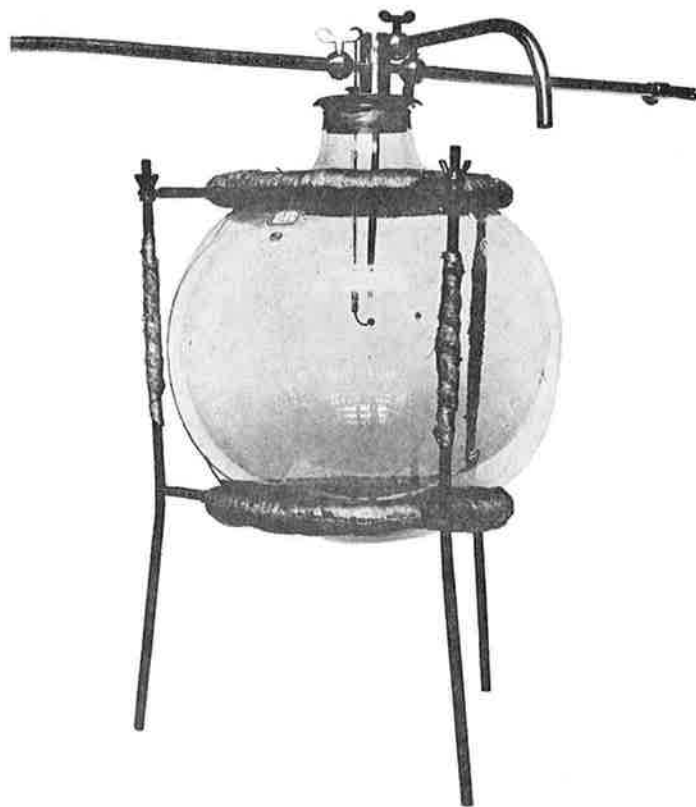
N'en soyons pas surpris, la carrière de Lavoisier est rapide. Installé à la Ferme, ensuite à la Régie des

tabacs, il est nommé par Turgot régisseur des poudres en 1775. Et puis encore, membre associé de l'Académie dès 1772, il devient pensionnaire en 1778, directeur en 1785. La Royal Society l'élit en 1788. Le Tout-Paris l'approche. Les Rois l'estiment. Il est reçu. Il reçoit. Quoi de mieux ?

*
* *

N'allons surtout pas fabuler en croyant qu'une écrasante administration collectrice d'impôts va gêner l'activité expérimentale du débutant fermier général. Il n'en est rien. Aussi singulier que cela semble, il y a même là une sorte de présent, une faveur des dieux, une providence, comme on l'observe si souvent dans les destins d'exception. Il n'y a pas désobligance à l'admettre, un organisme rigoureux, ponctuel et volontiers tâtilon s'accorde merveilleusement chez le jeune Lavoisier avec un besoin d'ordre presque maladif, qui touche parfois à la manie. Il fortifie son exactitude. Il développe sa minutie. Il l'entraîne à d'innombrables précautions. A l'opposé de ce qu'on aurait pu craindre, il prend ainsi très tôt une extraordinaire part d'influence sur son sens logique déjà peu commun.

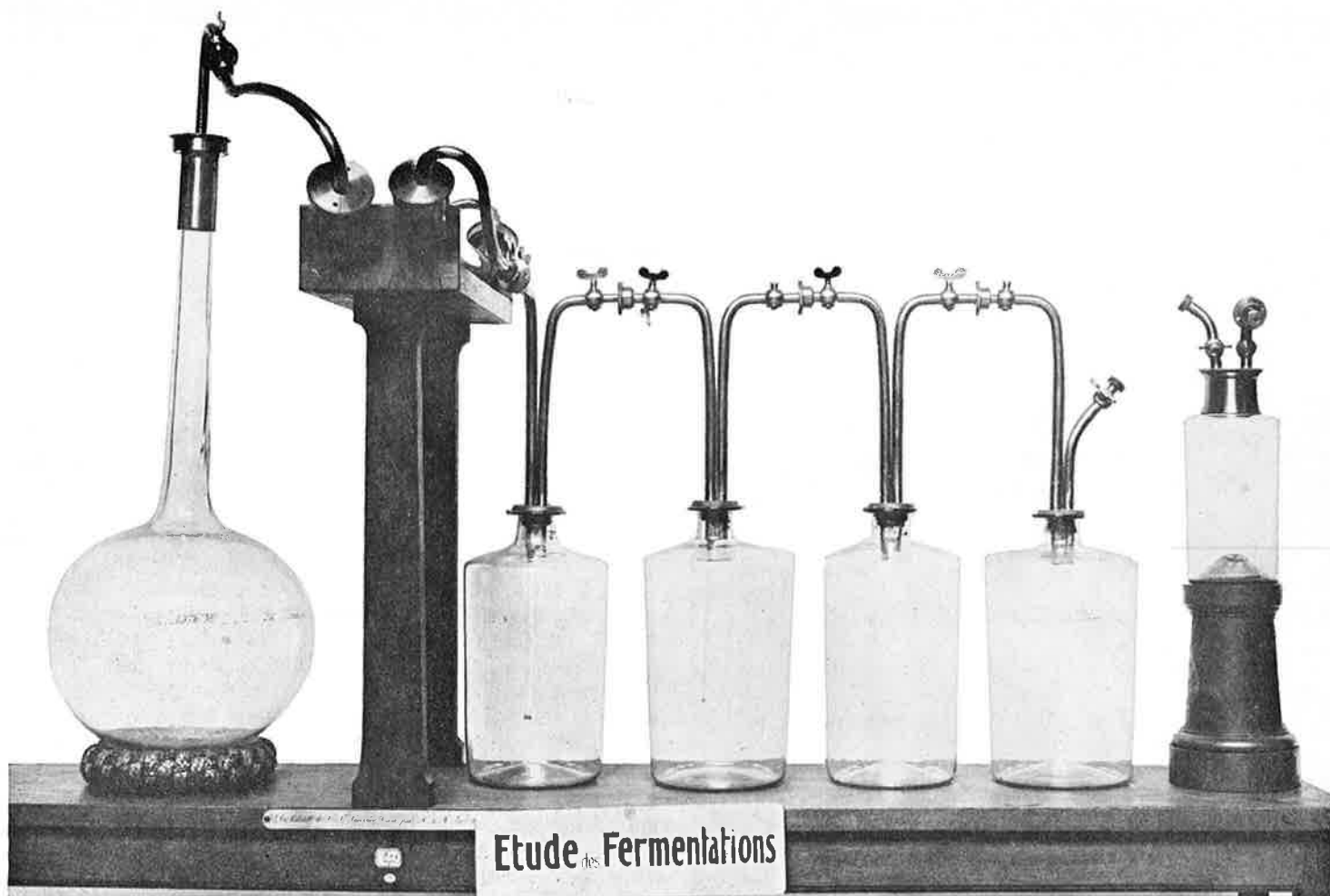
Le rôle de la Ferme apparaît ici d'autant plus positif que les recherches entreprises heurtent d'emblée les idées en cours, celles que l'Europe entière a retenues depuis qu'elles ont été professées à Berlin par le séduisant bavarois Georg-Ernst-Stahl. Il est alors admis, on le sait, qu'un principe immatériel et insaisissable, le fameux



Instruments de laboratoire de Lavoisier. Ballon pour la synthèse de l'eau (1784), conservé au Conservatoire des Arts et Métiers. (Photo H. Roger-Viollet).

phlogistique, existe dans tous les corps qui brûlent. Si l'on calcine à l'air un métal, le phlogistique s'en échappe et il reste une « chaux ». A l'inverse, si le soufre et le charbon sont mêlés à cette chaux, ils en régénèrent le métal en cédant leur phlogistique. Sur ce mode, c'est un enchantement de tout expliquer, comme par miracle. La théorie puise son charme dans une parfaite négligence des considérations pondérales. A Paris,

* Emplacement actuel de l'Institut de France, quai Conti.



Instrument de laboratoire de Lavoisier.
Appareil pour l'étude de la fermentation putride.
(Photo H. Roger-Viollet).

au Jardin du Roi, l'honorable Macquer définit solennellement le phosphore comme une combinaison de phlogistique avec un acide particulier. C'est une sorte de soufre, ajoute-t-il. Qui ne l'aurait compris ?

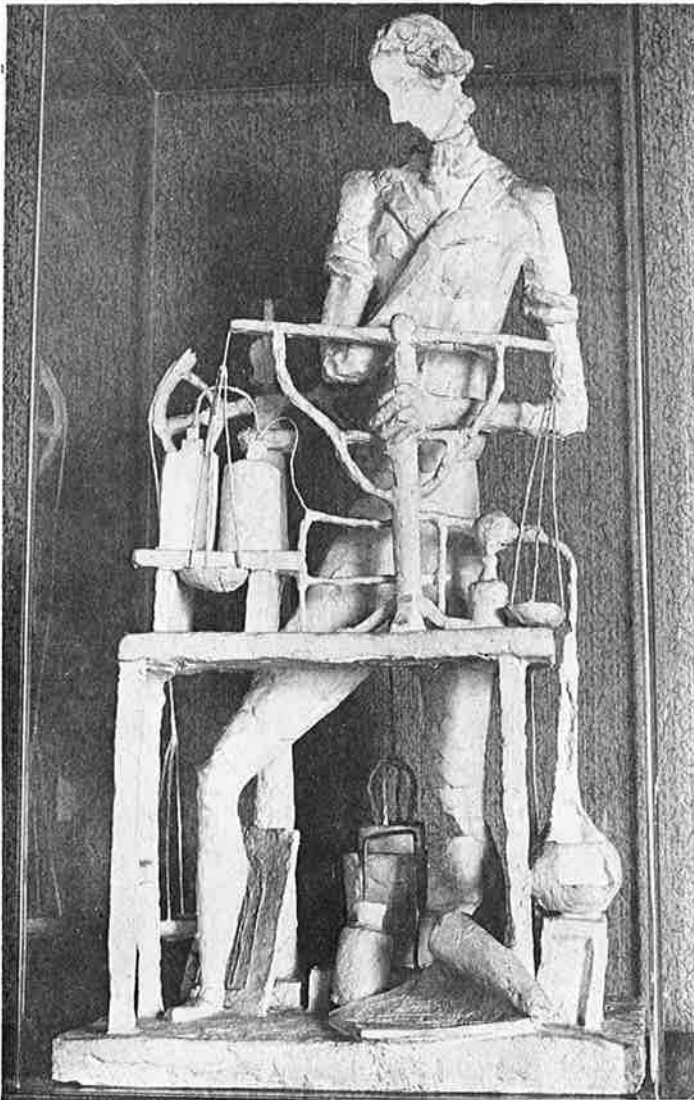
Dans la confusion qui règne, l'incomparable mérite de Lavoisier sera de faire appel à l'exactitude des pesées, à la rigueur des techniques et à la finesse de l'appareillage, à l'ordonnance des démonstrations, aux vertus d'un métier « où la main est l'instrument des instruments ». Affranchies des dadas subtils de la philosophie, les méthodes qu'il crée permettront soudain d'assembler les résultats, de dégager d'un ensemble désormais précis des lois universelles. Après une longue période d'égarements et d'incertitudes, ce sera là son génie. Après vingt années de recherches fiévreuses, après une vingtaine de lectures à l'Académie, accompagnées ou non de démonstrations saisissantes, tel sera le bilan de sa prodigieuse existence quand une main qui se dit vengeresse choisira jalousement d'en finir avec sa gloire.

Les grandes étapes ayant édifié peu à peu l'œuvre qui nous occupe, dans une progression admirable de raisonnement, sont suffisamment connues pour ne pas y revenir dans le détail. « Je n'ai d'autre mérite, confie Lavoisier, que d'avoir répété les expériences, et surtout de les avoir rangées dans un ordre propre à présenter des conséquences... Les découvertes ne se commandent pas. » En résumant à l'extrême les faits établis, c'est l'oxygène, substance fondamentale, qui est l'unique et grand responsable des combustions de la matière à l'air libre. Il est l'élément simple et défini qui engendre les oxydes, qui forme les acides, qui entretient la flamme, qui autorise la vie. Ce lien mystérieux que

personne n'a encore entrevu, le voici d'un seul coup en lumière. Bref, l'oxydation est le grand phénomène, celui qui régit tout ce que les chimistes ont observé en un siècle.

Aussi patents soient les faits, leur allure franchement révolutionnaire ne va pourtant pas recueillir un accord immédiat. Qui donc s'en étonnerait, on grogne, on discute, on ergote, on regimbe, on proteste, on se scandalise. L'Université, où qu'elle siège, justifie son douillet septicisme par le souci grandiose de conserver sans péril, dit-elle, tout ce qui fut si péniblement appris. Doucement endormie dans ses croyances centenaires, elle supporte mal les opinions émises hors de son acquiescement. Et pour finir, aussi étrange que cela puisse paraître à certains, c'est à l'Académie, à l'Académie seule et à sa clairvoyance que Lavoisier doit d'imposer ses vues. A ne citer que la plus mémorable des expériences qui l'ont séduite, c'est l'étude exemplaire de l'eau par analyse et par synthèse qui a fixé son attention, ce mois de février 1785, sur le laboratoire désormais célèbre de l'Arsenal. Ainsi donc vont les choses qu'en 1791 un accord quasi-général se dessine. Le pouvoir diabolique de la routine est graduellement vaincu par la clarté des observations, par les réalisations magistrales, par la solidité d'une idée directrice qui vient d'assurer à la pensée chimique une évolution sans égale. Tout comme Newton avait su réfuter, cent ans plus tôt, la théorie des tourbillons de Descartes.

Il apparaissait dès lors urgent, pour achever l'œuvre, de réviser le langage, de créer une nomenclature. « C'est peut-être maintenant, écrit Lavoisier, ce qu'il y a de plus pressé. » La nouvelle charte est publiée en 1787. Toute science physique, annoncent ses auteurs, est



Lavoisier, par Zadkine
(Propriété de la Société Chimique de France.)

nécessairement formée de trois choses : la vue des faits, les idées qui les rappellent, les mots qui les expriment. C'en est aussitôt fini avec la terminologie culinaire de l'huile de vitriol, de la crème de soufre, du foie de soufre et du beurre d'antimoine. Les règles nouvelles font état de combinaisons simples et binaires. Elles distinguent surtout des composés oxygénés, oxydes ou acides, dont l'union conduit aux produits ternaires et spécialement aux sels. Les corps simples sont naturellement ceux dont aucune décomposition n'a pu encore être provoquée ni décelée. Les substances fondamentales en dérivent par leur union avec l'oxygène. C'est enfin l'usage de suffixes constants et explicites que l'on préconise. Suffixes en yde, en ure, en ate, et tant d'autres.

Sans doute ce système général comporte-t-il encore de sérieuses lacunes, qui deviendront vite évidentes. L'ensemble ne provoque pas moins une telle satisfaction qu'il arrache derechef à un mathématicien cette pieuse confiance : « La chimie devient aussi simple que l'algèbre. »

*
* *

Tout au long de son intense effort, Lavoisier n'a rien laissé percevoir qui ne fut discret. Mais il est aussi resté, on doit le dire, dans cette disposition de l'âme qui incite avant tout au travail de l'intelligence, sans trop subir les confidences du cœur. Attentif à ses obligations, insensible aux murmures, c'est sa faiblesse d'être peu soucieux des réactions humaines, d'en sous-estimer l'importance. Il a vécu dans un monde à part, sans percevoir les périls auxquels l'exposait son indifférence.

Lorsque survient la tempête, son ébahissement est total. Le ferme générale ? Une organisation, juge-t-il, où les comptes sont bons, à l'abri des erreurs. La Régie des tabacs ? Un office, admet-il, où les fraudes devaient être réprimées. L'homo ordinatus néglige la qualité des choses, le mal-fondé des profits de la Ferme comme les vices punitifs des Régies. Au lendemain de ce Quatorze Juillet où l'Arsenal, proche de la Bastille, s'est vu envahi, il a bonnement adressé à ses services une circulaire administrative. A la veille de 89, il a déjà bravé l'opinion en dressant une enceinte qui protégeait l'octroi. Et lorsque la disette s'installe dans le grondement populaire, une perquisition déniche dans ses caves une réserve dont un ménage sans enfant ne saurait venir à bout. Partout l'ordre, partout la précaution, partout l'arithmétique. Nulle part l'émotion, l'abandon, l'engagement. Ce n'est pas la moindre critique que l'on peut adresser aux sciences, quand leur culte est trop exclusif, de céder au calcul une excessive part de vie.

Au milieu des élans, justifiés ou non, la froideur lavoisienne ne peut donc que surprendre, tandis qu'aucune vilénie n'est en cause. Alors à l'heure des règlements hâtifs, c'est la même impassibilité qui glace les juges, qui paralyse leur bienveillance, qui conduit sans appel à la plus abominable des exécutions.

Bientôt deux siècles se seront déroulés depuis ces événements glorieux ou tragiques. S'il est vrai que leur souvenir n'est pas effacé, le moins qu'on puisse dire est que rien n'est fait aujourd'hui pour le perpétuer. Pelletier et Caventou ont leur stèle, même modeste, au Quartier latin. Grâce soit rendue à la quinine ! De dignes artères honorent Gay-Lussac, Claude Bernard, Monge, et tant d'autres. Grâce soit rendue à leurs mérites ! Mais qu'un Lavoisier n'ait à Paris aucun boulevard, aucune place, aucun monument, cela relève d'une honte inqualifiable.

A l'heure de son Centenaire, en 1956, la Société Chimique de France avait été pressante auprès des pouvoirs publics, auprès de la Ville de Paris, auprès de l'Académie des Sciences, pour que pareille faute soit réparée. Elle avait pris l'initiative, avec l'accord diligent des Beaux-Arts, de faire exécuter par le grand sculpteur Zadkine, celui de l'émouvante Rotterdam éventrée, la maquette d'un bronze original. Mais rien n'y fit. Ses démarches se heurtèrent à l'inertie générale.

Tant il est vrai que la mémoire est souvent pétrie de légèreté.

Chemicus

Associations de chimistes d'expression allemande

L'Association des chimistes suisses

par Françoise Beer-Poitevin

C'est à l'occasion d'une Conférence de presse que nous avons pu nous entretenir avec le Président de l'Association des chimistes suisses, qui avec une demi-douzaine d'autres sociétés, est affiliée au Comité Suisse de Chimie. Président depuis 1956 du « Schweizerischer Chemiker-Verband » et actuellement co-rédacteur en chef de la revue Chimia, le Dr Lüthi a bien voulu nous communiquer des renseignements et des dates marquant l'évolution de l'Association qu'il préside et de la revue qu'il dirige, la première ayant récemment fêté le 50^e anniversaire de sa fondation, et la seconde le 25^e anniversaire de son existence.

A la naissance du « Schweizerischer Chemiker-Verband » on ne trouve aucune des fées bienfaites. Ce fut aussitôt après la fin de la première guerre mondiale. La profession chimique ne comptait guère parmi celles qui offrent des carrières lucratives. Les chimistes ayant exercé pendant plus de cinq ans déjà, devaient se contenter d'environ 7 000 francs par an. De nombreux chimistes en étaient réduits à chercher des activités supplémentaires pour subvenir à leurs besoins matériels.

Aussi, on comprendra que le « Schweizerischer Chemiker-Verband » ait pu, à ses débuts, être surtout préoccupé des conditions matérielles de ses membres, et servir presque d'office de placement.

La création de cette Association date du 4 juillet 1920 et le premier président en fut le Dr W. Muller, de Berne. Un de ses principaux soucis était la position sociale des chimistes, qui ne voulaient pas jouer, dans l'opinion publique, le rôle de Cendrillon. En 1925 encore, il y avait une crise due à la pléthore. La situation aurait été différente si toutes les usines avaient employé des chimistes ayant reçu une instruction suffisante, mais dans nombre d'entre elles, on se contentait d'un contre-maître, qui appliquait scrupuleusement les méthodes traditionnelles. Un grand nombre d'entreprises auraient donc pu employer de vrais chimistes, mais les industriels ne le comprenaient guère.

En 1925, la présidence de l'Association fut confiée au Dr F. Schneider (Belp). Le nombre des membres était d'environ 200. Comme son prédécesseur, le nouveau président n'avait en vue que les questions

d'emplois. Cet état de choses se reflète encore dans les statuts de 1946, où les buts de l'association sont axés surtout sur la promotion des intérêts professionnels des membres.

En 1927, l'assemblée tenue à Berne désigna comme président le Dr Ebert (alors à Berne, puis à Bâle). Aux activités habituelles, on ajouta des conférences, mais organisées encore sporadiquement; on s'intéressa aux études de chimie, on visita quelques entreprises.

A l'époque de la seconde guerre mondiale, de 1940 à 1946, la présidence était détenue par le Dr Charles Schweizer (à Berne, puis à Gersau), et les fonctions de secrétaire, puis de trésorier, par le chimiste diplômé W. R. Burri. Malgré les difficultés des années de guerre, des conférences et des cours ont pu être organisés. Le nombre des membres est monté à 400.

En 1945, le 28 janvier, l'Association fêta son jubilé de 25 ans d'existence. Les problèmes professionnels et matériels étaient encore au premier rang des préoccupations. Mais sur le plan scientifique, on avait fait des progrès, et la conférence qui clôtura l'assemblée, fut prononcée par le Professeur Paul Karrer, Prix Nobel de Chimie 1937, directeur de l'Institut de Chimie à l'Université de Zurich.

Le 10 mars 1946, on procéda à une réforme des statuts et à la nomination du professeur agrégé H. Mohler (de Zurich) à la présidence de l'Association. Trois ans après, le nombre de membres s'élevait à 830, succès dont le mérite revenait à M. Schürmann, de la firme Mosse, qui agissait comme conseiller pour la propagande.

Le 1^{er} octobre 1948, un bureau fut ouvert à Zurich (à l'adresse de Falkenstrasse 12), et le secrétariat fut confié à l'avocat E. A. Dünkelberg.

De nouveaux statuts ont été établis en 1951, et on donna la prépondérance aux buts scientifiques, ainsi qu'à la transmission de l'expérience et des progrès des connaissances, tout en maintenant le souci des intérêts professionnels des chimistes suisses. En 1962, on ajouta aux statuts la mention relative à l'édition de la revue « Chimia ». Les questions professionnelles tenaient encore plus de place que les activités scientifiques.

Lors de l'assemblée du 22 mars 1953, la présidence a été offerte au Dr E. Ziegler (de Kempthal). Le nombre de membres s'élevait alors à 1 000, ce qui était près du maximum qui aujourd'hui atteint 1 200.

L'actuel président, le Dr Max Lüthi (de Burgdorf) fut élu en 1956. La tâche à laquelle il a apporté toute son énergie, fut l'activité scientifique de l'Association : des conférences, des symposia de plusieurs jours, et des congrès. Souvent, les rencontres sont occasion de visites de grandes entreprises ou d'instituts. Les Journées avec conférences sont chaque fois axées sur un thème.

L'activité du Dr Max Lüthi se plaça d'emblée dans le sens de l'enseignement post-universitaire qui est devenu un des buts essentiels de l'Association. La liste des conférences organisées depuis 1956 est impressionnante par l'abondance et la haute actualité des sujets traités, mais il serait abusif d'en donner ici les titres.

La direction scientifique de ces conférences fut confiée à une commission qui réunit des spécialistes des domaines traités, dont le Professeur W. Buser (jusqu'à sa mort intervenue en 1959), son successeur le Professeur W. Jenny (de Bâle), et depuis 1965, le Professeur E. C. Grob (de Berne).

Les manifestations de l'I.L.M.A.C. (Salon international des techniques de laboratoire, de procédés, de mesure

et d'automaton) ont valu à l'Association des ressources financières qui lui ont permis des initiatives impossibles sans ces moyens. Si le bilan de 1946 donnait une somme de 5 000 francs, celui de 1969 atteignait presque 400 000 francs.

Le 14 mai 1960, fut créé le Fonds Wilhelm Buser, à la mémoire du rédacteur qui créa la revue « Chimia ». Le but du Fonds est le soutien de l'activité scientifique.

Aujourd'hui, ce fonds dispose d'environ 120 000 francs et sert à subventionner le Prix (créé en 1969) de l'Association des Chimistes suisses, qui est fixé à 4 000 francs et qui fut décerné pour la première fois à l'occasion du Cinquantenaire de l'Association. Un fonds pour les publications facilita le financement de différentes dépenses de la revue « Chimia ».

En ce qui concerne la revue de l'Association, la première publication parut au printemps 1914 (à l'occasion d'une cérémonie en l'honneur d'Alfred Werner, Professeur de Chimie à l'Université de Zurich, qui venait d'obtenir le Prix Nobel) sous le titre « Schweizer Chemiker-Zeitung ». Elle fut donc antérieure à la création de l'Association, qui l'adopta comme son organe officiel. Elle connut de grandes difficultés financières, analogues d'ailleurs à celles de l'Association elle-même.

Cette revue, qui porta plusieurs sous-titres, fut aussi, de 1919 à 1922, l'organe officiel de la Société suisse pour l'Industrie chimique. On y publia d'importants travaux, dont par exemple ceux d'Hermann Staudinger sur la synthèse du caoutchouc. Éditée au début, par la firme Rascher à Zurich, elle fut, après la transformation de la « Schweizerische Chemiker-Zeitung » en Chimia éditée par l'Association elle-même, et distribuée par Rascher. Enfin, ce fut la firme H. R. Sauerländer, d'Aarau qui en reçut la charge en 1960.

De nombreuses fois, on songea à renoncer à la publication de la revue faute de rentabilité. En 1923, elle parut sous le titre « Technik und Industrie, und Schweizerische Chemiker-Zeitung ». En 1944, elle changea de titre, redonnant la première place à sa qualité d'organe de l'Association : « Schweizer Chemiker-Zeitung, und Technik-Industrie ».

La revue « Chimia » ayant récemment fêté ses 25 ans d'existence, le Dr Max Lüthi écrivit à cette occasion son historique, où nous lisons que c'est le Professeur Agrégé Hermann Mohler, qui en était le rédacteur de 1947 à 1953.

Le premier travail, publié en 1947, était rédigé par le Professeur Paul Karrer, et eut pour thème les vitamines en tant que constituants des ferments. La revue « Chimia » eut pour but le perfectionnement de la formation des chimistes et toutes informations sur les progrès scientifiques et pratiques, sur les questions professionnelles, etc... On y publie les conférences prononcées dans les congrès et colloques organisés par l'Association.

En ce qui concerne les rédacteurs de « Chimia », au moment du départ du Professeur Mohler en mission pour l'U.N.E.S.C.O. en 1953, la charge en fut confiée au Professeur Hans Ammann, de Fribourg. De 1956 à 1959, ce fut le Dr W. Buser, en même temps rédacteur et directeur du département scientifique, qui organisa une série de Journées dont les dernières furent les conférences avec l'I.L.M.A.C. en 1959. Après lui, ce fut le Professeur H. Nitschmann, qui avec le concours de Mme Thérèse Buser prit cette tâche et qui l'exerce actuellement, avec la co-direction du Dr Max Lüthi. Depuis 1972, la revue « Chimia » a une nouvelle présentation et un sommaire bien enrichi. La rubrique « Science, Recherche » est assurée par le Professeur H. Nitschmann, et la rubrique « Praxis, Technik, Industrie » par le président, le Dr Max Lüthi. Une troisième rubrique : « Chronik, Information, Literatur » est assurée par

Mme Thérèse Buser qui assume aussi le secrétariat de la rédaction.

L'activité sociale du « Schweizer Chemiker-Verband » concerne les questions d'assurances, de recherche d'emplois, etc. Il a apporté une importante contribution à la fondation de la Chambre des Chimistes suisses et à la création d'un Registre professionnel.

Pendant de nombreuses années, l'Association des Chimistes suisses apporta sa contribution à la F.I.C.C.I.A. (Fédération internationale des cadres de la chimie et industries annexes), mais elle y a renoncé, faute d'intérêt suffisant. La politique suivie depuis l'assemblée du 5 février 1966 est celle qui prédomine actuellement, et d'où ont fini par être éliminés les soucis de la Chambre des Chimistes suisses et les questions strictement professionnelles, qui ont été confiées à une commission spéciale.

Le Salon international pour les techniques de laboratoire, etc. (I.L.M.A.C.) est sorti d'une idée qui s'est cristallisée, au début de 1958, à la suite de quelques discussions. L'Association lança une enquête auprès des firmes suisses, pour s'informer de l'opportunité d'un tel projet. Le résultat de l'enquête fut positif. On prit alors des contacts avec le directeur de la Foire suisse (Schweizer Mustermesse), le Dr H. Hauswirth. Le secteur chimique n'était alors pas aussi développé que maintenant. Les projets de l'Association furent envisagés favorablement. Pour élargir le domaine intéressé, on y adjoignit l'automatisation. Le grand mérite de la direction de la Foire suisse est d'avoir su donner un succès croissant aux manifestations de l'I.L.M.A.C. Le Salon de 1968 réunissait 545 exposants, il couvrait une surface de 9 658 m² et reçut plus de 20 000 visiteurs. L'Association des Chimistes suisses figurait comme organisateur et détenait la présidence du Comité d'organisation, tandis que la Foire suisse s'occupait de l'organisation et de l'exécution. La participation de l'Association aux recettes de la Foire lui apporta des bénéfices appréciables.

A l'occasion des Salons de l'I.L.M.A.C., on a organisé des conférences qui ont été financées par l'Association des Chimistes suisses et par la Société suisse pour l'automatisation. En 1965, l'Association des Chimistes suisses prit l'initiative de réunir toutes les sociétés suisses s'occupant de chimie ou de domaines annexes, en une Rencontre où les différentes sociétés ont donné des séries de conférences. Dix sociétés se sont réunies en un Comité de patronage et cinq d'entre elles ont participé aux conférences. En 1968, ce furent déjà douze sociétés qui formèrent le Comité de patronage, et huit y prirent une part active.

Le « Schweizer Chemiker-Verband » n'a nullement la prétention de devenir une organisation de tutelle. Les sociétés participant activement, organisent chacune de leur propre gré, leurs conférences. Les honoraires pour les rapporteurs, les frais d'impression et les dépenses en locaux et installations sont assumés par l'Association des Chimistes suisses.

Le souci de la promotion des générations montantes préoccupe l'Association. Les étudiants reçoivent la revue « Chimia » avec une forte réduction (pour 15 francs), et ils peuvent participer gratuitement aux Journées et Colloques où des droits sont exigés. En 1960, fut édité un Guide pour les élèves de Facultés et écoles de Chimie, établi par le Dr Édouard Rey et le Dr Edwin Ziegler. Cinq ans après, parut une deuxième édition, et toutes deux ont été subventionnées par l'industrie et offertes aux élèves des lycées et aux conseillers professionnels. La propagande pour les métiers chimiques se heurte à bien des difficultés. On a cru trouver un remède en organisant des cours d'enseignement post-universitaire pour les professeurs des lycées espérant qu'il en résulterait une amélioration de leurs leçons. Cette tâche est assumée depuis des années par la Société suisse des industries chimiques. Celle-ci s'efforce de trouver les moyens nécessaires pour donner une meilleure « image de marque » de la chimie, et ainsi éveiller chez les jeunes la vocation, ou le désir de devenir chimiste.

Les relations de l'Association avec d'autres institutions suisses méritent d'être connues. Ainsi l'Association des Chimistes suisses fait partie de sociétés (comme par exemple Technorama Winterthur) qui ont adhéré en 1955 à la Fédération Européenne des chimistes et ingénieurs (Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen) à Francfort M. La même année, l'Association adhéra à la « Europäische Föderation Korrosion », créée en même temps. Les deux fédérations ont par la suite pris un essor important. Le « Schweizer Chemiker-Verband » figure dans le Comité d'honneur des Expositions de l'A.C.H.E.M.A. Les Journées de l'I.L.M.A.C. ont été aussi des manifestations de la Fédération Européenne des chimistes et ingénieurs.

Il y a vingt ans, lorsque l'Association des chimistes suisses voulut être admise dans le Comité suisse de Chimie, sa demande fut refusée. Mais après une « épuration » de l'esprit de l'Association et élimination de ses statuts des éléments corporatifs, l'Association a été admise en 1966 comme une des plus grandes sociétés chimiques de Suisse et y reçut le meilleur accueil.

Le Dr Max Lüthi, en tant que Président de cette Association, souligne l'évolution qui fit de la société presque uniquement professionnelle, une Association dédiée aux sciences et techniques. Son dessein n'est pas d'arriver à un haut degré scientifique, et le caractère de la revue « Chimia » est preuve qu'on n'y tient aucunement à faire concurrence aux « Helvetica Chimica Acta » par exemple. Les membres de cette Association se recrutent parmi les chimistes sortis des universités, qui forment la majorité, et des deux hautes écoles techniques suisses. Après un demi-siècle d'efforts, l'Association est maintenant solidement établie, et elle envisage l'avenir avec confiance. On ne peut, en connaissant la persévérance de son actuel président, sa sagacité et son efficacité, que partager cet avis.

Stages de formation continue de l'E.N.S. de Chimie de Rennes

De septembre 1973 à septembre 1974, l'E.N.S.C.R. organise les stages suivants destinés aux ouvriers spécialisés, agents de maîtrise, techniciens, ingénieurs :

Technologie chimique.
Introduction à la chimie organique.
Chimie analytique.
Conditions d'emploi des produits chimiques.
Bactériologie générale et applications.
Dimensionnement et contrôle des stations d'épuration urbaines et industrielles.
Agressivité des eaux. Entartrage.
Étude des stations d'épuration individuelles.
Les phénomènes tensioactifs.
Agitation. Mélangeage.
Toxicité, emploi, tests d'efficacité des pesticides.
Électrochimie.
Spectroscopie atomique et de flamme.
Utilisation de la R.M.N. à l'étude des structures moléculaires.
Chromatographie.
Mécanismes de base de la chimie organique.
Pour tous renseignements s'adresser à M. Martin, E.N.S.C.R., Avenue du Général Leclerc, 35000 Rennes-Beaulieu, Tél. (99) 36.29.95.

Université de Bordeaux I Formation professionnelle continue

Dans le cadre de la Maîtrise des sciences et techniques « Méthodes et techniques physiques de la chimie » l'Université de Bordeaux I organise pendant l'année universitaire 1973-1974, les 8 stages suivants :

I. Résonance magnétique nucléaire
du 17 septembre au 6 octobre 1973,
animateur pédagogique :
M. Lemanceau (Université de Bordeaux I). Tél. : 80.65.50.

II. Spectrométrie infrarouge et Raman
du 3 au 22 décembre 1973,
animateur pédagogique :
M. Lascombe (Université de Bordeaux I). Tél. : 80.69.50, poste 253.

III. Méthodes électrochimiques
du 3 au 22 décembre 1973,
animateur pédagogique : M. Destriau
(Université de Bordeaux I).
Tél. : 80.69.50, poste 240.

IV. Mesures magnétiques et électriques sur les solides
du 3 au 23 janvier 1974,
animateur pédagogique :
M. Pouchard (Université de Bordeaux I). Tél. : 80.69.50, poste 243.

V. Chromatographies et électrophorèse
du 4 au 22 mars 1974,
animateur pédagogique : M. Pineau
(Université de Bordeaux I).
Tél. : 80.69.50, poste 252.

VI. Méthodes physiques d'investigation en sciences des matériaux
du 8 au 27 avril 1974,
animateur pédagogique : M. Onillon
(Université de Bordeaux I).
Tél. : 80.69.50, poste 244.

VII. Spectrométrie électronique optique des atomes et des molécules
du 8 au 26 avril 1974,
animateur pédagogique :
M. Jousset-Dubien, (Université de Bordeaux I). Tél. : 80.78.01.

VIII. Méthodes d'analyse des solides à l'aide des rayons X
du 6 au 25 mai 1974,
animateur pédagogique : M. Naslain
(Université de Bordeaux I).
Tél. : 80.76.94.

Pour tout renseignement complémentaire s'adresser soit à :
Mlle Eychenié, I.U.T. « A », Service

Formation Continue, 33405 Talence,
Tél. : 80.77.79, poste 94, soit à
l'A.D.E.R.A., B.P. n° 48,
33160 Saint-Médard-en-Jalles,
Tél. : 52.87.87, poste 207.

Communiqué de l'A.F.D.A.C.

L'AFDAC (Association Française de Documentation Automatique en Chimie) organise pour ses adhérents une session de formation à la rédaction des profils documentaires destinée aux documentalistes et aux chercheurs, les 15, 16 et 17 octobre 1973 à l'Union des Industries Chimiques 64, avenue Marceau, Paris (8^e).

Quelques places peuvent être réservées aux représentants d'entreprises ou d'organismes désireux de s'informer des possibilités de la documentation automatique.

Le programme comprend :

des informations générales sur les imprimés et les bandes magnétiques correspondantes (CAC1, CAC2, POST et CBAC) édités par le Chemical Abstracts Service ;
l'exposé des règles de logique utilisées pour l'interrogation du fonds documentaire par voie automatique ;
des séances d'exercices portant sur des cas concrets variés.

Pour tous renseignements, prière de s'adresser à : AFDAC, 88, avenue Kléber, 75116 Paris, Tél. : 553-65-19+.

Groupe français d'études et d'applications des polymères Colloque de Lille

Ce colloque se tiendra les 8 et 9 novembre 1973 dans le bâtiment d'enseignement de l'U.E.R. de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille à Villeneuve d'Ascq. Il aura pour thème : *Divers problèmes d'actualité dans la science des polymères.*

Toute correspondance doit être adressée à M. C. Loucheux, Université des Sciences et Techniques de Lille. B.P. 36, 59650 Villeneuve d'Ascq. Tél. : 53.02.10.

Durant le colloque le Secrétariat sera à la disposition des participants le jeudi 8 novembre dès 9 heures pour la remise des documents.

Le programme scientifique est le suivant :

Jeudi 8 novembre.

9 heures, Accueil des participants.

9 h 45, Allocution d'ouverture.

10 heures, Conférence de M. J. Minoux (Aquitaine Total Organico S.A.) :

Systèmes de réticulation des polymères par liaison de coordination ou ionique.
10 h 45, Discussions et interventions.
11 h 05, Conférence de M. P. Thirion (Institut Français du Caoutchouc) :

Propriétés viscoélastiques des réseaux à l'état caoutchoutique.

11 h 50, Discussions et interventions.

14 h 30, Conférence de M. M. Dominghaus (Farbwerke Hoechst S.A., Allemagne) :

Problèmes d'injection et d'extrusion de mousse thermoplastique.

15 h 15, Discussions et interventions.

15 h 35, Pause.

16 heures, Assemblée générale du G.F.P.

Vendredi 9 novembre.

9 heures, Conférence de M. A. Nicco (Éthylène Plastique) :

Cires de polyéthylène. Préparation, structure et propriétés.

9 h 45, Discussions et interventions.

10 h 05, Conférence de M. H. Heyns. (Solvay et Cie Belgique) :

Le polyéthylène. Sa structure moléculaire et la façon de l'établir.

10 h 50, Discussions et interventions.

11 h 10, Pause.

11 h 30, Conférence de M. J. Brossas (Centre de recherches sur les macromolécules) :

Oligomères et polymères à extrémités fonctionnelles.

12 h 15, Discussions et interventions.

14 h 30, Conférence de M. G. Smets (Université Catholique de Louvain) :

Polymères photosensibles.

15 h 15, Discussions et interventions.

Cycles d'actualisation des connaissances de l'Institut de Pétroléochimie

L'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle

(Université de Provence à Marseille) organise, au cours du 2^e semestre 1973, les deux cycles suivants à l'intention des ingénieurs de l'industrie chimique :

Cycle n° 5 : *Les développements modernes de la thermodynamique chimique appliquée.*

5 jours : 26-30 novembre 1973.

Responsables scientifiques :

MM. M. Asselineau et M. Peneloux.

Cycle n° 6 : *Initiation à la chimie des radicaux libres.*

5 jours : 10-14 décembre 1973.

Responsable scientifique :

M. J. M. Surzur.

Les renseignements concernant ces deux cycles seront rapidement fournis par le Secrétariat de l'I.P.S.O.I., Université de Provence, 13013, Marseille St Jérôme. Tél. (91) 64.33.89.

Semaine d'Étude de Chimie Organique

La 11^e Semaine d'Étude de Chimie Organique (S.E.C.O. XI) aura lieu du

21 au 27 avril 1974 dans la région d'Avignon.

Les S.E.C.O. sont destinées aux jeunes chercheurs, chargés ou attachés de recherches, maître-assistants ou assistants, chercheurs de même niveau. Elles leur permettent d'échanger, dans une atmosphère détendue, leurs idées et celles de leurs groupes de travail, sur divers problèmes d'actualité, ainsi que de nouer des relations fécondes entre chercheurs de laboratoire différents.

Le nombre des participants est limité à une quarantaine, non compris les conférenciers, les invités et les membres du comité d'organisation. Le choix des candidats doit permettre la représentation de toutes les branches de la chimie organique et de tous les centres de recherches ou Universités. Pour faciliter cette répartition, il est demandé de joindre aux demandes de participation un bref aperçu des activités et centres d'intérêt, ainsi que le thème de l'exposé éventuel (soit exposé général, d'une heure environ, sur un travail non encore publié ou mise au point originale, soit présentation succincte d'un problème en cours d'étude).

Il est rappelé de plus aux jeunes chercheurs qu'il n'est pas nécessaire de posséder une thèse pour participer à la S.E.C.O.

Les demandes de participation devront parvenir, avant le 1^{er} novembre 1973 à M. Jean-Claude Poite, Laboratoire de Chimie du Centre Universitaire d'Avignon, Faculté des Sciences, 33, rue Louis-Pasteur 84000 Avignon. Les candidats seront informés, courant décembre, de la décision du Comité d'organisation.

2^e Conférence de l'I.U.P.A.C. sur la chimie organique physique

Nous rappelons que cette conférence se tiendra du 29 avril au 2 mai 1974 à Noordwijkerhout (Pays-Bas). Pour toute correspondance s'adresser : Professor Th. J. de Boer Laboratory for Organic Chemistry Nieuwe Achtergracht 129 Amsterdam, The Netherlands.

3^e Symposium sur l'échange d'ions

Ce symposium, organisé par la Société Chimique Hongroise, se tiendra du 28 au 31 mai 1974 au lac Balaton. Pour toute correspondance Hungarian Chemical Society, 3rd Symposium on Ion Exchange, H. 1368 Budapest P.O.B. 240.

Groupe d'Étude de la Catalyse

(Voir communiqués S.C.F.).

Appel d'offres 1974 du Comité « Matériaux macromoléculaires »

I. Objectifs du Comité

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique désire poursuivre son action dans le domaine des matériaux, thème considéré comme prioritaire pour la durée du VI^e Plan.

Le terme « Matériaux macromoléculaires » couvre l'ensemble des matériaux renfermant une part prépondérante de substances macromoléculaires organiques ou présentant des propriétés dues spécifiquement à la présence dans leur composition de ces substances (par exemple certains revêtements routiers, etc...).

Les travaux financés par le Comité devront concerner pour une part importante les matériaux de grande diffusion ou susceptibles de le devenir, et particulièrement les matériaux composites ou non intéressants notamment les secteurs de consommation tels que : habitat, génie civil, transport, habillement, etc... et les grands secteurs industriels : textile, papier, électrotechnique. L'orientation prise par le Comité appelle quelques observations importantes :

les thèmes proposés devront de préférence permettre la résolution de problèmes concrets rencontrés dans les procédés de transformation et par les utilisateurs de matériaux. Ces problèmes devront être abordés sous un angle scientifique ; l'originalité de la recherche proposée sera un critère de sélection essentiel ; la concertation déjà pratiquée entre laboratoires universitaires et industriels doit être renforcée, étendue aux transformateurs et aux utilisateurs et conduire à la présentation d'un projet unique où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important de rappeler que ces groupements doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle. Le Comité se limite en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

II. Thèmes de recherches

Le Comité se propose de susciter le développement des travaux relevant de l'un ou des deux thèmes suivants :

A. Comportement des matériaux

amélioration et calcul des propriétés mécaniques (prévision du comportement à long terme, résistance au choc, etc...);

comportement aux grandes déformations ;
l'amélioration de la sécurité et particulièrement ignifugation, ininflammabilité ;
tenue au vieillissement ;
amélioration du confort (isolation thermique, acoustique, étanchéité).
Le Comité désire développer l'étude de ces comportements en corrélation avec les structures et textures des matériaux et notamment :
des matériaux structuraux (à renforcement filamenteux, granulaire et lamellaire) ;
du papier, du textile, du cuir ;
des matériaux allégés ;
des matériaux divers tels que matériaux de construction, routiers.

B. Procédés et technologies (extrusion, injection, calendrage, formage, etc...).

Le Comité souhaite développer tout particulièrement les alliages de polymères, les études de modification chimique au cours de la mise en œuvre, le formage de pièces de grande dimension. Enfin, la synthèse de polymères et les études relatives à l'adhésivité (mécanismes d'adhésions, mécanismes d'investigations et de mesures) mériteront une attention particulière du Comité lorsqu'elles concerneront les problèmes traités dans le cadre des thèmes précédents.

Date limite de dépôts des dossiers : 9 novembre 1973.

Tous les projets devront être adressés en trente exemplaires en portant explicitement mention du comité destinataire à : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris. Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :
M. Martin : Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307 ;
M. Deraï : Chargé de mission, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384 ;
Mlle Dain : Assistante, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 385.

Les appels d'offres du Comité « Polymères nouveaux et améliorés » et du Comité de l'action concertée « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires » paraîtront dans le prochain numéro.

Appendices au Bulletin d'information de l'I.U.P.A.C.

Les appendices suivants ont paru récemment :

Tentative Nomenclature Appendices. N° 30 : *Classification and*

Nomenclature of Electroanalytical Techniques (Commission on Electroanalytical Chemistry).

N° 31 : *Nomenclature of Organic Chemistry, Section D. Organic Compounds containing elements which are not exclusively Carbon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, Halogen, Sulfur, Selenium and Tellurium* (Commission on Nomenclature of Organic Chemistry and Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry).

N° 32 : *Nomenclature of Iron-Sulfur Proteins* (IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature).

N° 33 : *Nomenclature and Conventions for Reporting Mössbauer Spectroscopic Data* (Commission on Physicochemical Symbols, Terminology, and Units and Commission on Molecular Structure and Spectroscopy).

Technical Reports.

N° 7 : *A Survey of Some Recommended Methods for the Identification and Determination of the Phenol Group* (Commission on Analytical Reactions and Reagents).

N° 8 : *Recommended Method for Aflatoxins in Cocoa Beans* (Commission on Trace Substances).

Nous rappelons que ces publications sont envoyées automatiquement aux abonnés du Bulletin de l'I.U.P.A.C.

Groupe d'Étude de Chimie Organométallique

La première réunion du GECOM s'est tenue à Aix-en-Provence du 19 au 22 mai 1973.

Devant le très grand nombre de candidatures, le comité d'organisation avait été obligé de faire un choix, en respectant une représentation géographique large et en recherchant un équilibre entre les différentes catégories de chercheurs. Les personnes qui n'ont pas été acceptées seront prioritaires pour la prochaine réunion, à condition toutefois qu'elles fassent à nouveau acte de candidature.

Au cours de ce premier GECOM, 18 communications ont été présentées, ainsi que 11 conférences de : Mlle Bayard, AFDAC (Paris), M. C. Blomberg (Amsterdam), MM. H. C. Brown (Lafayette), J. C. Crandall (Bloomington), A. Gaudemer (Gif-sur-Yvette), M. Gielen (Bruxelles), W. Neumann (Dortmund), J. Normant (Paris), H. Singer (Mainz), I. Tkatchenko (S.N.P.A., Pau), J. Weill Raynal (Roussel-Uclaf, Paris).

Un fascicule comprenant les résumés des conférences ainsi qu'un condensé des travaux de recherche de chaque participant, est à la disposition de ceux

qui le désirent. Écrire à l'adresse suivante : M. J. C. Maire, Laboratoire des organométalliques, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, Traverse de la Barasse, 13397 Marseille Cedex 4, en joignant 5 F + 1,50 F (frais d'expédition).

Compte tenu du succès de GECOM I, il a été décidé de poursuivre ce type de réunion et GECOM II se tiendra en Bretagne, la deuxième semaine après les vacances de Pâques 1974.

Les membres du comité d'organisation sont : MM. R. Dabard (Rennes), J. F. Fauvarque (Paris), J. C. Maire (Marseille), P. Mazerolles (Toulouse), J. C. Pommier (Bordeaux), G. Soussan (Orsay).

La vie universitaire

Nominations.

Par décret, en date du 13 juillet 1973, le titre de professeur honoraire des Universités est conféré à M. Jacques Parrod et à M. Alfred Maillard, anciens professeurs admis à la retraite.

Par décret, en date du 25 juillet 1973, les enseignants des Universités ci-dessous désignées sont admis, sur leur demande pour ancienneté de services, à faire valoir leurs droits à pension de retraite à compter du 1^{er} octobre 1973 :

M. Ernest Kahane (Montpellier),
M. Léon Malaprade (Nancy I).
M. Jean Byé (Strasbourg I).

Par arrêté du 27 juillet 1973, sont nommés membres du Comité consultatif des Universités les personnes ci-dessous désignées :

(8^e groupe, biochimie).
M. Edgar Lederer (Paris XI).

(9^e groupe, chimie générale).
M. Lionel Salem (Paris XI).
M. Jean-Louis Rivail (Nancy I).
M. Jean-Pierre Beaufils (Lille I).
M. Didier Gagnaire (Grenoble I).
M. François Gault (Strasbourg I).
M. Jean Germain (Lyon I).
Mlle Marie-Louise Josien (Paris VI).
M. Christian Pinazzi (Centre Universitaire du Mans).

M. Robert Corriu (Montpellier II).
M. Jean Juillien (Paris XI).
M. Jacques Metzger (Aix-Marseille I).
M. Henri Normant (Paris VI).
M. Guy Ourisson (Strasbourg I).
M. André Rassat (Grenoble I).
M. Étienne Bonnier (Grenoble I).
M. Robert Collongues (Paris VI).
M. Fernand Gallais (Toulouse III).
M. Paul Lacombe (Paris XI).
M. Robert Guillaumont (Paris XI).
M. Bernard Roques (Nancy I).
M. Gaston Charlot (Paris VI).
M. Jacques Rouzaud (Montpellier II).
M. Lucien Bonnetain (Grenoble I).
M. Pierre Le Goff (Institut National Polytechnique de Nancy).
M. Jacques Benard (Paris VI).
M. Fernand Coussemant (Paris VI).
M. Gérard Montel (Institut National Polytechnique de Toulouse).
M. Charles Tanielan (Strasbourg III).

(11^e groupe chimie pharmaceutique).
M. Jean Flahaut (Paris V).
M. Fernand Sabon (Montpellier I).
M. André Cœur (Grenoble I).
M. Jean Huet (Université de Reims).
M. Paul Louis Compagnon (Université de Dijon),

Informations S.C.F.

77 Réunions.

Division de chimie analytique :

77 Journées de chromatographie en phase liquide du jeudi 18 et du vendredi 19 octobre 1973, à Paris.

81 Journées d'électrochimie 1973, du 7 au 9 novembre à Pau.

Division de chimie physique et chimie minérale :

83 Journées du jeudi 18 octobre et du vendredi 19 octobre 1973, à Paris.

85 Journée de la Section de Reims du mercredi 10 octobre 1973.

86 Communiqués S.C.F.

Division de chimie analytique : Journée du jeudi 22 novembre 1973.

Division de chimie physique et chimie minérale : Journée du vendredi 23 novembre 1973 (Programme) et Journée du vendredi 7 décembre 1973.

Groupe d'étude de la catalyse. Programme de l'année 1974.

Réunion annuelle des Section du Sud, les 22, 23 et 24 novembre 1973, à Perpignan.

87 Nouveaux Membres.

87 Compte rendu des séances des Sections régionales.

90 Demandes et offres diverses.

Réunions

Division de chimie analytique

A. Journées de chromatographie en phase liquide Paris, 18 et 19 octobre 1973.

Les Journées de chromatographie en phase liquide de la Société Chimique de France se tiendront les 18 et 19 octobre 1973 à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (10, rue Vauquelin, 75005 Paris). Trois sujets d'actualité en chromatographie en phase liquide seront abordés. Le programme de ces journées est le suivant :

Jeudi 18 octobre

Thème A : Chromatographie de perméation sur gels rigides et non rigides.

9 heures, Allocution de M. F. Pellerin, Président de la Division de chimie analytique de la S.C.F.

9 h 05, A. J. de Vries (Rhône-Progil, Centre de recherches de la Croix-de-Berny) :
Mécanismes et pouvoir séparateur de la chromatographie d'exclusion stérique.

9 h 45, R. Peyrouset et R. Panaris (S.N.P.A., Centre de recherches, Lacq) :
La chromatographie préparative de perméation sur gel.

10 h 25 à 10 h 45, Pause.

10 h 45, D. Hertzog (Waters Associates S.A., Le Bourget) :
Évaluation des phases stationnaires pour la chromatographie de perméation sur gel.

11 h 20, Mme Z. Gallot (Centre de recherches sur les macromolécules, C.N.R.S., Strasbourg) :
L'utilisation du détecteur viscosimétrique pour la caractérisation de polymères et de molécules de faible masse.

15 heures, Mme M. Rinaudo (Centre de recherches sur les macromolécules végétales, C.N.R.S. Grenoble) :
Mise au point sur l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des polysaccharides.

15 h 40, R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris) :
Quelques aspects de l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des enzymes et autres protéines, des peptides.

16 h 10, G. Dirheimer (Faculté de Pharmacie, Strasbourg) :
Comparaison de la chromatographie de perméation et des autres types de chromatographie pour le fractionnement des acides ribonucléiques, des oligonucléotides et de leurs dérivés.

16 h 50 à 17 h, Pause.

17 heures, E. Boschetti, R. Tixier et J. Uriel (Laboratoires de recherches de l'Industrie Biologique Française, Gennevilliers et Unité de chimie des protéines, Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, Villejuif) :
Chromatographie de perméation sur gels d'acrylamide-agarose.

17 h 35, J. Dupéron (Jarre-Jacquín, Paris) :
Filtration sur gel en couche mince.

Vendredi 19 octobre

Thème B : Mécanismes de séparation en chromatographie en phase liquide.

9 heures, Mlle Y. Wormser (Laboratoire de chimie IV bis, Université Paris VI) :
Application de la chromatographie sur gel à l'étude d'un équilibre chimique.

9 h 35, Mlle M. Viricel et A. Lamotte (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :
Recherche du solvant en chromatographie d'adsorption sur silice pour des solutés donneurs : utilisation de relations établies entre l'affinité d'adsorption du soluté, sa structure moléculaire et la nature du solvant.

10 h 05, Démonstrations et explications particulières d'appareils dans la salle d'exposition.

11 h 25, Mlle C. Gonnet et A. Lamotte (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :
L'influence de la vapeur du solvant et les phénomènes de démixtion en chromatographie sur couches minces.

15 heures, R. L. Munier, B. Faivre et A. M. Drapier (C.N.R.S., Institut Pasteur) :
Autochromatographie de composants des solvants mobiles.

Thème C : Chromatographie en phase liquide sous haute pression.

15 h 25, J. P. Nicolas, A. Lamotte et M. Porthault (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :
Transposition en colonnes sous pression de systèmes chromatographiques mis au point sur couches minces.

15 h 50, B. Coq, M. Lemar et M. Porthault (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :
Analyse de dérivés nitrés phénoliques et d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires par chromatographie en phase liquide sous pression.

16 h 15 à 16 h 30, Pause.

16 h 30, P. Lutz et A. Jardy (Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris) :
Dissymétrie des pics d'éluion en chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse.

16 h 55, D. Hertzog (Waters Associates S.A., Le Bourget) :
Les phases pelliculaires en chromatographie en phase liquide sous haute pression.

17 h 20, Y. Benard (Société Recomat, Paris) :
Évolution de l'appareillage en chromatographie en phase liquide sous haute pression.

17 h 45, M. Leblois (Reeve Angel-France, Rungis) :
Les remplissages de colonnes pour la chromatographie à haute performance.

18 h 10, H. Schrenker (Hewlett-Packard, Orsay) :
Nouveaux aspects sur les détecteurs en chromatographie liquide sous haute pression.

Exposition d'appareils et de produits

Une exposition d'appareils et de produits pour chromatographie en phase liquide sous toutes ces formes (perméation sur gel, adsorption, partage, échange

d'ions, sur colonnes sous faible, moyenne ou haute pression, sur feuilles, sur couches minces) aura lieu simultanément avec la participation (annoncée au 6 juillet) des Établissements : Céra-Labo, Daillet, Du Pont de Nemours-France, I.C.N.-ParisLabo, Perkin-Elmer, Quickfit S.A., Récomat-Chromatech, Reeve Angel-France, Roucaire, Sedere, Seive, Soparès, Techmation, Touzart et Matignon, Varian S.A., Waters Associates S.A. Cette exposition se déroulera pendant les deux journées (18 et 19 octobre) entre 9 et 12 heures et 14 et 18 heures. Une séance spéciale de présentation d'appareils (avec démonstrations éventuelles) aura lieu le vendredi 19 entre 10 h 5 et 11 h 25.
L'inscription à ces Journées n'est pas nécessaire.

Résumés des communications,

Mécanisme et pouvoir séparateur de la chromatographie d'exclusion stérique,
par M. A. J. de Vries.

Définition de la méthode chromatographique connue sous le nom de « perméation sur gel », « filtration sur gel », etc... par rapport aux autres formes de chromatographie en phase liquide. Discussion des propriétés caractéristiques des supports chromatographiques et de leur influence sur le pouvoir séparateur des colonnes : volume poreux, diamètre moyen et géométrie des pores, granulométrie. Comparaison des différents supports existants, leurs avantages et leurs défauts.
Théorie du mécanisme de séparation, confrontation avec l'expérience. Problèmes d'étalonnage. Domaines d'application.

(Rhône-Progil, Centre de recherches de la Croix-de-Berny)

La chromatographie préparative de perméation sur gel,
par MM. R. Peyroussset et R. Panaris

La technique de chromatographie de perméation sur gel développée essentiellement par les biochimistes et appliquée ensuite à l'analyse des polymères synthétiques, a été extrapolée à l'échelle préparative.
A l'aide du chromatographe préparatif que nous avons réalisé, il est possible d'obtenir des fractions très étroites de polyéthylène, polystyrène, chlorure de polyvinyle, polypropylène, polyphénylsiloxane, polypropylène copolymère polyéthylène-polyméthylmétacrylate. Il est intéressant de noter que la polydispersité des fractions est de l'ordre de 1,1 dans un large domaine de masse moléculaire. Des polydispersités inférieures (1,01) peuvent être obtenues par recyclage de l'échantillon.
Cette technique peut également être appliquée à la séparation quantitative d'espèces biologiques à la condition de se libérer des phénomènes secondaires tels que l'adsorption.

(S.N.P.A., Centre de recherches, Lacq)

Évaluation des phases stationnaires pour la chromatographie de perméation sur gel,
par M. D. Hertzog.

A partir de la formule classique :

$$R_s = \frac{N^{\frac{1}{2}}}{4} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha} \frac{k + 1}{k}$$

on définit les différents facteurs de l'évaluation de colonnes standard, garnies de phases diverses, par l'étude de l'influence des volumes d'élution, taille et forme des particules, diamètre des colonnes, vitesse de solvant, pression, interaction échantillon-solvant.

On passe ensuite en revue les résultats obtenus sur douze produits commerciaux dans différents solvants organiques et aqueux, ce qui permet aux utilisateurs d'effectuer un choix en fonction de la séparation désirée.

(Waters Associates S.A., Le Bourget)

L'utilisation du détecteur viscosimétrique pour la caractérisation de polymères et de molécules de faible masse,
par Mme Z. Gallot.

On a cherché à élargir le champ d'application de la GPC par la mise au point d'un appareil de chromatographie sur gel perméable muni, à côté du détecteur réfractométrique classique, d'un détecteur viscosimétrique. On a montré que si l'on admet la validité de « l'étalonnage universel », l'utilisation d'un chromatographe CPC couplé avec un viscosimètre automatique permet une caractérisation rapide, complète et précise des caractéristiques d'un polymère inconnu. Cette technique a été appliquée :

1. A l'étude des polymères linéaires et à la détermination de la relation entre viscosité et masse moléculaire ;
2. A la caractérisation des polymères ramifiés et à la détermination du degré de ramification en fonction de la masse moléculaire ;
3. A l'étude de copolymères de composition variable. En déterminant, à l'aide d'un troisième détecteur, la composition de chaque fraction, on caractérise aussi bien la polydispersité en masse qu'en composition des copolymères formés à partir de deux monomères ;
4. A l'étude des molécules de très bas poids moléculaires.

(Centre de recherches sur les macromolécules, C.N.R.S., 6, rue Boussingault, 67083, Strasbourg Cedex, France)

Mise au point sur l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des polysaccharides,
par M^{me} M. Rinaudo.

Nous nous proposons de présenter ici les résultats essentiels qui ont été obtenus à ce jour dans le domaine de l'application de la GPC à la séparation des oses, des oligosaccharides et des polysaccharides.
Nous discuterons du choix des gels, des lois du fractionnement lorsqu'elles sont établies et des phénomènes secondaires que l'on peut observer dans certaines conditions de milieu (cas des substances ionisables). Avec le développement de la filtration sur gel de dextrane vers 1950, puis la préparation de gels de polystyrène ou de silice, l'analyse de mélanges et leur fractionnement ont trouvé un développement dont nous discuterons l'importance.

(Centre de recherches sur les macromolécules végétales, C.N.R.S., Grenoble)

Quelques aspects de l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des enzymes et autres protéines, des peptides,
par M. R. L. Munier.

Les données générales bien connues et rassemblées dans des revues antérieures (R. L. Munier: Actualités de Chimie Analytique 1967, 15, 203 à 301, Éditeurs Gautier; Malangeau et Pellerin: Masson, Paris; R. L. Munier, p. 209 à 312, dans: Nicolau, Methods in Biophysics, J. Willey, Chichester) ne seront pas reprises au cours de cet exposé. Cependant, on rappellera les propriétés des divers types de préparations de billes de gels couramment utilisés et on discutera des problèmes posés par les courbes donnant les mobilités ($R_f = V_{0m}V_R$) des protéines en fonction du logarithme des masses moléculaires. On étudiera les possibilités de la méthode pour déterminer les masses

moléculaires de macromolécules biologiques hydrophiles appartenant à une même famille chimique. Les problèmes posés par les molécules polymériques et les monomères seront envisagés dans le cas des protéines et des peptides. L'influence des propriétés chromatographiques secondaires des gels sur les séparations obtenues sera traitée (adsorption, relargage, échange d'ions sur double couche d'ions ou sur couche de molécules créée par autochromatographie d'un composant ionisable présent dans la phase mobile.

(C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris)

Comparaison de la chromatographie de perméation et des autres types de chromatographie pour le fractionnement des acides ribonucléiques, des oligonucléotides et de leurs dérivés,
par M. G. Dirheimer.

Le fractionnement des acides nucléiques sur Sephadex et Biogel est basé, soit sur des différences de poids moléculaire, soit sur des différences de structure tertiaire. D'autres méthodes sont utilisées concurremment aux méthodes de perméation, surtout pour fractionner des acides ribonucléiques de transfert : chromatographie sur échangeurs d'ions (DEAE cellulose, DEAE Sephadex, BD cellulose) sur hydroxyapatite et en phase inversée (RPC). Ces chromatographies sont effectuées, soit à pH neutre, soit à pH acide avec des acides ribonucléiques de transfert libres ou éventuellement estérifiés par leurs acides aminés parfois modifiés. Les fractionnements peuvent également être réalisés en présence d'urée 7 M ou à 65° de façon à désorganiser les structures secondaires et tertiaires des acides nucléiques. La chromatographie de perméation a également été utilisée pour le fractionnement des oligonucléotides, des nucléotides, des nucléosides et des bases grâce à leur propriété d'être plus ou moins fortement adsorbés sur les supports chromatographiques.

(Faculté de Pharmacie, Strasbourg)

Chromatographie de perméation sur gels d'acrylamide-agarose.
par MM. E. Boschetti*, R. Tixier* et J. Uriel**.

Les auteurs étudient les domaines d'utilisation en chromatographie d'exclusion de quatre gels d'Acrylamide-Agarose dont les concentrations sont respectivement de 5-4, 4-4, 3-4 et 2-2 p. 100. Ces gels, sous forme de perles calibrées d'un diamètre de 100 à 160 μ , permettent la séparation des protéines dont les poids moléculaires se situent entre 5 000 et 1 200 000 daltons. Chaque gel a une zone optimale de résolution, mise en évidence par l'établissement des courbes de sélectivité. Outre leur excellent pouvoir de résolution, ces gels présentent des qualités mécaniques (élasticité et résistance à l'écrasement) qui assurent des débits réguliers et réglables au gré de l'utilisateur. Les gels 3-4 et 2-2 sont particulièrement utiles pour la séparation des protéines de poids moléculaires compris entre 100 000 et 1 000 000.

(*Laboratoires de recherches de l'Industrie biologique Française, 92-Gennevilliers France et ** Unité de chimie des protéines, Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, 94-Villejuif, France)

Filtration sur gel en couche mince,
par M. J. Dupéron.

Introduction : rappel du principe de la filtration sur gel. Application à la chromatographie en couche mince. Chromatographie en couche mince (TLC) et filtration sur gel en couche mince (TLG). Matériel.

Technique : le gel et sa préparation ; la plaque de gel ; les échantillons ; migration ; détection.
Domaines d'application.

(Jarre-Jacquin), Paris)

Application de la chromatographie sur gel à l'étude d'un équilibre chimique,
par Mlle Y. Wormser.

L'étude de l'équilibre $nA + pB = A_nB_p$ peut être effectuée par chromatographie sur gel, en utilisant comme éluant une solution aqueuse de B, et en injectant un mélange de A et B au sommet de la colonne : au cours de la migration de A dans la colonne, l'équilibre est déplacé par accroissement ou diminution de la concentration en B libre jusqu'à ce qu'elle atteigne la concentration B_0 de l'éluant employé. Ce processus conduit à l'apparition, pour le volume d'éluant V_B de B, d'un maximum ou d'un minimum, selon les concentrations employées, d'où la possibilité de déterminer les conditions de l'équilibre (apparition d'un palier pour V_B) pour différentes valeurs des concentrations de A et de B.

Une application de cette méthode est donnée pour la réaction entre le mannitol et le borax.

Le complexe $[M(BO_2)]^-$ (où M représente une molécule de mannitol) a été mis en évidence par chromatographie sur un gel de dextrane réticulé Séphadex.

Une étude en cours (avec Mlle R. Delgado) pour des concentrations plus élevées en éluant montre la formation d'un complexe qui paraît correspondre à la formule $[M_2B_3O_3(OH)_5]^{2-}$.

(Laboratoire de chimie IV bis, Université Paris VI)

Recherche du solvant en chromatographie d'adsorption sur silice, pour des solutés donneurs : utilisation de relations établies entre l'affinité d'adsorption du soluté, sa structure moléculaire et la nature du solvant,
par Mlle M. Viricel et A. Lamotte.

Lorsque le soluté possède un seul groupement fonctionnel actif ou un groupement plus actif que les autres dans sa molécule, il est possible de schématiser le processus chromatographique sous forme de compétition entre le soluté et le solvant pour les sites actifs de la silice. Des relations quantitatives ont pu être établies pour traduire ces interactions. L'utilisation de ces relations pose des difficultés dans certains cas : réactions secondaires non négligeables, part trop importante du partage à côté de l'adsorption, solvants mixtes de forces éluantes trop différentes... Dans le cas de solutés donneurs, tels les organophosphorés (XYZ)PO, l'utilisation de solvants donneurs comme les éthers, cétones ou acétates permet d'excellentes séparations ; l'établissement de relations quantitatives, très simples dans ce cas, aide à l'identification des substances et permet un meilleur contrôle du processus chromatographique.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I)

L'influence de la vapeur du solvant et les phénomènes de démixtion en chromatographie sur couches minces,
par Mlle C. Gonnet et A. Lamotte.

Dans la majorité des laboratoires, les cuves de développement utilisées ne permettent pas de travailler en absence de vapeur de solvant et surtout ne permettent pas d'en contrôler l'influence qui est très importante sur les résolutions et sur la reproductibilité des résultats. Cette étude a pu être réalisée au laboratoire à l'aide d'une cuve spéciale montée au laboratoire et d'une cuve VARIO KS. L'utilisation de solvants mixtes dont les composants sont de forces

éluants différentes conduit à des démixtions sur les couches et à des perturbations dans la migration des solutés. Cependant il est possible d'exploiter ces phénomènes lors de l'utilisation de gradients de solvants et alors améliorer les séparations. Des exemples sont donnés avec la chromatographie d'organophosphorés sur silice.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I)

Autochromatographe de composants des solvants mobiles, par MM. R. L. Munier, B. Faivre et A. M. Drapier.

L'existence de doubles fronts dans certains cas de chromatographie de surface et de partage direct a été signalée, presque simultanément par M. Lederer et par R. L. Munier et M. Machebœuf. Nous avons donné à ce phénomène le nom de démixtion (Bull. Soc. Chim. Biol. 1949, **31**, 1157); ce nom lui a été conservé quoique nous l'ayons interprété très tôt comme résultant de l'autochromatographie d'un composant du solvant mobile (Bull. Soc. Chim. Biol. 1950, **32**, 199 et 211; 1951, **33**, 865; 1952, **34**, 204). Ce phénomène a été observé de nombreuses fois dans des chromatographies sur feuilles, sur couche mince, sur « colonne sèche » utilisant le partage direct, l'adsorption ou le relargage. Il est nécessaire de tenir compte de ce phénomène propre à la chromatographie en phase liquide car il influe favorablement ou défavorablement sur les séparations en modifiant localement les conditions de chromatographie (composition, nature des phases fixe et mobile...). Certaines séparations que l'on croit découler d'une chromatographie d'éluion simple, résultent en fait d'une chromatographie par étapes. La prise en considération de ce phénomène lors de l'étude des mécanismes de la chromatographie est important. A l'aide de systèmes solvants modèles, on a établi les équations qui régissent le mouvement des fronts d'autochromatographie de composants du solvant mobile à isotherme linéaire et à isotherme convexe. Dans ce dernier cas, on a mis en évidence les relations existant entre mobilité du front d'autochromatographie et la structure du composant.

(C.N.R.S. Institut Pasteur)

Transposition en colonnes sous pression de systèmes chromatographiques mis au point sur couches minces, par MM. J. P. Nicolas, A. Lamotte et M. Porthault.

L'utilisation de la chromatographie sur couches minces pour une recherche rapide et peu coûteuse de la phase stationnaire, de la phase mobile et des conditions de travail en chromatographie en colonnes est très tentante. Deux problèmes se posent principalement : les supports utilisés dans les colonnes actuelles sous pression sont en général différents de ceux utilisés habituellement sur couches minces et, d'autre part, les conditions expérimentales diffèrent par la présence d'une phase vapeur en chromatographie sur couches minces. Sur un certain nombre d'expériences il nous a été possible de montrer que si le support et le solvant sont les mêmes dans les deux cas, la transposition est possible et que problème de la vapeur de solvant ne se révèle pas d'une grande importance.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I)

Analyse de dérivés nitrés phénoliques et d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires par chromatographie en phase liquide sous pression, par MM. B. Coq, M. Lemar et M. Porthault.

Plusieurs séries d'isomères nitrés d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires et de dérivés nitrés phénoliques ont été séparés à l'aide de divers systèmes chromatographiques.

Les essais de supports pelliculaires type pellumina se sont avérés sélectifs dans le cas de dérivés aromatiques polynucléaires.

Des expériences comparatives entre les détections photométrique et électrochimique sont données et discutées brièvement.

Ces dérivés sont étudiés dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de chimie organique II de M. Descotes, Université de Lyon I.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I)

Dissymétrie des pics d'éluion en chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse, par MM. P. Lutz et A. Jardy.

Les séparations par chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse conduisent assez souvent à des pics d'éluions plus ou moins fortement dissymétriques.

Ce phénomène a plusieurs inconvénients surtout en analyse :

les séparations sont imparfaites (diminution de la résolution) et dans le cas de chevauchement de deux pics, on ne peut plus déterminer avec précision la part revenant à chacune des 2 espèces à séparer;

la précision est affectée si une partie du pic sur la « trainée » correspond à des concentrations inférieures à la limite de détection du détecteur utilisé;

d'un point de vue théorique il n'est plus possible de déterminer certaines caractéristiques de la colonne, telle la HEPT ce qui exclut toute méthode d'optimisation autre qu'empirique.

Or, certains auteurs ont cru pouvoir affirmer que cette dissymétrie avait pour cause principale l'accroissement important du débit par rapport à la chromatographie d'échange d'ions classique.

En fait nous montrons, au cours d'une étude systématique effectuée sur l'exemple simple de l'éluion des ions Ca^{2+} initialement fixés sur une résine échangeuse de cations par les ions NH_4^+ d'une solution aqueuse d'acétate d'ammonium, que la principale cause d'asymétrie est la non-linéarité de l'isotherme de partage.

En revanche, le débit de l'éluant a peu d'influence, au demeurant favorable dans le cas de pics fortement dissymétriques.

(Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris)

Les phases pelliculaires en chromatographie en phase liquide sous haute pression, par M. D. Hertzog

L'auteur définira l'intérêt des phases pelliculaires par rapport aux phases poreuses en insistant sur les facteurs de résolution et d'adsorption, puis passera en revue les différents types de phases des différents modes de chromatographie : liquide/solide, liquide/liquide, avec phases liées, d'échange d'ion.

Il illustrera chaque cas par des exemples de séparation sur ces différents types de phases, ainsi que les influences des solvants.

En conclusion, on abordera le problème des phases ultra fines, étape ultime des phases pelliculaires.

(Waters Associates S.A., Le Bourget)

Évolution de l'appareillage en chromatographie en phase liquide sous pression, par M. Y. Benard.

L'introduction de la haute pression a nécessité une transformation profonde des différents composants de

l'appareillage de chromatographie, aussi bien dans le domaine de la perméation de gel que dans celui de la chromatographie liquide-solide ou liquide-liquide. De ce fait, on voit se développer des systèmes de pompage, des injecteurs et des détecteurs spécialement conçus pour cet usage; parallèlement l'évolution des garnissages en fait des appareils d'analyse à haute résolution tout en augmentant la rapidité des séparations.

(Société Récomat, Paris)

Les résumés des deux dernières communications ne nous sont pas parvenus.

B. Journées d'électrochimie 1973

Pau, 7 au 9 novembre

Ces Journées, organisées sous l'égide de la Société Chimique, de la Société des Électriciens et Électroniciens, et de la Section française de la Société Internationale d'Électrochimie, auront lieu comme précédemment annoncé les 7, 8 et 9 novembre à Pau. Une permanence fonctionnera à la gare de Pau le 6 novembre entre 21 et 22 heures.

Le 7 novembre, à partir de 8 heures : accueil des congressistes à la Faculté des Sciences Exactes, Avenue Philippon à Pau.

Les repas de midi pourront être pris au restaurant universitaire sous réserve de l'inscription préalable, comme indiqué dans la fiche de réservation définitive.

Un poste téléphonique sera mis à la disposition des congressistes qui pourront, en outre, se faire adresser leur courrier à l'adresse suivante : Journées d'Électrochimie 1973, Faculté des Sciences Exactes, boîte postale 290, 64016 Pau.

Recommandations aux auteurs de communications :

Les diapositives devront correspondre au format 5 × 5 et être numérotées. Le temps des communications, discussions comprises, ne pourra en aucun cas excéder 20 mn.

Pour tout renseignement complémentaire, s'adresser à : M. Bonastre, Faculté des Sciences Exactes, boîte postale 290, 64016 Pau. Tél. (59) 27-99-64.

On trouvera ci-dessous le programme de ces Journées. En raison de leur nombre important, les communications seront présentées simultanément dans deux amphithéâtres :

Mercredi 7 novembre

8 heures : Accueil des congressistes à la Faculté des Sciences Exactes.

9 heures : Conférence plénière de M. A. J. Bard : *Électrochimiluminescence.*

10 h 15, J. P. Masson et J. Devynck : *Étude électrochimique de composés organiques dans le fluorure d'hydrogène anhydre. Utilisation de quinones comme indicateurs électrochimiques d'acidité.*
J. A. Petit et F. Dabosi : *Étude électrochimique du titane et ses alliages. Cinétique d'évolution de l'hydrogène.*

10 h 40, J. M. Nigretto et M. Jozefowicz : *Étude du comportement électrochimique de l'iode dans la pyridine.*
G. Chauvin, H. Coriou et P. Jarny : *Intervention des thermopiles dans les phénomènes de*

corrosion. Application à la corrosion du fer, du nickel et du chrome en milieu de sels fondus.

11 h 05, J. Courtot, M. L'Her et D. Morin : *Solvation d'espèces ioniques et moléculaires dans les mélanges eau-carbonate de propylène, à 25 °C.*
F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine : *Action d'oxydations et de réductions électrochimiques successives sur la structure superficielle d'électrode d'or polycristallin.*

11 h 30, Pause.

11 h 40, A. Aldaz, A. M. Alquie et C. Lamy : *Oxydation de l'hydrogène sur des électrodes de tungstène sous-stœchiométrique. Étude par résonance paramagnétique électronique et par voltamétrie linéaire.*
J. Gounot et M. C. Petit : *Étude du comportement du fer écroui et recuit en milieu sulfurique.*

12 h 05, P. V. Huong : *Effet structurant d'un milieu autoassocié par addition d'un acide ou d'une base. Un modèle microphysique suggéré par des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge.*

M. Maja, P. Spinelli et B. Debenedetti : *Étude ellipsométrique de la passivation des alliages Fe-Ni.*

14 h 30, Conférence plénière de M. A. Sanfeld : *Stabilité et structures dissipatives en électrochimie.*

15 h 45, J. Vernières et A. Sanfeld : *États stationnaires multiples en corrosion-passivation.*
C. Chevrot, J. C. Folest, M. Troupel et J. Périchon : *Influence de la concentration d'ions halogénures sur la basicité de composés organomagnésiens.*

16 h 10, C. Gabrielli, M. Keddami et H. Takenouti : *Mise en évidence et étude de systèmes électrochimiques à états stationnaires multiples. Application à la passivation du fer en milieu sulfurique.*
L. Lauzedat, P. Martinet et G. Mousset : *Réduction de trihalogénures de gallium et de dihalogénométhylgalliums sur électrode à gouttes de mercure en milieu D.M.F. et D.M.S.O.*

16 h 35, C. Gabrielli et M. Keddami : *Modèle de couplage réactions hétérogènes-diffusion conduisant à des états stationnaires multiples en électrochimie.*

J. Vereecken : *Étude de l'influence des inhibiteurs sur l'électrocristallisation de l'argent par la mesure d'impédance d'électrode.*

17 heures, Pause.

17 h 15, M. R. Mehandjiev : *Importance de la formation de la couche de diffusion des régimes impulsifs d'électrolyse suivant la thermodynamique des procédés d'accumulation.*
P. Leroux et M. Devaud : *Influence de l'encombrement stérique sur le comportement des monohalogénures et dihalogénures organostanniques.*

17 h 40, M. B. Penicaut et S. Penicaut : *Contribution à l'étude des jonctions salines à diffusion illimitée.*

G. Cauquis, A. Deronzier et D. Serve : *Les biphénothiazinyles, molécules modèles de composés renfermant deux sites électroactifs.*

Jeudi 8 novembre

9 heures, Conférence plénière de M. M. Baizer :
Some cathodic organic synthesis in non-aqueous media.

10 h 15, G. Cauquis et D. Lachenal :
L'oxydation électrochimique de quelques dithiocarbamates métalliques dans les solvants organiques.

C. Bernard, G. Magner et M. Savy :
Réduction de l'oxygène sur la phthalocyanine de fer déposée en couche mince sur l'or.

10 h 40, A. Laurent, E. Laurent et P. Locher :
Synthèse électrochimique de dérivés nitrés.
E. Verdier, R. Bennes et P. Vanel :
L'adsorption des ions manganèse à l'interface mercure-solution.

11 h 05, M. Jubault, E. Raoult et D. Peltier :
Synthèse asymétrique par voie électrochimique.
F. Abbattista et M. Maja :
Étude des systèmes Fe, Ca, O et Fe, Mg, O avec mesures potentiométriques.

11 h 30, Pause.

11 h 40, H. Lund et J. Simonet :
Électroréductions en présence d'électrophiles en solvants de faible acidité.
A. Hammou :
Étude de la conductivité électrique dans le dioxyde de thorium.

12 h 05, R. Gaboriaud :
Particularités sur les systèmes oxydo-réducteurs du ferrocène.
D. Ravaine :
Conductivité électrique de verres $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$.

14 h 30, Conférence plénière de MM. F. Ammar, J. M. Saveant et D. Tessier :
Voltamétrie convolutive. Application à l'analyse du mécanisme des réactions électrochimiques.

15 h 45, O. Contamin, E. Levart et D. Schuhmann :
Détermination précise des coefficients de diffusion par la mesure de l'impédance d'une cellule à couche mince d'électrolyte.
J. Richard et J. Dubois :
Études électrochimiques en milieu fondu de sulfate et vanadate de sodium.

16 h 10, M. Daguenet :
Extension de la théorie des microélectrodes et des dimicroélectrodes.
J. Vedel, G. Picard et B. Trémillon :
Relation entre les réactions d'échange de proton et les réactions d'échange de l'ion oxyde dans les sels fondus.

16 h 35, J. Amossé :
Étude par une méthode de triple impulsion galvanostatique de la capacité différentielle d'une interface polarisée.
G. Picard, J. P. Villaverde, J. Vedel et B. Trémillon :
Les réactions acide base dans l'hydrogénosulfate de potassium fondu.

17 heures, Pause.

17 h 15, J. Margarit et M. Levy :
Étude théorique d'une électrode tournante à deux anneaux concentriques.

A. M. Gary et C. M. Wolff :
Emploi de méthodes électrochimiques pour l'étude cinétique de réactions homogènes d'intérêt analytique.

17 h 40, G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies et B. Sotty :
Étude de l'addition des cations diazeniums sur les oléfines à l'aide de l'électrode à disque et à anneau.
E. Roletto :
Étude potentiométrique des complexes formés par des acides maloniques substitués avec quelques ions métalliques.

Vendredi 9 novembre

9 heures, Conférence plénière de M. P. Lenfant :
Point sur les piles à combustible.

10 h 15, D. Bauer et P. Gaillochet :
Étude d'une électrode à pâte de carbone chargée de composés électroactifs.
C. Gavach et P. Seta :
Impédance de l'interface entre deux solutions ioniques non miscibles.

10 h 40, J. P. Gabano, G. Lehmann et H. Chambon :
Méthodologie utilisée pour la recherche de couples à haute densité d'énergie et électrolytes organiques.
J. Devynck, A. Pique et G. Delarue :
Dispositifs de détection coulométrique pour la chromatographie liquide.

11 h 05, G. Feuillade :
Électrolyte à gel ternaire non aqueux pour piles à anode de lithium.
M. Volaire, O. Vittori et M. Porthault :
Étude polarographique des tellures.

11 h 30, Pause.

11 h 40, J. Leonardi et R. Bonnaterre :
Problèmes d'ordre fondamental posés par l'accumulateur Ni — Cd.
R. Durand :
Mise en œuvre des méthodes impulsives galvanostatiques rapides : application à la détermination de R_p et C_d pour le système H^+/H (Pt).

12 h 05, R. Vallot, J. Gal et L. T. Yu :
Propriétés électrochimiques de composés moléculaires et macromoléculaires insolubles en milieu aqueux.
P. Florequin et X. de Hemptinne :
Activité électrocatalytique du noir de platine. Étude de l'effet de courants modulés.

14 h 30, Conférence plénière de M. R. Buvet :
Énergétique électrochimique du mécanisme des processus biochimiques dits de « mise en réserve de l'énergie des réactions d'oxydo-réduction ».

15 h 45, C. Caultet :
Étude de la réduction électrochimique des immunoglobulines γ_G humaines.
G. Cauquis et M. Maurey-Mey :
L'oxydation électrochimique de la phénoxtellurine et les associations formées par son radical cation.

16 h 10, D. Lexa, M. Momenteau et M. Reix :
Étude électrochimique de complexes alkylés de cobalt en milieu non aqueux.

M. Bonnemay, G. Bronoël et J. C. Pesant :
Nouvelles données concernant l'adsorption de l'hydrogène sur des électrodes de platine.

16 h 35, P. Leduc et D. Thevenot :
Oxydation électrochimique de composés modèles du NADH en solution aqueuse.

J. Armand, K. Chekir et P. Souchay :
Réduction électrochimique de pyrazines.

17 h 45. Réunion commune, résumé, conclusions.

20 h 30, Banquet de clôture au Casino de Pau.

Division de chimie physique et chimie minérale

Journées d'octobre 1973

Ces journées auront lieu, le jeudi 18 et le vendredi 19 octobre, dans l'amphithéâtre Henri-Mineur de l'institut d'Astrophysique, 98 bis, boulevard Arago, 75005 Paris.

Diverses techniques récentes appliquées à la chimie minérale seront présentées et illustrées en vue de leur diffusion auprès de chercheurs inorganiciens qui n'en sont pas spécialistes.

Le programme de ces journées est le suivant :

Jeudi 18 octobre

9 h 15, (1) MM. A. P. Chatrousse et R. Schaal :
Application de méthodes de cinétique rapide à la chimie inorganique en solution.

10 h 15, (2) M. J. Amossé :
Introduction aux méthodes impulsives d'étude des systèmes électrochimiques rapides.

11 h 15, (3) M. B. Nguyen :
Étude de quelques systèmes métalliques rapides en solution aqueuse : Cu/Cu(I), Cd/Cd(II), Pb/Pb(II).

11 h 45, (4) M. J. Amossé :
Étude cinétique de la réaction $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$ sur électrodes monocristallines et polycristallines.

14 h 15, (5) M. B. Jouffrey :
Microscopie électronique à haute résolution et à haute tension.

15 h 15, (6) M. G. Schiffmacher :
La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines.

16 h 15, (7) MM. M. Destriau, G. Dorthe et C. Soullignac :
L'utilisation en cinétique de la spectroscopie à balayage rapide.

Vendredi 19 octobre

9 h 15, (8) M. R. Rosset :
La chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse et ses applications en chimie analytique inorganique.

10 h 15, (9) M. M. Porthault :
Chromatographie liquide-liquide sous haute pression de divers cations.

11 h 15, (10) M. J. Lemerle :
L'ultra centrifugation analytique et ses applications en chimie minérale.

Résumés des communications

1. *Application de méthodes de cinétique rapide à la chimie inorganique en solution,*
par MM. A. P. Chatrousse et R. Schaal

Au cours de ces dernières années les travaux de recherches portant sur les cinétiques de réactions rapides ont connu un développement très important. Ces études cinétiques permettent en effet une meilleure compréhension de certains phénomènes et plus particulièrement des mécanismes de réaction par la détermination de différents paramètres : constantes de vitesse et d'équilibre, énergie d'activation...

Ces méthodes de cinétique rapide uniquement utilisées à l'origine pour des études biochimiques commencent à l'être en chimie organique et inorganique. Le principe du flux stoppé, employé pour la première fois en 1934 par Roughton, et actuellement technique couramment employée, consiste à interrompre brusquement l'écoulement d'un mélange de deux réactifs et à suivre l'évolution de ce mélange spectrophotométriquement. Les plus grandes vitesses de réactions atteintes, limitées par le temps de mélange des réactifs (2 à 3 ms) sont de l'ordre de 10 millisecondes. Les réactions plus rapides peuvent être étudiées à l'aide d'une méthode de perturbation telle que celle du « saut de température » dans laquelle on étudie la mise en équilibre d'un système perturbé par une brutale élévation de la température obtenue par la décharge d'un condensateur dans la chambre d'observation d'un spectrophotomètre. On a pu ainsi étudier des réactions dont la durée est de l'ordre de la microseconde.

Enfin le couplage de ces deux méthodes permet d'étendre les domaines d'utilisation aux réactions non équilibrées dont la durée est de quelques millisecondes et plus, mais possédant des réactions intermédiaires plus rapides. Divers exemples d'application de ces méthodes seront décrits.

(Laboratoire de chimie physique A, Université de Bordeaux)

6. *La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines,*
par M. G. Schiffmacher

Le pouvoir de résolution des microscopes électroniques qui était d'une vingtaine d'angströms il y a quelques années, est maintenant de l'ordre de deux angströms, valeur proche de la limite théorique pour des électrons de 100 kV.

Il devient donc possible d'observer des images de réseau pour des composés variés. Ces images n'étaient jusqu'à présent obtenues que pour quelques composés exceptionnels présentant de grandes distances interréticulaires.

Les images de réseau se forment par interférence entre le faisceau direct et un ou plusieurs faisceaux diffractés ; l'image peut être unidimensionnelle si les faisceaux sont diffractés par la même famille de plans réticulaires, ou bidimensionnelle lorsque les faisceaux sont diffractés par deux familles de plans. Les conditions expérimentales sont assez sévères tant du point de vue appareillage (stabilité électrique et mécanique) que du point de vue échantillon (épaisseur, orientation). Certains cas peuvent prêter à confusion : images moirées par exemple. La visualisation directe du réseau cristallin est une technique prometteuse pour la détermination de certaines structures. On a déjà pu observer différents types de défauts au niveau du plan atomique (en particulier : défauts de Wadsley) et mettre en évidence les phénomènes d'intercroissance syntaxique.

(Laboratoire des terres rares du C.N.R.S.)

7. *L'utilisation en cinétique de la spectroscopie à balayage rapide,*
par MM. M. Destriau, G. Dorthé et C. Soullignac

Avec un spectroscope dont les durées de balayage peuvent aller de 1 à 100 ms, nous avons identifié différents émetteurs dans une série de processus relativement rapides et nous en avons suivi les cinétiques.

Dans la décomposition de N_2O (1), les trois principaux émetteurs sont $O_2(3\Sigma_u^+)$, $O_2(^3\Sigma_u^-)$ et NO_2^* . Le deuxième n'apparaît qu'en régime explosif. Les émissions dues aux deux premiers précèdent celles dues au troisième.

La réaction $H_2 - N_2O$ présente une anomalie dans la variation de sa vitesse avec la température, connue sous le nom de « coefficient négatif de température ». Or précisément, les émissions ne sont pas les mêmes dans le domaine de températures et de pressions dans lequel se produit cette anomalie.

Dans la décomposition d'explosifs primaires (azoture et styphnate de plomb), on a mis en évidence un grand nombre d'émetteurs dus, soit à la décomposition brutale du solide lui-même, soit au passage du choc produit par celle-ci dans le milieu ambiant.

De nombreux systèmes peuvent être étudiés par cette méthode. En l'utilisant, on doit pouvoir tester un très grand nombre de mécanismes cinétiques produisant, soit des chimiluminescences, soit des émissions thermiques.

(Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, 351, Cours de la Libération, 33 Talence)

8. *La chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse et ses applications à la chimie analytique inorganique,*
par M. R. Rosset

La chromatographie d'échange d'ions occupe une place importante en analyse inorganique en ayant souvent permis des séparations extrêmement difficiles telles celles des terres rares ou des actinides. Toutefois pendant longtemps elle n'a pas échappé à la critique majeure que l'on faisait à la chromatographie en phase liquide en général : la lenteur des séparations, puisque les vitesses d'éluion habituellement utilisées se situaient entre 10^{-3} et 10^{-2} cm.s⁻¹ soit quelques millilitres à quelques dizaines de ml/h.

Actuellement cette méthode connaît un renouveau par l'emploi de résines permettant d'opérer à des vitesses beaucoup plus élevées de l'ordre du cm.s⁻¹. Il s'agit, en l'occurrence, soit de résines de très faible granulométrie et de répartition aussi homogène que possible (par exemple 10-15 μ m) soit des résines pelliculaires avec lesquelles les échanges résine-solution sont beaucoup plus rapides qu'avec les résines traditionnelles et autorisent de ce fait des débits élevés. Toutefois, l'emploi de ces fines particules à débit élevé entraîne des pertes de charge en colonne importantes d'où la nécessité d'opérer sous haute pression (et le terme autrefois utilisé de « chromatographie sous haute pression »).

L'influence des différents facteurs : diamètre des particules, débit, température, nature de la résine, sur l'efficacité des séparations chromatographique est discutée ainsi que leurs conséquences sur la perte de charge et par voie de conséquence sur la technologie de la méthode.

On passe en revue les principales applications de la chromatographie d'échange d'ions dans le domaine de l'analyse inorganique (lanthanides, actinides, éléments de transitions, alcalins et alcalino-terreux, anions variés) en soulignant par ailleurs l'intérêt tout particulier de

cette technique lors des séparations d'éléments radioactifs où la grande vitesse réduit l'exposition des résines au rayonnement et où la haute pression en augmentant la solubilité des gaz de radiolyse limite les effets désastreux habituels des bulles de gaz sur l'efficacité des colonnes chromatographiques.

(Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris)

9. *Chromatographie liquide-liquide sous haute pression de divers cations,*
par M. M. Porthault

Il est tout d'abord présenté une brève comparaison entre les séparations de certains cations par échanges d'ions sous pression, par chromatographie de chélates en phase gazeuse et par chromatographie liquide-liquide à pression élevée de chélates β -dicétoniques.

Les auteurs exposent leurs résultats actuels dans cette troisième possibilité qui s'avère utile en particulier dans certaines applications où une extraction préalable à partir de milieux complexes est nécessaire.

Ils discutent de la mise au point du système chromatographique sur colonne en corrélation avec les résultats obtenus en chromatographie sur couches minces :

des moyens de détection photométrique d'une part, polarographique d'autre part, et des possibilités d'amélioration de telles séparations.

(Groupe de recherches en chromatographie, Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69 Villeurbanne)

10. *L'ultracentrifugation analytique et ses applications en chimie minérale,*
par M. J. Lemerle

Le comportement d'une particule placée dans un champ de forces centrifuges est déterminé par l'intensité de ce champ, par le coefficient de frottement, par la charge et par le potentiel chimique de la particule.

L'ultracentrifugation permet donc d'obtenir des informations sur la masse des particules qui sédimentent, sur le potentiel chimique et sur les grandeurs dépendant du coefficient de frottement. L'éventail des masses molaires mesurables est très grand allant de la masse de l'hydroxoantimoniate de potassium ($M = 262$) à celle de l'acide antimonique β ($M_w \simeq 510^6$). Différentes techniques permettent de déterminer les masses molaires des espèces en solution suivant que les mesures sont faites thermodynamiquement à l'équilibre (équilibre de sédimentation) ou non (vitesse de sédimentation) ou en transition vers l'équilibre (méthode d'Archibald).

Quand les molécules dissoutes ne sont pas moléculairement homogènes il est possible, quand les conditions ne sont pas trop défavorables, de déterminer la répartition des masses molaires du soluté. L'utilisation des centrifugations isopycniques (à l'équilibre ou non) permet d'isoler alors différents constituants d'un mélange hétéromoléculaire.

Les renseignements obtenus à partir de l'ultracentrifugation analytique ne sont pas limités à la détermination des masses molaires mais permettent aussi d'obtenir des données relatives aux formes des molécules, à leurs interactions réciproques et avec le solvant et peuvent même être utilisés à la détermination de cinétique de réactions.

(Laboratoire de chimie III, associé au C.N.R.S. n° 146, 8, rue Cuvier, 75005 Paris, Université de Paris VI)

Section de Reims

Journée du mercredi 10 octobre 1973

La Section de Reims, organise le 10 octobre, une *Journée de chimie minérale et de géochimie*, qui se tiendra dans l'amphithéâtre E de la Faculté des Sciences de Reims (Moulin de la Housse).

Le programme est le suivant :

10 h 30, J. Faucherre (Laboratoire de chimie minérale, Université Paris VII) :

Les éléments « traces » en géochimie.

14 h 15, M. Treuil (Département des sciences de la terre, Faculté des Sciences d'Orléans) :

L'analyse par activation. Application à l'étude du comportement des éléments en traces dans les processus magmatiques.

15 heures, R. Vie le Sage (Laboratoire de chimie minérale, Université Paris VII) :

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X : Dosage des éléments majeurs dans les roches.

15 h 45, G. Michard (Laboratoire de géochimie des eaux Université Paris VII) :

L'analyse par « Absorption atomique ». Application à des problèmes de géochimie marine.

Pour tous renseignements, s'adresser à Mme D. Laforgue, Présidente de la Section, Laboratoire d'électrochimie, Fac. des sciences, Moulin de la Housse, B.P. 347, 51062 Reims-Cédex. Tél. (26) 47-82-61.

Résumés des communications

Les éléments « traces » en géochimie
par J. Faucherre

Mettre en évidence au laboratoire les relations entre les conditions physico-chimiques de formation d'un minéral (température, pression, pH, potentiel, redox, etc...) et la tendance à la substitution d'un élément trace dans le réseau cristallin d'un minéral majeur, permet inversement, à partir de la distribution des éléments traces dans une roche, de reconstituer les conditions physico-chimiques de genèse de celle-ci, les réactions ultérieures auxquelles elle a été soumise et, par là, l'histoire géochimique de cette roche.

Trois exemples, choisis parmi des travaux récents, permettront d'illustrer ce mode de raisonnement :

1. Les anomalies en europium des roches lunaires permettent de préciser quelle fut la genèse des mers et des montagnes lunaires (Allègre, 1972).

2. La répartition des traces de Ni, Zn et Cd dans une minéralisation sédimentaire de galène et de blende et dans son voisinage permet de reconstituer, à l'aide des diagrammes $\log S = f(\text{pH})$ les conditions physico-chimiques qui ont présidé à la genèse de ce gisement. Application à la prospection du zinc (Treuil, Michard, Faucherre, 1970).

3. La répartition des traces de Ni, Zn, dans les sédiments de lacs volcaniques est corrélée à l'environnement végétal de ces lacs et permet de reconstituer l'histoire de cet environnement. Ces corrélations sont en bon accord avec l'adsorption préférentielle du nickel sur les silicates, la coprécipitation de Zn avec CaCO_3 et l'effet de champ de ligand, fort pour le nickel, nul pour le zinc (Treuil, 1972).

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Paris VII)

L'analyse par activation. Application à l'étude du comportement des éléments en traces dans les processus magmatiques
par M. Treuil.

Les progrès réalisés récemment dans la connaissance du comportement géochimique des éléments en traces sont étroitement associés à ceux de la chimie analytique. L'analyse par activation neutronique, par sa grande sensibilité, a permis la détermination d'éléments présents en très faibles teneurs dans les roches et les minéraux et difficilement accessibles par d'autres méthodes, tels que les lanthanides, le zirconium, l'hafnium, l'uranium, le thorium, le scandium, le tantale, etc...

L'amélioration des performances de la technique et son adaptation à l'analyse de matrices aussi complexes que les roches reposent sur les progrès de la spectrométrie γ à l'aide de détecteurs à jonction Ge(Li), du développement de nouvelles méthodes simples de séparation des éléments, de la détermination des conditions optimales d'irradiation et de l'automatisation du dépouillement des spectres.

Pour illustrer son intérêt, nous montrons comment la sensibilité et la précision de la méthode permettent de suivre le comportement des éléments au cours des processus magmatiques. Les lois de distribution, qui sont ainsi mises en évidence, peuvent être utilisées pour déterminer les paramètres qui contrôlent les processus pétrologiques et élaborer des modèles de la genèse et de l'évolution des magmas.

(Département des sciences de la terre, Faculté des Sciences d'Orléans)

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X : dosage des éléments majeurs dans les roches
par R. Vie le Sage.

L'intérêt d'une analyse de routine à la fois sûre, rapide et non destructive des éléments majeurs dans les roches nous a incité à recourir à la spectrométrie de fluorescence X. Nous nous sommes attachés à la préparation d'échantillons homogènes et reproductibles et, afin de corriger l'effet de matrice, nous avons comparé la méthode de l'intensité corrigée par double dilution à la méthode plus classique de l'alourdissement. L'étude a porté sur 7 standards géochimiques de l'U.S.G.S. et sur l'évolution des valeurs recommandées par le bureau américain.

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Paris VII)

L'analyse par « absorption atomique ». Application à des problèmes de géochimie marine
par G. Michard.

L'analyse des roches et des eaux par spectrométrie d'absorption atomique est de plus en plus utilisée depuis quelques années. En absorption atomique dans la flamme, les principales interférences sont bien connues et les méthodes de correction permettent un traitement simple de l'échantillon et les dosages en grande série : on utilisera pour les analyses de traces dans les roches (au niveau de la centaine de ppm) et pour les éléments majeurs des eaux.

L'analyse par absorption atomique sans flamme, permet d'atteindre des limites de détection beaucoup plus faibles ; elle est surtout utilisée pour les éléments traces des eaux (au niveau du ppb). D'un développement beaucoup plus récent, cette technique nécessite des séparations préalables.

L'exemple d'application concerne la redissolution de certains éléments dans les eaux interstitielles des

sédiments océaniques actuels (Atlantique Sud et Pacifique équatorial). Les conséquences géochimiques et pratiques de ces remobilisations sont très importantes par les concentrations locales qui peuvent ainsi être créées.

(Laboratoire de géochimie des eaux, Université de Paris VII)

Communiqués S.C.F.

Division de chimie analytique

Journée du jeudi 22 novembre 1973

Les Commissions de spectrométrie de masse, de spectrographie d'émission, d'absorption atomique et de fluorescence X du G.A.M.S. organisent, avec la participation de la Division de chimie analytique de la S.C.F., le 22 novembre 1973, au Laboratoire National d'Essai, 1, rue Gaston-Boissier, Paris, une réunion ayant pour thème :

Analyse de traces dans les métaux et les alliages par spectroscopie de masse, activation, absorption atomique et fluorescence X.

Les communications seront suivies d'une table ronde portant notamment sur les points suivants : sensibilité des méthodes, reproductibilité, interférences éventuelles, préparation des échantillons, échantillons de référence.

Les communications suivantes seront présentées :

M. Condylis :

Dosage de traces de métaux dans les aciers et alliages industriels par absorption atomique.

M. Cattin :

Dosage des impuretés de l'uranium, après séparation chromatographique, par absorption atomique et spectrographie d'émission.

Mlle Franc, M. Disant :

Dosage de traces d'impuretés dans le mercure par absorption atomique et spectrographie d'émission.

Mme Andréani :

Dosage de traces dans du fer pur.

M. Ricard, Mlle Hauss, M. Berthoux :

Mise au point du contrôle analytique du zirconium et de ses alliages par spectrographie d'émission et fluorescence X.

Division de chimie physique et minérale

Journée du vendredi 23 novembre 1973

La Division organise, conjointement avec la Commission de spectroscopie photoélectronique du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et Physicochimiques d'Analyse (G.A.M.S.), une Journée consacrée à la spectroscopie photoélectronique (E.S.C.A.). Celle-ci se tiendra le vendredi 23 novembre dans la salle des conférences du Laboratoire National d'Essai, 12, rue Gaston-Boissier, 75015 Paris.

Le programme de cette Journée est le suivant :

10 heures, (1) Mme J. Escard :

La spectroscopie de photoélectrons X, ou E.S.C.A. : quelques aspects de son application en chimie minérale.

11 heures, (2) M. D. Brion et Mme J. Escard :
L'analyse qualitative par E.S.C.A. : son application à l'étude de la composition superficielle des verres.

11 h 30, (3) M. C. Legras, M. A. Medette, Mme C. Andre et M. D. Courteix :

Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons (E.S.C.A.) des groupements oxygénés de la surface du Carbolac.

12 heures, (4) MM. Tran Minh Duc, G. Hollinger et J. Tousset :

Communication non parvenue.

14 h 30, (5) M. C. K. Jørgensen :

Analyse semi-quantitative des surfaces, et l'effet de la liaison chimique sur les énergies d'ionisation dans les solides.

15 h 30, (6) M. G. Mouvier :

La spectroscopie photoélectronique U.V. (P.E.S.O.S.) en chimie organique.

16 heures, (7) M. J. C. Maire et Mme Y. Limouzin :

Déplacement chimique de l'étain 119 en E.S.C.A., en R.M.N., et en spectroscopie Mössbauer.

Journée du vendredi 7 décembre 1973

La Division organisera, dans la Salle des conférences du C.N.R.S., à Paris, une réunion consacrée aux *modèles reliant les propriétés microscopiques et structurales aux propriétés physiques.*

Les personnes qui auraient des travaux de recherche originaux à y présenter sont priées de se mettre en rapport dès que possible avec le Secrétaire de la Division, M. P. Besançon, Laboratoire de chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, 75005 Paris.

Groupe d'étude de la catalyse.

Le Groupe d'étude de la catalyse (GECAT) envisage, au cours de l'année 1974, d'organiser les réunions suivantes :

1. Le Deuxième séminaire franco-soviétique sur la catalyse ayant comme thème : *Rôle de la coordinence en catalyse homogène et en catalyse hétérogène*, qui se tiendra à Kiev (U.R.S.S.) durant la première semaine de septembre 1974. Le responsable en est M. Blanchard, Laboratoire de chimie XI, Faculté des Sciences de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86000 Poitiers.

2. En collaboration avec le G.F.P. deux journées sur : *La polymérisation par coordination et oligomérisation des oléofines*, les 18 et 19 juin 1974 à Lyon.

Les responsables sont MM. A. Guyot (G.F.P.) et F. Juillet (GECAT), C.N.R.S., Institut de Catalyse, 39, Bd du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne.

3. La session habituelle du GECAT qui doit avoir lieu dans la première quinzaine de février 1974. Au cours de cette réunion, les thèmes éventuellement retenus : *Les bimétalliques en catalyse, la catalyse par complexes supportés, les problèmes industriels en catalyse, biocatalyse et catalyse enzymatique*, seront présentés sous forme de mise au point suivie de discussions. Le responsable de l'organisation de cette session est M. F. Juillet, C.N.R.S., Institut de Recherche sur la Catalyse, 39, bd du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne.

Les personnes susceptibles d'être intéressées par ces manifestations sont priées de se faire connaître, en écrivant au responsable de chaque réunion avant le 20 octobre 1973, dernier délai. Ce dernier est imposé, en particulier pour le séminaire franco-soviétique, par les démarches administratives.

Réunion annuelle des Sections du sud

La réunion annuelle des Sections du Sud de la Société Chimique de France aura lieu au Palais des Congrès de Perpignan les 22, 23 et 24 novembre 1973 (du 22 novembre à 14 heures au 24 à 12 heures). Les personnes intéressées sont priées de faire parvenir une fiche d'inscription (page 93 de ce fascicule) aux organisateurs avant le 20 octobre 1973. Cette manifestation, ouverte à tous les chimistes intéressés acceptera des communications couvrant tous les domaines de la chimie. Pour tous renseignements complémentaires s'adresser à M. Soulier, Centre Universitaire de Perpignan.

Nouveaux membres

Sont nommés membres de la Société Chimique de France :

MM. Beaupère Daniel, assistant ((MM. Bauer et Uzan).
Chachaty Claude, ingénieur (MM. Gero et Lukacs).
Mlle Claude-Lafontaine Angéline (MM. Cassan et Torri).
M. Clin Bernard, attaché de recherches (MM. Duboudin et Bothorel).
Mlles Coulomb Françoise, attachée de recherches (M. Goré et Mme Roumestant).
Daireaux Michelle, assistant de chimie (MM. Busnot et Lequerler).
Damiano Juliette (MM. Torri et Gèribaldi).
MM. Decroix Jean-Claude, ingénieur (MM. Glacet et Loucheux).
Dehondt Jean-Claude, ingénieur chimiste (MM. Pigache et Frémaux).
Desmazières Bernard, chimiste (MM. Étienne et Le Berre).
Mlles Handy Paulette (MM. Michel et Pannetier).
Jaubert Michèle (MM. Michel et Pannetier).
Mme Kerner Hildegard, maître assistant (MM. Maurin et Tourné).
MM. Kieffer Roger, chargé de recherches (MM. Deluzarche et Tanieliu).
Lepage Francis (M. et Mme Gagniant).
Lucas Patrice, chimiste (MM. Nguyen-Hoang-Nam et Hoellinger).
Mathey Yves (MM. Kagan et Mazières).
Mme Merour Anne, assistant (MM. Merour et Tatibouët).
M. Miniscloux Claude, ingénieur (MM. Hellin et Martino).
Mlle Monteburno Monique (MM. Chodkiewicz et Bationi).
MM. Naudot Claude, ingénieur (M. Foucry).
Nicco Adrien, ingénieur (MM. Glacet et Loucheux).
Philippot Étienne, (MM. Michel et Pannetier).
Pillot Christian, assistant (MM. Golé et Pascault).
Mme Preaux Nicole (MM. Koch et Plat).
MM. Proust Alain (MM. Étienne et Le Berre).
Roussel Jean, ingénieur (MM. Mathis et Lattes).
Mme Sanière-Karila Michèle, assistant (MM. Michel et Pannetier).
MM. Schoeni Jean-Paul, ingénieur chimiste (MM. Fleury et Guth).
Seguin Jean-Paul, assistant (MM. Bauer et Uzan).
Solgadi Daniel (MM. Courtieu et Gounelle).
Tapiero Claude, docteur ès sciences (MM. Imbach et Barascut).
Tison Joël (MM. Mollier et Andrieu).

Veschambre Henri, chargé de recherches (MM. Dauphin et Kergomard).
Vivien Daniel, maître assistant (MM. Samuel et Huber).
Ward Peter (MM. Julia et Mansuy).

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Dijon

Journée du samedi 7 avril 1973

Présidence : M. Cerutti, *Président*.

Au cours de cette Journée qui a eu lieu à la Faculté des Sciences Mirande à Dijon, les communications suivantes ont été présentées :

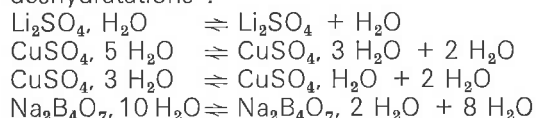
Aspect cinétique et morphologique de la résorption du métal au cours de la réaction de sulfuration du fer par la vapeur de soufre,
par MM. M. Lambertin et J. C. Colson

La croissance du sulfure de fer $Fe_{1-x}S$ sur des fils de 15/100 mm de diamètre conduit à la formation d'une zone évidée à l'interface métal sulfure jusqu'au degré d'avancement $\alpha = 0,6$. La cinétique est réglée par la diffusion cationique ($E = 21$ Kcal). Les tensions mécaniques provoquent alors une rupture de la couche protectrice et la réaction se poursuit alors soit par pénétration du soufre vers l'intérieur par les porosités apparues, soit par décomposition de la couche de sulfure déjà formée à son interface interne et resulfuration du métal résiduel par le soufre libéré. Ces résultats mettent en évidence l'importance des caractéristiques mécaniques des phases formées au cours de la corrosion et leur influence sur la cinétique de la sulfuration.

(Laboratoire de réactivité des solides, associé au C.N.R.S., L.A. 23)

Approche d'une systématique des lois de pression dans le cas de décompositions d'hydrates salins,
par MM. G. Bertrand, M. Lallemand et Mme G. Watelle

A partir de l'étude cinétique d'un certain nombre de déshydratations :



des faisceaux de courbes reliant la vitesse de déshydratation à la pression de vapeur d'eau à température constante sont tracées à plusieurs températures pour chaque hydrate. Il ressort que :

La loi anormale de vitesse (effet Smith-Topley) doit toujours exister à partir d'une certaine température quelle que soit la déshydratation étudiée.

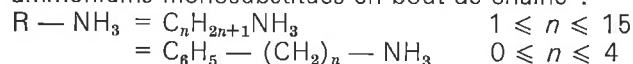
Le domaine de ralentissement de la vitesse apparaît pour un écart déterminé à l'équilibre. Cet écart et l'importance du phénomène sont fixés par le nombre de moles d'eau par mole de sel qui quittent le solide.

Les phénomènes de transfert de chaleur et de gaz liés à la vitesse de la réaction elle-même doivent intervenir de manière prépondérante dans l'explication de l'effet Smith-Topley.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, U.E.R. M.I.P.C., 21000 Dijon)

*Préparation et caractérisation de chlorures doubles de manganèse et d'ammoniums monosubstitués, par MM. Daoud Abdelaziz *, R. Perret **, J. E. Guerschais *** et Mme A. Thrierr-Sorel*

Dans la présente étude, nous nous sommes limités au cas des chlorures doubles de formule générale $(R-NH_3)_2MnCl_4$, contenant des groupements ammoniums monosubstitués en bout de chaîne :



Ces composés se présentent sous forme de fines plaquettes rose pâle, très minces, d'allure fréquemment rectangulaire. Elles possèdent une maille orthorhombique dans laquelle les groupements ammoniums sont parallèles à l'axe a , dans des sites délimités par huit ions Cl^- . Les ions Mn^{++} sont situés sur les sommets et au centre des faces. Les spectres R.P.E. et de réflectance dans le visible montrent que les ions Mn^{++} présentent un environnement octaédrique régulier dans tous les composés étudiés.

(* Centre de recherches scientifiques et techniques, Carthage, Tunis, ** Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, associé au C.N.R.S. Dijon, et *** Laboratoire de chimie minérale, Brest)

*Sulfates doubles de titane IV $M^{II}Ti(SO_4)_3$ (M^{II} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), par MM. R. Perret * et P. Couchot ** et Mme A. Thrierr-Sorel **

Les sulfates doubles de titane IV, $M^{II}Ti(SO_4)_3$ avec $M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$, précipitent en chauffant vers $250^\circ C$, dans l'acide sulfurique concentré, les deux sels simples pris dans le rapport stœchiométrique. Ils se présentent sous forme de fines poudres blanches en général, colorées en jaune pour les sels de manganèse et de nickel, en rose-rouge pour celui de cobalt, en bleu-violet brillant pour celui de fer. Comme le montrent leurs diffractogrammes de poudre, les sulfates doubles $M^{II}Ti(SO_4)_3$ sont isotypes et cristallisent dans une maille monoclinique semblable à celle de la variété monoclinique du sulfate ferrique ($P2_1/n$), caractérisée par une valeur de l'angle β légèrement supérieure à 90° .

(* Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Mirande, 21000 Dijon, et ** Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon)

Préparation et propriétés des vanadyl-vanadates d'ammonium. Relations entre les diverses phases, par MM. A. Vidonne, F. Théobald et J. Bernard

La méthode hydrothermale a permis de préparer cinq vanadyl-vanadates d'ammonium appelés α , β , γ , δ et ϵ qui ont été caractérisés par leur spectre R.X. L'analyse chimique a montré que la composition de ces phases pouvait varier plus ou moins selon le degré d'oxydation du vanadium, la teneur en ammoniac et la teneur en eau. Cependant, les compositions suivantes ont pu être attribuées : $(NH_4)_2V_9O_4$, $(NH_4)_2V_{12}O_{27} \cdot xH_2O$; $(NH_4)_2V_{10}O_{25} \cdot xH_2O$; $(NH_4)_2V_8O_{20}$ et $(NH_4)_4V_6O_{16}$. La stabilité thermique de ces composés est assez faible : à l'air, en les chauffant, on obtient V_2O_5 ; sous atmosphère confinée, on obtient, toujours à des températures supérieures à 350° , des oxydes de vanadium dans lesquels le degré d'oxydation du vanadium est inférieur à celui du produit de départ par suite de réductions dues à l'ammoniac; mais, quand l'ammoniac est éliminé rapidement, on peut arriver à des oxydes dans lesquels le vanadium a le même degré d'oxydation que dans le produit initial. Par voie sèche, on ne peut pas passer d'un

vanadyl-vanadate d'ammonium à un autre. Par contre, sous certaines conditions hydrothermales, on peut passer de δ à α , de δ à γ et de γ à δ .

Des monocristaux ont été obtenus pour γ et δ . La maille de ces phases est monoclinique. Par comparaison avec $Cu_xV_2O_5(\epsilon)$ et $Ag_xV_2O_5(\delta)$, une structure a pu être proposée pour δ . Enfin, $(NH_4)_4V_6O_{16}$ a une structure voisine de $K_2V_3O_8 - \phi$.

(Laboratoire de chimie-physique, Faculté des Sciences et des Techniques, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon)

Préparations des deux inverses optiques d'un diester-1,2 du glycérol, par MM. C. Morpain et Mlle M. Tisserand

La préparation des esters actifs du glycérol est délicate à cause, d'une part, de la facilité de transposition des groupements acyloxy et, d'autre part, de la racémisation toujours possible des composés au cours des diverses étapes de la synthèse.

A partir du diacétone-1,2, 5,6-D-mannitol, nous effectuons les opérations suivantes :

Coupure oxydante au tétracétate de plomb, puis réduction \rightarrow acétone glycérol $[\alpha]_D = +12,6^\circ$ (substance);

Benzoylation \rightarrow le benzoyl-1 acétone-2,3 glycérol $[\alpha]_D = +12,3^\circ$ (substance);

Hydrolyse \rightarrow benzoyl-1 glycérol $[\alpha]_D = -15,5^\circ$ (pyridine);

Tritylation \rightarrow benzoyl-1 trityl-3 glycérol $[\alpha]_D = -16,5^\circ$ (pyridine);

Tosylation \rightarrow benzoyl-1 tosyl-2 trityl-3 glycérol $[\alpha]_D = -21,2^\circ$ (pyridine);

Hydrogénolyse \rightarrow benzoyl-1 tosyl-2 glycérol $[\alpha]_D = -27^\circ$ (pyridine) $F = 88^\circ$.

La configuration R du benzoyloxy-3 *p*-toluenesulfonyloxy-2 propanol-1 $F = 88^\circ$ $[\alpha]_D = -27^\circ$ est établie sans ambiguïté étant donné que la configuration absolue de l'acétone glycérol est connue.

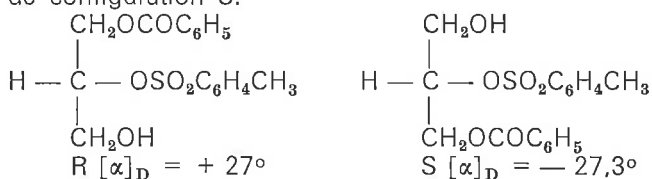
A partir du dibenzoyl-1,6-D-mannitol $[\alpha]_D = +15,5^\circ$ nous effectuons les transformations suivantes :

Condensation de l'acétone en présence de $CuSO_4 \rightarrow$ dibenzoyl-1,6 acétone-3,4-D-mannitol $[\alpha]_D = +24,5^\circ$ (pyridine);

Tosylation \rightarrow le dibenzoyl-1,6 ditosyl-2,5 acétone-3,4-D-mannitol $[\alpha]_D = +27^\circ$ (chloroforme);

Hydrolyse \rightarrow le dibenzoyl-1,6 ditosyl-2,5-D-mannitol $[\alpha]_D = -32,8^\circ$ (chloroforme);

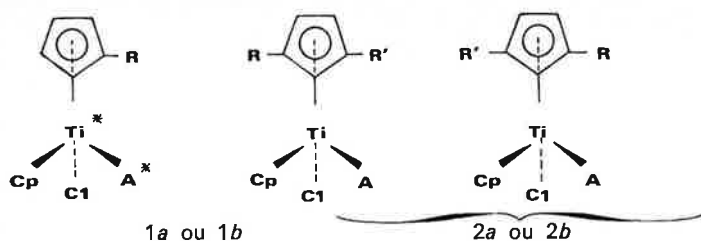
Coupure oxydante au métapériodate, puis réduction \rightarrow le benzoyl-1 tosyl-2 glycérol $F = 88^\circ$ $[\alpha]_D = -27,3^\circ$ (pyridine) énantiomère du précédent et par conséquent de configuration S.



(Laboratoire de chimie appliquée, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon)

Chiralité autour d'un atome de titane pseudo-tétraédrique : diastéréoisoméries dans la série du titanocène (types Ti^ , $C^* - \sigma$ et Ti^* , $P^* - \pi$), par MM. F. Le Moigne, A. Dormond et J. Tirouflet*

En réalisant deux réactions de substitution convenables sur $CpTiCl_3$, on accède à des couples de diastéréoisomères. Pour tous ces couples, l'atome de titane a un environnement pseudo-tétraédrique asymétrique. Le deuxième élément chiral peut être un substituant asymétrique porté par le substituant A, σ lié (type



Ti*, C* — σ) ou présenter une asymétrie intrinsèque d'origine plane (type Ti*, P* — π).

Les dérivés suivants ont été isolés :

1a ou 1b A = —OC₆H₃CHC₆H₅ (*ortho*) ; R = —CHMe₂



2a ou 2b A = —OC₆H₃(CH₃)₂(2,6) ; R = CH₃ ;

R' = CMe₂C₆H₅

et A = —OC₆H₃(CH₃)₂(2,6) ; R = CH₃ ;

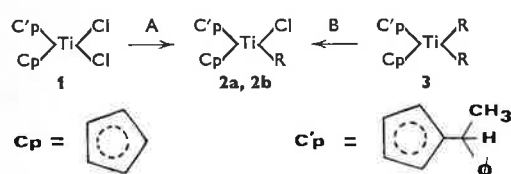
R' = CHMe₂

(Laboratoire de polarographie organique, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Gabriel, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon)

Chiralité autour d'un atome de titane : diastéréoisomérisation dans la série du titanocène (type Ti, C* — π), par MM. J. C. Leblanc et C. Moïse*

On accède à deux couples de diastéréoisomères de la classe Ti*, C* — π (l'un des anneaux cyclopentadiéniques porte un carbone asymétrique) selon deux voies : au départ du composé 1 en réalisant une monosubstitution d'un atome de chlore par le crésolate de sodium (2 R = —OC₆H₄CH₃) ou par le chlorure de phénylmagnésium (2 R = C₆H₅) : voie A. au départ des dérivés disubstitués symétriques 3 par action de l'acide chlorhydrique en solution benzénique : voie B.

Quelle que soit la voie utilisée, on obtient les diastéréoisomères 2a et 2b en proportions identiques. La substitution de l'atome de chlore par le méthylate de sodium conduit, au départ de chaque diastéréoisomère 2a et 2b (R = C₆H₅), au mélange des deux diastéréoisomères disubstitués en quantités sensiblement égales. L'interprétation de ces résultats est actuellement en cours d'étude.



(Laboratoire de polarographie organique, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Gabriel, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon)

Section de Mulhouse

Réunion du vendredi 27 avril 1973

Présidence : M. G. Riess, *Président*.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à 17 heures à l'amphithéâtre de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse, les communications suivantes ont été présentées :

La méthode des thermocourants de dépolarisation et son application à l'étude de l'adsorption d'eau par la silice, par Mme F. Ehrburger et M. J. B. Donnet

La méthode des thermocourants de dépolarisation est particulièrement intéressante dans l'étude des phénomènes d'adsorption de liquides polaires sur des substances diélectriques à grande surface telle que la silice.

Après un bref rappel de cette méthode, on présente les résultats obtenus sur des silices aérosil de différentes teneurs en eau : plusieurs pics de thermocourants de dépolarisation ont été séparés, dans l'intervalle de température de — 193 °C à — 90 °C et les énergies d'activation correspondantes ont été mesurées. On étudie la variation de l'intensité de ces pics en fonction de la teneur en eau de la silice et on montre en particulier l'existence d'une discontinuité lors de la formation de la monocouche.

(Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides, C.N.R.S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse)

Action du dioxyde de carbone sur les supéroxydes de sodium et de potassium, par MM. A. Chantreaux et A. Hatterer

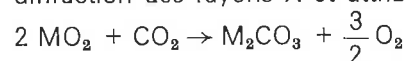
L'action du dioxyde de carbone sur les superoxydes alcalins conduirait, comme l'a montré Harcourt dès 1862, à la formation de carbonate et à un dégagement d'oxygène. Cette propriété des superoxydes, considérée alors comme sans intérêt, est redevenue d'actualité et suscite de nombreux travaux.

Les conditions opératoires de notre étude diffèrent notablement de celles utilisées lors des travaux analogues déjà publiés (humidité du réactif gazeux de l'ordre de 5 p.p.m., circulation du fluide en circuit fermé).

L'évolution des systèmes réactionnels est suivie par thermogravimétrie selon Mac Bain, avec un dispositif permettant l'introduction des échantillons de superoxyde sous atmosphère contrôlée.

L'étude cinétique montre que le superoxyde de sodium est plus réactif que son homologue potassique dans des conditions opératoires comparables (granulométrie, masse de superoxyde engagée, pression de fluide).

L'introduction d'un facteur « forme » pour les échantillons permet de conclure que la réactivité des superoxydes de sodium et de potassium est proportionnelle à la pression dans l'intervalle étudié (100 à 400 Torr). Le coefficient de proportionnalité s'avère nettement plus élevé dans le cas du superoxyde de potassium. La formation de carbonate, mise en évidence par diffraction des rayons X et attribuée à la réaction



entraînerait une diminution de poids des échantillons, alors qu'expérimentalement une prise de poids de 8 à 15 % est toujours observée.

La plausibilité et l'influence quantitative de quelques hypothèses permettent de conclure que, seule la formation de produits percarbonatés peut expliquer le phénomène ; l'adsorption d'eau et de dioxyde de carbone, quoique probable, ou la formation de sesquicarbonate, n'ont pas une influence quantitative suffisante.

(Laboratoire de chimie minérale appliquée, École supérieure de chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68 Mulhouse)

Réunion du vendredi 1^{er} juin 1973

Présidence : M. G. Riess, *Président*.

Cette réunion a eu lieu à l'amphithéâtre de l'École Supérieure de Chimie, à 17 h 30, les communications suivantes ont été présentées :

Étude de l'adsorption gazeuse par la méthode K, par MM. J. B. Donnet, L. Kobel et A. Sevenster

Une méthode d'étude de l'adsorption gazeuse différente des méthodes volumétriques classiques est décrite. Elle est basée sur le tracé de petites portions de l'isotherme de compressibilité du gaz. La pente K de la tangente à cette isotherme peut être reliée à la quantité

adsorbée et à la dérivée de cette dernière par rapport à la pression.

Cette nouvelle technique est très sensible et permet de mettre en évidence des adsorptions très faibles (hélium à 20 °C par exemple). Il est ainsi possible de connaître l'allure de certaines isothermes d'adsorption et de détecter des particularités qui échappent normalement à l'investigation. Enfin, les courbes K tracées en fonction de la pression sont des branches d'hyperbole en présence d'un adsorbant non poreux; tracées en présence d'une substance poreuse, ces mêmes courbes montrent des minima caractéristiques de la dimension de chaque catégorie de pores.

L'étude de l'adsorption d'hélium à 20 °C sur une série de verres poreux permet de relier le rayon moyen r des pores aux pressions P_0 correspondant aux minima par une relation de la forme

$$\ln P_0 = -\frac{A}{r} + B$$

Cette relation rappelle l'équation de Kelvin, bien que les conditions expérimentales et les valeurs des constantes A et B excluent tout phénomène de liquéfaction capillaire.

(Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides, C.N.R.S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse)

Étude spectroscopique d'une série de colorants dérivés d'hydroxy-6 diméthyl-1,2 indazolium (1), par MM. J. P. Biava * et J. Faure

L'étude spectroscopique d'une série de colorants dérivés de phénylazo-7 hydroxy-6 diméthyl-1,2 indazolium a été entreprise en vue de la détermination ultérieure de leurs « solidités lumière » lorsqu'ils sont teints sur textiles acryliques.

La tautomérie « azo-hydrazone » présentée par ces colorants a été examinée à l'aide des spectroscopies I.R. et U.V.

Les méthodes spectroscopiques permettent d'autre part de calculer les pK de ces colorants, ainsi que la constante et les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre.

L'influence des substituants (nature et position) est étudiée. Une tentative de corrélation couleur-substituant a été faite.

(1) P.C.U.K., Division colorants. Laboratoire central de recherches, 93200 Saint-Denis.

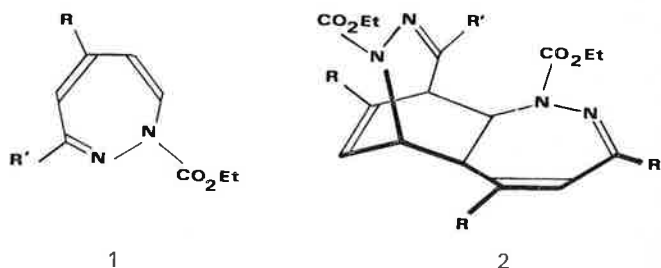
(Laboratoire de photochimie générale, École Supérieure de Chimie, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

Dimérisation acido-catalysée des N-carbéthoxy (1H)-diazépines-1,2,

par Mme B. Willig * et M. J. Streith

Les (1H)-diazépines-1,2 **1**, obtenues par photoisomérisation d'amidures de pyridinium, conduisent à une réaction de dimérisation sous l'action d'un catalyseur électrophile, tel qu'un acide de force moyenne ou un acide de Lewis. C'est ainsi que le dimère **2** résulte d'une cycloaddition acido-catalysée du type Diels-Alder. La dimérisation thermique n'est pas observée; en effet, par chauffage des diazépines, la liaison N—N est rompue et on obtient des diène-amino-nitriles isomères. Le catalyseur acide influe sur la réactivité de la double liaison C₆—C₇; l'étude du spectre de R.M.N. à 100 MHz et des réactions d'hydrogénation partielle du dimère nous ont permis de démontrer l'existence d'une interaction entre les électrons π de la fonction énamine et ceux de la fonction butadiénique d'une seconde molécule de diazépine.

On obtient les meilleurs rendements en dimère à partir d'une diazépine méthylée en C—5.



(Laboratoire de photochimie organique, associé au C.N.R.S., École Supérieure de Chimie de Mulhouse, Centre Universitaire du Haut-Rhin, 68093 Mulhouse Cédex)

Section de l'Ouest

Réunion du vendredi 18 mai 1973

Présidence : H. Quiniou.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'U.E.R. des sciences de Nantes, M. C. Th. Pedersen (Université d'Odense, Danemark) a prononcé une conférence intitulée :

Electrochemistry and photochemistry of 1,2-dithiole derivatives.

Demandes et offres diverses

J. F. ing. chim. 42 ans, grande expérience chimie anal. (industrie pharmaceutique), allemand courant, anglais, cherche situation. Écrire Société Chimique n° 176.

A vendre :

Traductions anglaises des revues soviétiques suivantes : Chemistry of Heterocyclic Compounds, mars 1967 à juin 1968.

Journal of Applied Spectroscopy, juillet 1966 à août 1968.

Mendeleev Chemistry Journal, mai 1966 à décembre 1970.

Moscow University Chemistry Bulletin, mai 1966 à décembre 1969.

Moscow University Physics Bulletin, mai 1966 à décembre 1970.

Soviet Materials Science, mars à octobre 1968.

Soviet Physics Journal, mars 1966 à décembre 1967.

Soviet Progress in Chemistry, juillet 1966 à décembre 1967.

Theoretical and Experimental Chemistry, mars 1967 à novembre 1968. Écrire à la Société Chimique de France n° 178.

A vendre :

Un cutter quasi neuf, ayant très peu servi « Schneidmischer Kramer & Grebe » 150 litres, moteur 44/61 CV. Écrire à S.A. Castaigne, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse.

A vendre :

1 lot de 618 cages se décomposant comme suit :

Cages à lapins :

a) Aluminium (ref. 35012 Stigma) : 59 cages : 52,5 × 40,5 × 36 cm très bon état.

b) Galvanisées :

99 cages : 51 × 40,5 × 36,5 cm bon état.

Cages à rats :

a) Aluminium :

80 cages : 44 × 29 × 33 cm bon état.

215 cages : mêmes dimensions que ci-dessus, rénovées.

b) Inox (ref. 15008 Stigma) :

94 cages : 42,5 × 28,5 × 35 cm très bon état.

71 cages : mêmes dimensions que ci-dessus, bon état.
Écrire à S.A. Castaigne, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse.

Doct.-Ing., 29 ans, 3 ans d'expérience synth. pharmaceutique et méthodes phys. analyse, cherche sit. labo recherches Paris ou rég. paris.
Écrire Société Chimique n° 179.

Vends Bull. Soc. chim. 1935 à 1969 inclus, complet, relié marocain. Écrire Société Chimique n° 180.

A vendre Bull. Soc. Chim. 1963 à 1972. Faire offre en téléphonant à 738.67.58.

A vendre :
Un réacteur destiné à réaliser des synthèses par voie photochimique, type « RS preparative photochemical reactor » avec tous ses accessoires. Matériel neuf n'ayant jamais servi.
Écrire Société chimique n° 181.

J. F., 25 a., doct. 3^e cycle en chimie org., anglais, notion allemand, 5 a. expérience synthèse, cherche sit.,

labo. recherches ou industrie. Écrire Société Chimique n° 182.

J. F. 25 a., maîtrise biochimie avec certif. de chim. org.; monitrice de chim. org. durant 1 a. en Fac., cherche poste technicienne sup. chimie ou biochimie. Écrire Soc. Chimique n° 183.

Offre de situation :
Centre de recherches, Soc. imp., banlieue nord Paris, propose poste synthèse org. à ing. grande École, doctorat, libéré O.M., connaissances all. et angl. souhaitées. Écrire Soc. Chimique n° 184.

**Réunion annuelle des Sections du sud
de la Société Chimique de France
Perpignan 22-24 novembre 1973**

Fiche d'inscription

Nom et prénom, M. Mme Mlle * (1)

.....

Adresse (1)

.....

Téléphone

participera à la réunion des Sections du sud de la Société Chimique de France, à Perpignan les 22, 23 et 24 novembre 1973, accompagné de personne(s).

demande la réservation d'une chambre d'hôtel pour nuit du 21 Oui Non *

personne(s) nuit du 22 Oui Non *

nuit du 23 Oui Non *

Hôtel 3 étoiles (60 F à 70 F) *.

Hôtel 2 étoiles (39 F à 47 F) *

Hôtel 1 étoile (18 F à 30 F) *

Présentera une communication, en collaboration avec MM.

.....

.....

(Faire parvenir un résumé de la communication en 150 exemplaires photocopiés, format 21 × 29,7, avant le 20 octobre).



* Rayer les mentions inutiles.

(1) En lettres capitales.

Renvoyer cette fiche remplie à M. Soulier, Centre Universitaire de Perpignan, 66000 Perpignan.



SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.

Nom et prénom : M., M^{me}, M^{lle} * (en capitales) _____

Titres ou profession : _____

Adresse : _____

A _____ le _____ 197

Je désire adhérer :

- * à la Division de chimie analytique.
- * à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- * à la Division de chimie organique.
- * à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. _____

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : _____

Signature des parrains : _____

* Rayez la mention inutile.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Vous recevrez ensuite des documents qui vous renseigneront sur la cotisation, le service des publications de la Société et les modalités de paiement.



CHANGEMENT D'ADRESSE BULLETIN

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle le Bulletin et « l'Actualité chimique » doivent vous parvenir.

A renvoyer au Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue St-Jacques, 75005 Paris.

NOM _____

Prénom _____

Ancienne adresse _____

Nouvelle adresse _____

Observations _____

Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 5 F.

Partie réservée à la Société Chimique de France (à ne pas remplir)

Ancienne adresse _____

Ancienne référence _____ Nouvelle référence _____

Photographie de la page 4 de la couverture :
Centre National de la Recherche Scientifique
Laboratoire de physique du solide de Bellevue
Cristallisation d'une couche mince de tellure de cuivre

