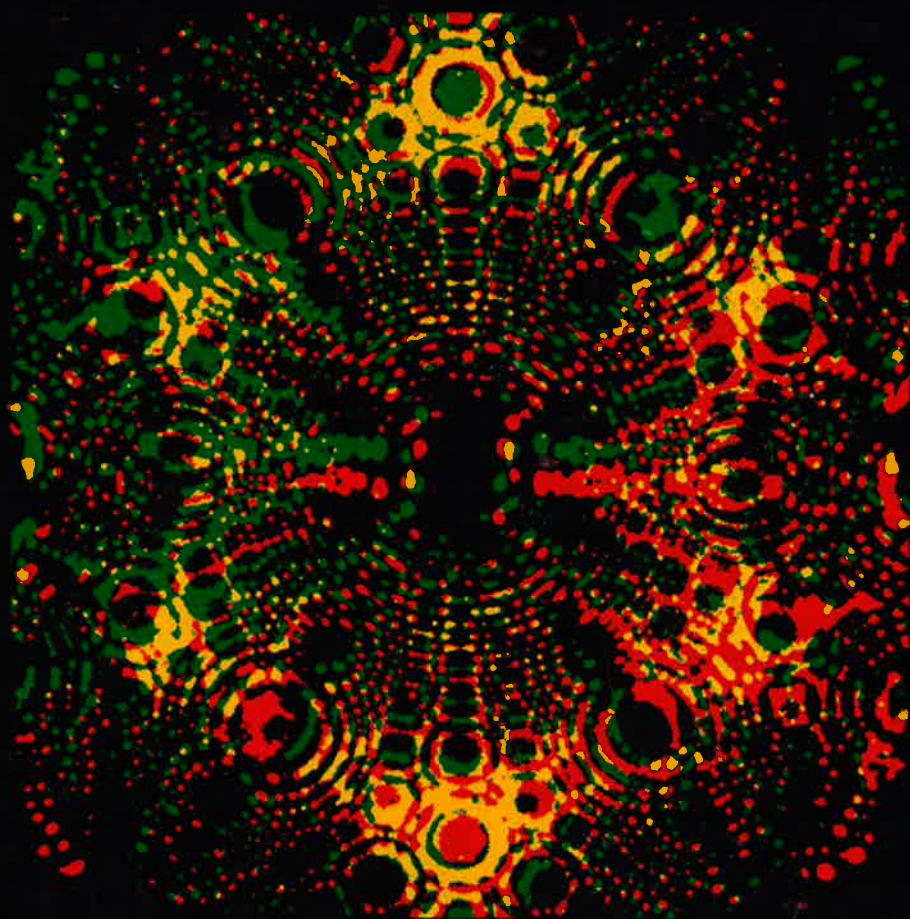


L'actualité
chimique

publiée
par la
Société
Chimique
de France

octobre 1974

n° 8





La bonne qualité d'un lavage, c'est essentiel, dans certains cas, c'est une question grave.

Dans certains domaines, les travaux de nettoyage sont délicats.

Miele s'adresse à des spécialistes en concevant des auto-laveurs étudiés pour la verrerie de laboratoire : béchers, éprouvettes, flacons, pipettes, entonnoirs.

Les résultats de l'auto-laveur G 19 Labor sont étonnants : quelle que soit la forme des objets, les résidus micro-biologiques et chimiques sont éliminés.

Des thermostats à commande électronique contrôlent les températures.

Trois récipients sont prévus pour le stockage et le dosage des produits de nettoyage.

Un adoucisseur d'eau à régénération automatique de grande capacité est monté en série.

Un grand choix de paniers, compléments et corbeilles est prévu pour toutes les catégories de verrerie de laboratoires.



G 19 Labor

Il existe un modèle G 19 Lavabor encastrable sous un plan de travail ou une paillasse.

Le degré d'élaboration et la finition de ces appareils font l'objet de soins particuliers.

Tous les matériaux utilisés résistent aux températures, à l'alcali et aux acides. Les carrosseries sont revêtues de l'émaillage direct unicouche Miele.

Sur demande, elles peuvent aussi être livrées en acier inoxydable.

Ces machines disposent d'une commande automatique par carte-programme ou par sélecteur manuel.

Les performances élevées des auto-laveurs Miele permettent de travailler dans les meilleures conditions de sécurité et de se consacrer à d'autres tâches.

A ce niveau-là, c'est primordial.



G 19 Lavabor

Miele - B.P.1000
93151 Le Blanc-Mesnil

Ce qui est bien fait dure longtemps.

Miele

Sommaire

3 Point de vue

Les charlatans de la pédagogie contemporaine
par Lucien Morin

6 Faisons le point

*Conceptions actuelles sur les mécanismes
des réactions « redox » inorganiques*
par Pierre Souchay †

21 Méthodes et techniques

*Détermination de la pureté par analyse
thermométrique (Deuxième partie)*
par Paul Cléchet et Henri Tachoire

30 Enseignement

*L'enseignement de la thermodynamique
macroscopique en vue des sciences biologiques*
par Pierre Belin

36 Recherches. Développement. Appareils....

41 Pages d'histoire

Organiciens russes au 19^e siècle
par Chemicus

44 Communiqués et informations

Appels d'offres de la D.G.R.S.T.

49 Informations S.C.F.

Réunions
Communiqués S.C.F.
Nouveaux Membres
Demandes et offres diverses

Pour vos changements d'adresses, veuillez utiliser les fiches publiées
à cet effet dans l'Actualité Chimique.

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
Ancien 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 charlatans de la pédagogie contemporaine

par Lucien Morin

*(Professeur à l'Université du Québec à Trois-Rivières,
Département des sciences de l'éducation ; case postale 600)*

*Dans un passage où il fait quelques observations très intéressantes sur l'enseignement, Bergson écrit, dans *La pensée et le mouvant*, que le seul homme qui lui « soit antipathique est l'Homo Loquax dont la pensée, quand il pense, n'est qu'une réflexion sur sa parole ». S'il vivait encore, Monsieur Bergson trouverait certainement insuffisante la violence sémantique du terme antipathique et parfaitement injustifiée sa généreuse et charitable présomption d'une pensée véritable chez l'Homo Loquax.*

De fait, parmi les engouements de notre société moderne, il en est un particulièrement à la mode qui consiste à cultiver comme une sorte de divinité bonne à tout faire et à tout savoir, l'homme de la parlote, de la magie verbale et des opinions qui en découlent. Et grâce à la prolifération de ces opinions gratuites, l'omniscience est enfin garantie. Il suffit tout simplement de vouloir, de croire et de dire pour qu'une causalité existentielle et efficiente se produise.

Ainsi, par une sorte d'entêtement herculéen qui remonte au temps des sophistes pré-socratiques, l'homme contemporain a réussi à éloigner les frontières de la raison et du sens commun pour proclamer l'instauration institutionnalisée de l'opinionite ou du para-savoir, c'est-à-dire, le sophisme renouvelé. L'opinionite, c'est la manie de « se dire être ou connaître quelque chose et y croire aveuglément, avec obstination, jusqu'à ce que la métamorphose se produise, sans heurt, sans choc c'est-à-dire, jusqu'à ce que la fiction et l'imaginaire deviennent réalité, jusqu'à ce que l'erreur et la fausseté deviennent vérité » (1).

Si elle existe depuis toujours, l'opinionite, c'est qu'elle est consubstantielle, co-naturelle à l'homme. D'un côté, il y a les hommes qui savent et de l'autre, ceux qui croient. Entre les deux, il y a les opiniomanes, ceux qui sont victimes de leur capricieuse subjectivité, qui ne savent rien, qui ne veulent rien savoir et qui se complaisent dans l'ignorance crasse, l'ignorance double.

(1) Lucien Morin, *Les charlatans de la nouvelle pédagogie*, Paris, Presses Universitaires de France, Coll. « S.U.P. Éducateur », 1973, p. 16.

C'est qu'il y a deux sortes d'ignorance, l'ignorance simple et l'ignorance double. La première consiste à ne pas connaître une chose. Tout homme souffre, d'une manière ou d'une autre, de cette dépendance. Mais le mal devient beaucoup plus sérieux lorsqu'un individu n'est pas conscient de cette simple ignorance. Car en dehors d'une certaine paix apparente, que l'on associe parfois au « bonheur » de la brute, du bon sauvage et du débile, ce double esclavage empêche toute possibilité d'apprentissage. Pire encore, il implique l'interférence de sa propre antithèse, l'omniscience. Ainsi, comme des Ménons modernes, les opiniomanes ne cherchent pas à connaître puisqu'ils savent déjà. Il leur suffit de tout feindre à travers la glace de l'opinion qui ne sait refléter que ce qu'on veut bien y voir.

L'éducation moderne est particulièrement affligée de la présence de ces parasites opiniomanes, naïfs proclamateurs de convictions sincères, personnelles, originales et authentiques, mais sans fondement et sans racine.

Les années passent et se ressemblent. Voilà une belle et profonde réflexion poétique qui se métamorphose en bien triste vérité lorsqu'elle est vue dans une perspective pédagogique. En effet, trois siècles avant Jésus-Christ, on méprisait à ce point le pédagogue qu'on disait d'une personne absente depuis un certain temps qu'elle était soit morte, soit pédagogue quelque part. Plus exacte et plus juste pour notre époque, l'expression de G. B. Shaw résume pourtant bien le passé et le présent : « Si tu peux, fais ; si tu ne peux pas, enseigne ».

Et qu'on ne vienne pas prétendre que seuls des positivistes enragés ou des fanatiques fascistes d'extrême droite peuvent se permettre de critiquer ainsi la pédagogie contemporaine. Tout simplement, il suffit d'ouvrir les yeux et de décrire ce qui est, non ce qu'on aimerait voir.

Dans l'ensemble, les éducateurs d'aujourd'hui ne sont guère plus intelligents que l'éducateur traditionnel qu'il est tant à la mode de condamner sans trop savoir pourquoi. S'il diffère de l'ancien, ce n'est que grâce à l'opinionite qui lui a permis de grandir en ruse mais non en sagesse. Par la ruse des opinions subjectives et personnelles (mais toujours sincères), il sait tout, comme un sage, parce qu'il se prononce sur tout, de la bonté naturelle de l'enfant à la formalisation en passant par la spontanéité créatrice, la dynamique de groupe, l'influence piagétienne, freudienne, rogérienne, etc., et les opérateurs syntaxiques. Mirabeau aussi avait raison : « Tout homme a le droit d'enseigner ce qu'il sait, et même ce qu'il ne sait pas » (Travail sur l'éducation publique).

Un professeur féminin dans une université québécoise n'a pas donné un seul cours, ni préparé un seul séminaire, ni présenté un seul commentaire d'ordre théorique et spéculatif depuis trois ans qu'elle est au niveau universitaire. Elle se contente de diriger, sur le plan administratif des dossiers, surtout les stages d'étudiants-maîtres. Et il y a cet autre professeur dans un département de philosophie qui ne « croit » plus à la science et à ces « choses de l'esprit » ; il fait du recrutement politique durant ses cours et de la compilation de dossiers pour un parti politique. Au niveau collégial, il y a cet éducateur, hautement compétent en économique, qui avait beaucoup de mal avec ses élèves et surtout ses collègues. Extrêmement exigeant et professoral, il connaissait un

pourcentage d'échecs assez élevé. Menacé d'expulsion par une administration furieuse, il décida, malgré lui, de se « ranger » et de « respecter les normes ». Aujourd'hui, il ne prépare aucun cours, parle de tout en classe sauf d'économie et ne tolère plus l'échec. Le nombre de ses élèves a triplé, il est lui-même devenu très populaire et l'administration est heureuse des profits enregistrés, grâce à l'augmentation des inscriptions. Enfin, il y a tous les autres qui ne savent pas ce que sont les sciences de l'éducation, la pédagogie, les sciences fondamentales (psychologie, philosophie, biologie, sociologie), l'homme, etc.

Ce qu'il y a de plus grave, c'est qu'ils font semblant de tout savoir en avançant une opinion à droite, une autre à gauche, comme si la science infuse leur était naturelle. A tel point que, contrairement à toute saine théorie d'apprentissage, l'inachèvement intrinsèquement catabolique des opinions ne conduit plus au découragement mais à la désinvolture. Et comme des bateaux ivres, ce sont leurs volontés vagabondes (plutôt que leurs intelligences) qui endorment les jeunes esprits et les entraînent à endosser une considération des choses selon les directives d'une quelconque opinion plutôt que selon les impératifs du réel. Le modèle explicatif perd alors toute approximation avec l'ontologie et devient, pour utiliser l'expression de Brochard, « une croyance qui s'obstine plutôt qu'une croyance qui se justifie » (De l'erreur).

Les causes de l'opinionite pédagogique sont diverses et complexes. Il y a d'abord le processus accentué de l'existentialisation de la pédagogie. Pour le besoin de l'explication, on peut rattacher les grands courants de la pédagogie à deux catégories principales : la pédagogie de l'essence et la pédagogie de l'existence. Par pédagogie de l'essence, il faut entendre une pédagogie fondée sur la nature de l'homme (animal raisonnable), sur l'intelligence, sur des critères, des définitions, sur le devoir être et l'obligation, sur une certaine cause finale, sur le « je suis mesuré par la réalité ». Sur le plan strict de l'apprentissage intellectuel, on dira qu'il s'agit d'une pédagogie de convergence. Les abus et les excès de cette forme de pédagogie ont donné naissance à des maux connus comme le verbalisme et l'intellectualisme. Par pédagogie de l'existence, il faut entendre une pédagogie fondée sur la volonté, le subjectif, le sentiment, l'intuition ; sur la non-définition de la nature humaine (« il n'y a aucune nature humaine sur laquelle je puisse faire fond », écrit Sartre (L'existentialisme est un humanisme), sur le « je suis la mesure de toute chose »). Au niveau intellectuel, on dira que c'est une pédagogie qui favorise la divergence. L'exagération de cette forme de pédagogie qui remonte aux sophistes en passant par Rousseau, Montaigne, le Quattrocento et Plutarque, a donné l'opinionite pédagogique d'aujourd'hui.

Comme autre cause, il faut noter à la fois la vitesse d'accélération des changements ainsi que le développement prodigieux de presque toutes les branches du savoir. De sorte que, en plus d'un effort presque surhumain pour posséder sa propre discipline, un éducateur sérieux se voit dans l'obligation d'examiner les disciplines connexes, d'aboutir en somme à l'interdisciplinarité. Et aussi paradoxal que cela puisse paraître, ils sont très peu qui, de fait, peuvent se permettre cette approche. Par conséquent, le plus souvent, on se contente d'opinions, de jugements axiologiques dans l'espoir qu'ils remplaceront les mesures épistémologiques. Autrement dit, on parvient à juger de tout à la lumière de ses propres principes de mesure sans souci d'homogénéité avec l'objet mesuré, avec

l'objet à connaître. Par exemple : un physicien qui juge de l'existence de Dieu, de la musique et de la politique avec ses seuls critères de physicien. Le résultat est faux. Car on ne voit pas avec les oreilles, on n'entend pas avec les yeux, sauf peut-être dans les rêves, la poésie et le mysticisme, domaines beaux et nobles qui ne s'identifient pas à la pédagogie pour autant.

Enfin, notons comme autre facteur d'explication, une certaine dévalorisation morale de l'éducateur. Pas au sens d'une manifestation accrue de l'immoralité, mais au sens d'une instauration précipitée du « relativisme absolu » c'est-à-dire, de l'a-moralisme. Car en voulant chasser, avec raison d'ailleurs, l'autoritarisme absurde du monde de l'éducation, on a en même temps banni toute autorité quelle qu'elle soit. Il ne reste que de l'égalitarisme un peu partout. Le bien et le mal disparaissent (comme le vrai et le faux) et finissent par s'identifier aux quatre volontés du sujet agissant. On appelle cela respecter la liberté de chacun.

Comme solutions possibles, on pourrait au moins en envisager trois : l'interdisciplinarité ; une saine philosophie de l'homme ; et la créativité.

L'interdisciplinarité est inévitable. Mais attention ! Il est généralement admis qu'une discipline a un degré de validité scientifique plus ou moins respecté, dépendant de son niveau de formalisation et d'axiomatisation. Soit. Cependant, pour être valide et valable, une connaissance n'est pas nécessairement formalisée à la manière de la logique mathématique. Il existe différents modes de connaître qui sont tous

valables à des paliers différents. Une saine théorie interdisciplinaire doit savoir en tenir compte.

C'est un fait bien connu, notre société bureaucratique, automatique et technologique est en sérieuse difficulté. Ce qui lui manque, c'est une philosophie de l'homme qui dépasse l'hédonisme matérialiste, qui amène avec elle une axiologie détachée des idéologies politiques axées sur les valeurs économiques, qui implique un code d'éthique ascendant et une métaphysique non positiviste, qui se rapproche davantage de la foi que du scientisme. On a tout dit sur la philosophie et sur les philosophes. Et le jour où on cessera d'en parler, c'est sûrement parce que l'homme ne sera plus.

Rien n'est plus galvaudé de nos jours que le concept de créativité. Pourtant, la créativité (dans les beaux-arts surtout) sauvera très probablement l'homme-machine, l'homme-robot de demain. L'humanité est encore loin de pouvoir réaliser sa fin apollonienne, la voie contemplative. Il lui faut encore éliminer de nombreux obstacles qui lui interdisent l'accès à la sagesse. Comme catharsis propédeutique, la créativité a un rôle important à jouer. Et surtout par le caractère gratuit, désintéressé de sa mission. La gratuité dans la réflexion est sans doute la plus noble qualité de l'homme ; celle qui non seulement le distingue de l'animal mais qui permet à l'homme de se dépasser, d'être toujours un peu plus homme.

Exigeons donc de nos éducateurs qu'ils sachent d'abord réfléchir. Ils trouveront bien par la suite la voie de l'action.

Conceptions actuelles sur les mécanismes des réactions « redox » inorganiques

par Pierre Souchay †
(Professeur à l'Université de Paris VI)



Nous donnons une vue très générale sur le mécanisme du processus redox, et sur la classification des réactions, en se bornant à celles (dites simples) ne faisant intervenir qu'une seule étape redox.

A. Classification des réactions redox

A.1. Considérations générales

Les réactions redox se traduisent globalement par une perte d'électrons (ou une augmentation du nombre d'oxydation) pour le réducteur et par l'inverse pour l'oxydant.

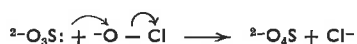
Quoique on puisse en établir le bilan par le décompte des électrons échangés, on décrit ainsi ce qui apparaît, et non le processus.

A.1.1. Mécanisme

Le mécanisme peut effectivement consister en un simple échange d'électrons :



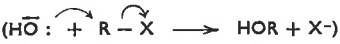
Cependant, dans d'autres cas, le transfert électronique est la conséquence d'un transfert d'atomes ou groupes :



Cette réaction * met bien en jeu 2 électrons, les nombres d'oxydation de S et Cl passant respectivement de 4 à 6 et + 1 à - 1, mais elle a lieu avec transfert

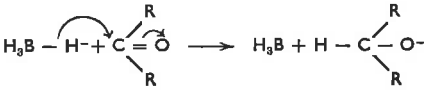
* Remarquer qu'un tel exemple illustre l'ancienne définition des oxydants et réducteurs, respectivement donneurs ou accepteurs d'oxygène.

d'atome d'oxygène; elle est semblable aux réactions usuelles de déplacement



la réduction de $-O-Cl$ (ou l'oxydation de SO_3^{2-}) s'effectuant par basculement du doublet de liaison sur Cl.

De même, l'hydrogénation des cétones



se fait par transfert d'ion hydruide H^- .

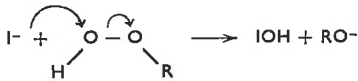
Le transfert d'atomes résulte souvent de la variation de la coordinence avec le nombre d'oxydation de l'atome central : comparer $Cr^{III}(OH_2)_6^{3+}$ octaédrique, avec $Cr^{VI}O_4^{2-}$ tétraédrique; de même $S^{IV}O_3^{2-}$ et $S^{VI}O_4^{2-}$.

A.I.2. Les étapes

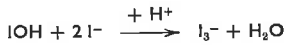
Que le transfert d'électrons soit accompagné ou non de transfert d'atome, l'acte le plus caractéristique des réactions redox est celui où a lieu cet échange d'électrons, et qui implique, comme dans toute réaction, un état de transition. Néanmoins, le passage des produits de départ à ceux d'arrivée n'est pas toujours direct, le transfert électronique pouvant être :

a) Soit suivi d'étapes dans lesquelles les produits issus du transfert évoluent vers un état thermodynamiquement plus stable.

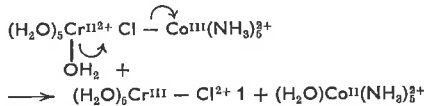
Ainsi, à :



(soit ROH en milieu acide) où $R = C(CH_3)_3$, succède :



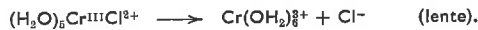
De même, à :



succèdent, en milieu acide :



et :



b) Soit précédé d'étapes où se forment des intermédiaires plus aptes à participer au transfert, mais souvent difficiles à mettre en évidence, précisément en raison de leur réactivité élevée. Ainsi, Cr^{II} forme en milieu acétate un complexe binucléaire; on a montré qu'il n'était effectif comme réducteur, que dans la mesure où il y avait dissociation en complexe monomère (25). Nous reviendrons plus en détail, en C sur le rôle de ces intermédiaires.

A.I.3. Nucléophiles et oxydants

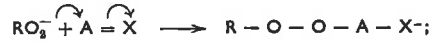
Les réactifs nucléophiles, renfermant des centres à forte densité électronique, doivent également se comporter comme des réducteurs : dans l'action de SO_3^{2-} sur ClO^- (voir ci-dessus) il y a à la fois déplacement nucléophile de Cl^- par SO_3^{2-} et réduction de ClO^- ; de même, les

oxydants devraient être en même temps des électrophiles.

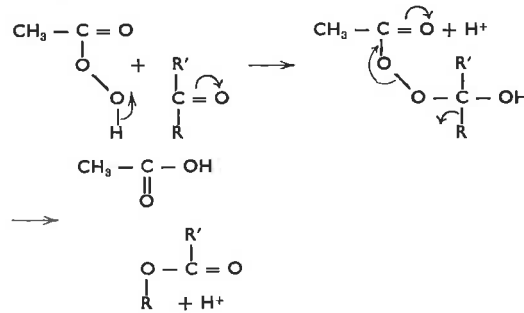
Néanmoins, quelques oxydants, dans une étape précédant le transfert, peuvent d'abord agir comme nucléophiles; une fois l'intermédiaire formé, il subit le transfert dans le sens désiré. Ainsi, avec un peroxyanion RO_2^- , ou H_2O_2 :



ou :



en raison de la faiblesse de la liaison $O-O$, le stade suivant est rapide, avec rupture de cette liaison (4). Avec un peroxyde organique et une cétone, la coupure est accompagnée d'une transposition (oxydation des cétones en esters par la réaction de Baeyer-Villiger) (5) :



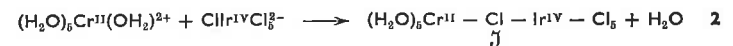
L'acte le plus caractéristique des réactions redox étant le transfert électronique (T.E.), le point principal, dans leur interprétation, est de savoir si, au moment de celui-ci, le réducteur et l'oxydant, dans l'état de transition (noté \ddagger), sont reliés ou non par des liaisons de covalence (ou coordination).

Dans l'affirmative, le mécanisme est dit « par sphère interne », l'atome ou le coordina issu de l'un des réactifs pénétrant dans la sphère de coordination du partenaire pour former le pont.

A.II. Mécanismes par sphère interne (S.I.)

A.II.1. T.E. entre centres métalliques

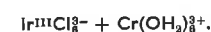
Ces types de réactions ont été étudiés récemment à un point tel, qu'étant donné les autres centres d'intérêt, nous sommes personnellement étonnés d'une telle profusion de travaux, dont nous rendrons cependant compte, dans cet article, en raison de leur actualité. Un exemple maintenant classique est celui :



où la formation de l'intermédiaire \ddagger implique le déplacement d'un coordina, ici H_2O . Il se produit ensuite, à l'aide du « coordina-pont », un T.E. du centre le plus riche (Cr^{II}) vers le moins riche (Ir^{IV}) :



suivi de la rupture du pont, le coordina-pont restant fixé sur le centre métallique pour lequel son affinité est la plus grande (Ir^{III}), soit en définitive (avec intervention de H_2O) :



La réaction 1 donnée plus haut en exemple s'explique de même (3), mais, lors de la scission, l'atome Cl reste fixé sur Cr^{III} , si bien qu'elle se produit avec

transfert d'atome; nous reviendrons sur ces considérations en C.

Des intermédiaires comme les précédents sont très réactifs, et n'apparaissent jamais en quantités notables, mais certains autres peuvent apparaître rapidement et réagir lentement par la suite, ce qui les rend facilement observables.

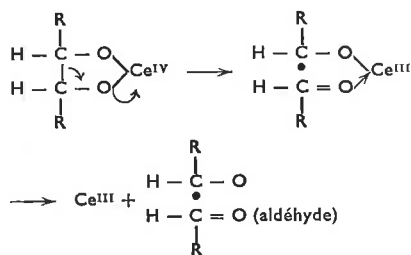
A.II.2. Oxydoréduction et coordination

La coordination consistant en un T.E. coordinat \rightarrow métal, on peut la considérer comme une oxydation partielle du premier, et une réduction partielle du second. Si le composé métal-coordinat apparaît rapidement, et que le coordinat soit insuffisamment négatif pour stopper la perte d'électrons résultant de la coordination, il s'oxydera réellement. Ici, au lieu de se produire entre 2 centres métalliques, le T.E. aura lieu entre atome métallique et un des atomes du coordinat, le pont étant réalisé par un autre atome.

Si le coordinat est de nature organique, et le centre métallique fortement accepteur, le T.E. peut occasionner la rupture de liaisons C—C ou C—H.

De plus, l'oxydation des composés organiques consommant ordinairement 2 électrons, il s'ensuit l'intervention de radicaux libres lorsque le centre métallique échange un seul électron.

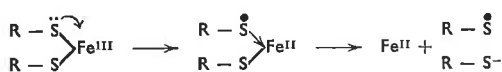
Exemple: Oxydation des diols ou acides-alcools par le sulfate cérique : à la suite de la formation de chélate



le radical formé en même temps que l'aldéhyde est rapidement oxydé par Ce^{IV} , dans une étape ultérieure, en aldéhyde (46).

L'échange d'électrons pourra se faire non par l'intermédiaire de l'atome coordinant, mais entre celui-ci même (donneur) et le centre métallique. L'exemple classique est celui de l'oxydation des mercapto-acides $\text{R}-\text{SH}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$ dans l'acide thioglycolique) par Fe^{III} , qui forme un

complexe $\begin{array}{c} \text{R}-\text{S} \\ | \\ \text{R}-\text{S} \end{array} \text{Fe}^{\text{III}}$ (les 4 autres positions de coordination de Fe^{III} ne sont pas représentées); l'échange de 1 électron a lieu entre les atomes voisins S et Fe.



En réalité, $\text{R}-\text{S}^-$ se complexe avec Fe^{II} ; quant à $\text{R}-\dot{\text{S}}$, 2 radicaux s'unissent pour donner le disulfure $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ (48).

On retrouve un comportement analogue dans l'oxydation de l'acide ascorbique par les traces d'ions métalliques, ou l'oxydation des acides organiques par les sels cobaltiques, que nous avons décrits en (47).

A.II.3. T.E. sans réaction chimique

Dans les composés « à valence mixte », le pont (par exemple atome d'oxygène) relie 2 atomes du même élément à des degrés de valence différents. Aucun degré de valence défini ne peut être attribué à ces

atomes, l'échange d'électron (délocalisé) entre eux ayant lieu en permanence; et, souvent entre un grand nombre de centres métalliques, si ceux-ci sont reliés par de nombreux ponts, comme dans les polyanions. Ils se caractérisent par des propriétés particulières et surtout une coloration intense, qui les fit remarquer de bonne heure (bleu de Prusse, bronzes de tungstène) à l'état solide. En solution, leur étude s'est récemment très développée: rouge de ruthénium, bleus de molybdène et tungstène, ces derniers ayant fait l'objet de nombreux travaux dans notre laboratoire [mixtes $\text{Mo}^{\text{VI}}-\text{Mo}^{\text{V}}$ (81), $\text{W}^{\text{VI}}-\text{W}^{\text{V}}$ (82)] ainsi que les mixtes $\text{V}^{\text{V}}-\text{V}^{\text{IV}}$ (75). Une revue récente leur a été consacrée (74).

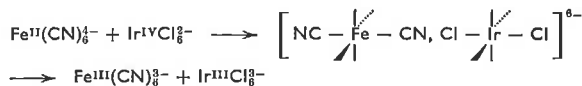
A l'opposé, on peut concevoir un centre métallique relié à 2 formes de coordinat faisant partie d'un même système redox, la conduction des électrons se faisant par l'atome métallique. Ce genre de composés semble plus rare que le précédent, sans doute parce qu'il exige une rapidité d'échange peu courante (sinon, les propriétés observées sont la moyenne entre celles des complexes avec les formes oxydée et réduite). Nous avons pu obtenir, au laboratoire un composé de Ni^{II} avec 1 mole de chacun des partenaires



d'une coloration noire intense, et d'une stabilité remarquable, contrairement aux complexes avec l'un ou l'autre partenaire seulement (76), à tel point qu'une solution de sel de Ni^{II} et de la forme réduite, absorbe l'oxygène de l'air pour donner l'espèce mixte.

A.III. Mécanisme par sphère externe (S.E.)

Dans ce cas, les sphères de coordination des réactifs restent intactes, se rapprochant sans s'interpénétrer



La réaction ne peut avoir lieu selon l'autre mécanisme, car les substitutions dans ces complexes sont très lentes, alors que la réaction redox est très rapide. De même, alors que $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ réagit sur $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ selon un mécanisme S.I. (voir réaction 1), il ne peut en être de même dans la réaction avec $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}$; H_2O issue de $\text{Cr}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ ne peut se substituer à NH_3 pour former un pont, car les réactions de substitution des complexes de Co^{III} sont lentes, et NH_3 ne peut former de pont, puisqu'il ne possède plus de doublet libre (celui-ci étant mobilisé par la coordination avec Co^{III}).

Ainsi, le mécanisme S.I. doit être exclu si l'un des partenaires ne possède ni doublet donneur, ni site substituable, ce qui est le cas ici pour $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Comme nous l'avons déjà dit, les réactions redox se distinguent des autres par un échange d'électrons dans l'état de transition, qui n'est possible dans le mécanisme S.E. que parce que la fonction d'onde représentant une orbitale atomique, conserve une valeur non nulle même pour des distances bien supérieures au rayon atomique. Le T.E. peut ainsi s'effectuer à travers les couches de coordinat et de solvation externe entourant les noyaux intéressés; nous reviendrons sur ce point en B.

Réactions électrochimiques: Dans la réaction redox, l'un des partenaires, par exemple le réducteur, pourra être un métal ne réagissant pas sur l'autre partenaire (électrode de Pt ou Hg), mais susceptible de le réduire s'il est porté à un potentiel suffisamment négatif. L'électrode n'ayant pas sauf exception,

d'affinité pour tout coordinaat lié au partenaire, le mécanisme doit bien être du type S.E. (voir B.III).

A.IV. Les méthodes d'étude

La cinétique joue un grand rôle dans l'étude de ces mécanismes, et l'on utilise, pour la suivre, les modes d'analyse habituels, ainsi que les mesures d'échange isotopique pour les réactions homonucléaires : voir B.I et (2).

Cependant, un grand nombre de réactions redox sont très rapides, et encore faut-il inclure, entre les états initial et final, l'intervention éventuelle d'intermédiaires. On a donc fait appel aux méthodes appliquées, ces dernières années, aux réactions rapides. Les plus fructueuses ont été les méthodes d'écoulement : deux solutions de produits réagissants sont mélangées en environ 1 milliseconde dans une chambre spéciale, et s'écoulent ensuite dans un tube d'observation.

A.IV.1. Écoulement continu

L'écoulement se fait à une vitesse constante u de plusieurs mètres par seconde (qu'on peut évaluer en divisant le débit, en l/s, par la section). Le temps mis par le courant pour parvenir à la distance z de la chambre est z/u . En examinant, par une méthode appropriée (spectrophotométrie, conductibilité entre électrodes soudées dans les parois du tube) la colonne (diamètre environ 1 mm), on en déduit la vitesse d'apparition des produits.

Il est plus facile d'opérer en un point fixe, voisin de la chambre, et c'est la vitesse d'écoulement que l'on règle.

Soit D (l/s) le débit et V (l) le volume de la chambre ; les réactifs sont restés dans celle-ci pendant V/D seconde. Si ΔC est la variation de concentration du constituant étudié, entre l'entrée et la sortie de la chambre

$$v = \frac{\Delta C}{t} = \Delta C \frac{D}{V}; \text{ il suffit de modifier les proportions}$$

des réactifs que l'on mélange, ou le débit, pour obtenir divers couples (v, t).

Une application importante de ce dispositif est l'étude des intermédiaires, dont la concentration dans un système statique, peut atteindre rapidement un maximum, puis s'annuler ensuite. Par exemple, dans la réaction de Fe^{3+} et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, il apparaît une coloration violette qui disparaît en ~ 1 mn. On peut alors régler les conditions pour que cette coloration persiste (puisqu'on atteint un régime stationnaire) et étudier par spectrophotométrie le produit responsable, qui serait FeS_2O_3^+ ; celui-ci, dans un stade ultérieur, se détruit par oxydoréduction :



A.IV.2. Écoulement arrêté (flux stoppé)

Ici également, l'observation se fait en un point : les deux réactifs, contenus dans des seringues, sont poussés par des pistons, à l'intérieur de chambres munies de multiples portes d'entrée disposées tangentiellement; on arrive ainsi à un temps de mélange inférieur à 1 ms.

Après mélange, la solution passe dans le tube d'observation O (fig. 1); le courant liquide pousse le léger piston P jusqu'à ce que ce dernier atteigne son siège Q ; à ce moment, l'écoulement se trouve soudainement arrêté. Cet arrêt est indiqué par un obturateur B solidaire du piston P qui se déplace entre une source L_1 et un tube photomultiplicateur M_1 .

Les variations optiques dans la solution stationnaire sont alors enregistrées en fonction de t , au moyen d'une seconde source L_2 et d'un photomultiplicateur M_2 .

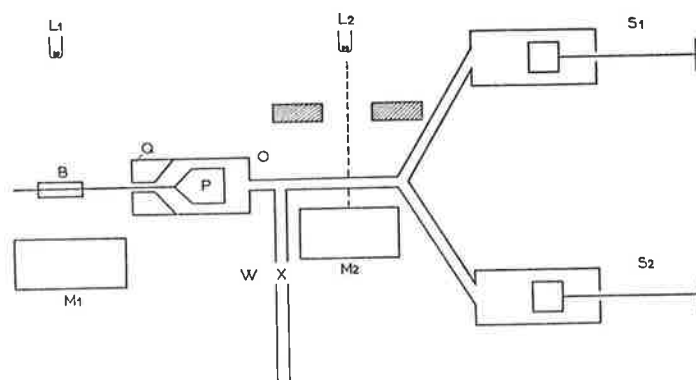


Figure 1.

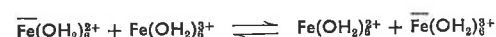
le départ de l'enregistrement étant commandé par l'ensemble $L_1 - M_1$. La vanne W permet d'éliminer le mélange usagé.

B. Mécanisme du transfert électronique

Dans un exposé aussi général, nous ne pouvons que donner un bref aperçu, renvoyant à (1) pour un plus ample développement et (79) pour de nombreux systèmes.

B.I. Cas le plus simple : réactions homonucléaires par S.E.

Les constituants sont les mêmes, au degré d'oxydation près; l'un doit donc être marqué afin de les distinguer (échange isotopique redox) :



B.I.1. Principe de Franck-Condon et conséquences

Considérons la configuration du système au moment où va s'effectuer le T.E. A cause de sa masse très faible, l'électron se déplace beaucoup plus vite que les noyaux; donc, pendant le temps très court du T.E., la géométrie du système ne sera pas modifiée (principe de Franck-Condon).

Pour qu'il en soit ainsi, les espèces de départ doivent atteindre la même configuration, afin que le transfert se fasse avec le minimum de dépense d'énergie (transfert adiabatique).

Dans le présent exemple, la liaison $\text{Fe}-\text{O}$ est plus longue dans l'espèce Fe^{II} ; sa sphère de coordination doit donc être comprimée, alors que celle de Fe^{III} sera dilatée; l'« énergie de Franck-Condon » est celle nécessaire à cette réorganisation (fig. 2).

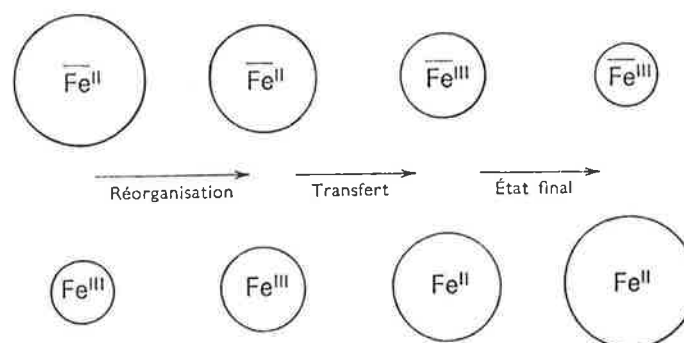


Figure 2.

L'enthalpie libre correspondante ΔG^\ddagger comprend un terme ΔG^\ddagger relatif à la réorganisation des sphères de coordination interne des produits de départ et un

terme ΔG^\ddagger représentant la réorganisation des couches de solvation externe.

Pour établir ΔG^\ddagger , on calcule le travail nécessaire pour amener les longueurs d_1 et d_2 des liaisons M—OH₂ de chaque réactif à la valeur commune d , soit, en appelant f_1 et f_2 les constantes de force de ces liaisons, et x leur nombre (ici 6) :

$$\frac{x}{2} [f_1(d_1 - d)^2 + f_2(d_2 - d)^2]$$

En annulant la dérivée par rapport à d , on obtient la valeur adéquate de d , qui, reportée dans l'expression précédente, donne :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{x}{2} \frac{f_1 f_2 (d_1 - d_2)^2}{f_1 + f_2}$$

Quant à ΔG^\ddagger , on peut montrer qu'elle est égale à :

$$\Delta G^\ddagger = \frac{e(Z_1 - Z_2)^2}{4r^\ddagger n^2}$$

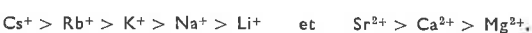
e = charge élémentaire; Z_1 et Z_2 = charges des réactifs; n = indice de réfraction du milieu; r^\ddagger = distance des réactifs dans l'état de transition (somme de leurs rayons après réarrangement).

B.1.2. Facteurs électrostatiques

Si les réactifs portent des charges de même signe, ils doivent surmonter la répulsion électrostatique, ce qui donne, en plus des contributions précédentes :

$$\text{énergie de Coulomb} = \Delta G_e^\ddagger = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon r^\ddagger}$$

Chez des couples tels que $\text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pour lesquels ΔG_e^\ddagger devrait être très importante, la vitesse d'échange est fortement accélérée par la présence de cations (28); pour le second couple, par exemple, l'ordre d'efficacité est :



Il est probable que l'état de transition doit renfermer ces cations unis par attraction électrostatique, ce qui abaisse la charge totale, donc ΔG_e^\ddagger :



B.1.3. Influence de la structure électronique

Le modèle que nous venons de décrire, quoique rudimentaire, rend bien compte qualitativement, des observations courantes.

Dans certains cas, il faut ajouter aux termes constituant ΔG^\ddagger , un terme supplémentaire résultant d'un réarrangement, chez l'un ou l'autre réactif, des électrons d autres que ceux participant au transfert.

Prenant l'exemple des complexes de métaux de transition à structure octaédrique, rappelons brièvement que dans ceux-ci les 5 orbitales d se partagent en 2 niveau d'énergie : 3 d'entre elles dites d_e (donc au maximum 6 électrons) dans le niveau de plus faible énergie, et 2 autres d_v (au maximum 4 électrons) pour le niveau plus élevé.

Pour un nombre d'électrons ≤ 3 , ceux-ci se placent évidemment dans les orbitales d_e , à raison de 1 par orbitale, en maintenant leurs spins parallèles.

Au-delà de 3, chacun a le choix :

a) soit de continuer à se placer dans d_e , en s'accouplant avec les électrons déjà existants; chaque

couple oriente ses spins de façon opposée, si bien qu'un couple a un effet nul sur le moment résultant; il en résulte un accroissement d'énergie en raison de la répulsion des 2 partenaires du couple;

b) soit de se placer sur une orbitale d_v d'énergie plus élevée, l'une ou l'autre des possibilités dépendant de la nature du coordinat.

L'alternative choisie sera celle pour laquelle l'accroissement d'énergie sera minimum; on sera en présence, respectivement, de complexes à bas spin et spin élevé.

C'est ainsi qu'avec le coordinat H₂O, les complexes de Co^{II} et Co^{III} sont à spin élevé (soit respectivement $d_e^5 d_v^2$ et $d_e^4 d_v^2$) (fig. 3), et dans la réaction de $\text{Co}^{II}(\text{OH}_2)_6^{2+} + \text{Co}^{III}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ intervient le transfert d'un

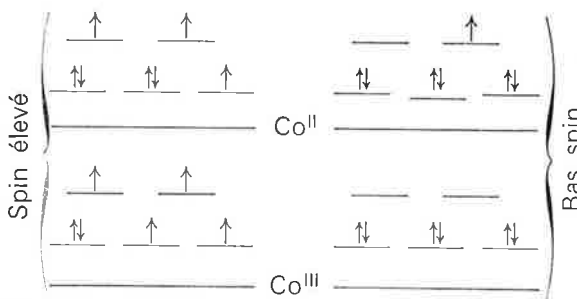


Figure 3.

seul électron. Par contre, avec le coordinat NH₃, Co^{II} est à spin élevé ($d_e^5 d_v^2$) et Co^{III} à bas spin (d_e^6), ce qui nécessite un réarrangement. Si le transfert $\text{Co}^{III} \rightarrow \text{Co}^{II}$ dans la réaction : $\text{Co}^{II}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightarrow \text{Co}^{III}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ était simple, on obtiendrait $\text{Co}^{III}(d_e^4 d_v^2)$ et $\text{Co}^{II}(d_e^6 d_v^1)$ c'est-à-dire chacun dans un état excité. Le réarrangement nécessaire doit alors contribuer fortement à l'énergie d'activation; on explique ainsi la différence considérable de vitesse d'échange dans les 2 cas, soit respectivement, en $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$: 5 (à 25°) et 10^{-9} (à 60°).

Comparons maintenant l'échange de composés aquo, cette fois pour des éléments, Fe et Cr différents, quoique de propriétés (charge et dimensions) voisines : Fe^{III} et Fe^{II} sont à haut spin : $d_e^3 d_v^2$ et $d_e^4 d_v^1$; la réduction introduit un électron supplémentaire dans une orbitale d_e , et le réarrangement n'implique qu'une faible expansion de la sphère de coordination. Par contre, Cr^{III} possède la structure très stable d_e^3 , chaque orbitale d_e étant occupée par un seul électron; la réduction conduit à Cr^{II} à haut spin $d_e^2 d_v^1$; malgré un réarrangement faible, la présence d'un électron supplémentaire sur une orbitale de haute énergie déstabilise la structure, et l'échange est ici beaucoup moins rapide.

B.II. Réactions hétéronucléaires par S.E.

Les réactions redox à S.E. précédentes comportent à la fois le même élément (homonucléaires) et le même coordinat : ce sont obligatoirement des échanges isotopiques, impliquant le traitement théorique le plus simple, la constante d'équilibre étant de 1 ($\Delta G^\circ = 0$). Plus importantes chimiquement, sont les réactions homonucléaires à coordinats différents :



et les réactions hétéronucléaires :



Dans celles-ci, il faut tenir compte de la variation ΔG° , qui n'est pas nulle, mais négative.

B.II.1. Influence de ΔG° sur la vitesse

Soient ΔG_1^\ddagger et ΔG_2^\ddagger les variations d'enthalpie libre entre état de transition, et états initial d'une part, ou final d'autre part; on sait que $\Delta G^\circ = \Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger$. Chacun des termes du 2^e membre peut s'exprimer comme la somme des énergies de réorganisation et électrostatique; donc :

$$\Delta G_{1F}^\ddagger - \Delta G_{2F}^\ddagger = \Delta G^\circ + (\Delta G_{2e}^\ddagger - \Delta G_{1e}^\ddagger).$$

Il se produit, comme dans une réaction homonucléaire, une contraction de la sphère de coordination du réducteur, et une dilatation de celle de l'oxydant, lorsqu'on passe de l'état initial à l'état final, mais la part ΔG_{1F}^\ddagger qui consomme de l'énergie avant transition est inférieure à celle ΔG_{2F}^\ddagger qui en libère après transition. En effet, les termes électrostatiques doivent être peu différents, donc :

$$\Delta G_{1F}^\ddagger - \Delta G_{2F}^\ddagger \sim \Delta G^\circ, \text{ et } \Delta G^\circ < 0.$$

Ainsi, la géométrie de \ddagger sera plus proche de celle des produits de départ que de celle des produits d'arrivée (6), et d'autant plus que ΔG° sera plus élevée en valeur absolue. De ce fait, la barrière d'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition sera diminuée, et la vitesse $k_{1,2}$ doit être supérieure à la moyenne de celles $k_{1,1}$ et $k_{2,2}$ relatives aux réactions homonucléaires correspondantes, d'où la formule de Marcus (11) :

$$k_{1,2} = \sqrt{k_{1,1}k_{2,2}K_{1,2}} \quad (*)$$

où $K_{1,2}$ est la constante d'équilibre de la réaction hétéronucléaire, reliée à $\Delta G^\circ (= -RT \log K_{1,2})$; pour la vérification, voir (20).

Ici également, des considérations de changements de structure électronique au cours du T.E. perturbent ces prévisions. Ainsi, lors de l'oxydation par Ce^{IV} , la réaction est beaucoup plus facile avec $\text{Fe}^{\text{II}}(d_4^4d_7^2 \rightarrow d_3^3d_7^2)$ qu'avec $\text{Mn}^{\text{II}}(d_5^3d_7^2 \rightarrow d_4^2d_7^2)$, car l'addition ou la soustraction d'un électron est plus aisée sur une orbitale d_ϵ que sur d_γ (9).

B.II.2. Relations linéaires d'enthalpie libre

Pour des réactions d'un même type (différant par exemple par la nature d'un substituant dans l'un des réactifs) on a souvent tenté de trouver des relations entre paramètres thermodynamiques et cinétiques (type relations d'Hammett en chimie organique), même si elles ne sont pas théoriquement justifiables sous une forme simple. Dans certaines conditions, l'enthalpie libre d'activation ΔG^\ddagger , dépend directement de l'enthalpie libre de réaction ΔG° , et des relations linéaires ont été établies par Edwards pour les systèmes inorganiques (12).

La figure 4 montre qu'à un abaissement $\delta(\Delta G^\circ)$ de l'enthalpie libre standard, doit correspondre un abaissement $\delta(\Delta G_1^\ddagger)$ de l'enthalpie libre d'activation, et l'on admet qu'il satisfait à la relation (en remplaçant la notation ΔG_1^\ddagger par ΔG^\ddagger) :

$$\delta(\Delta G) = \alpha \delta(\Delta G^\circ) \text{ où } 0 < \alpha < 1$$

d'où, par intégration :

$$\Delta G^\ddagger = \alpha \Delta G^\circ + \Delta G_0^\ddagger$$

(*) Il intervient en réalité un 4^e facteur, mais qui est voisin de 1 si $K_{1,2}$ n'est pas trop élevée.

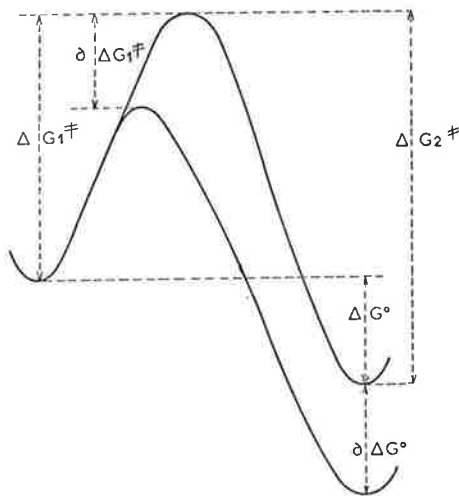


Figure 4.

où ΔG_0^\ddagger est une constante représentant l'enthalpie libre d'activation dans l'hypothèse où la réaction aurait un ΔG° nul.

De telles relations ne semblent pas aussi générales que celles que l'on rencontre en chimie organique. On peut les vérifier sur un ensemble de réactions où l'un des partenaires, par exemple le réducteur, est constamment le même, et l'autre un oxydant variable. En choisissant une famille d'oxydants telle que chaque terme ait même charge électrique et des constantes de force analogues pour les liaisons atome central-coordonat, ΔG° pourra être modifié sans que ΔG_0^\ddagger le soit notablement, et ΔG^\ddagger variera linéairement avec ΔG_0° selon une droite de pente α . Exemple : oxydation de Fe^{2+} par des complexes ferriques de phénanthrolines diversement substituées (7). On aboutit, à partir de la formule de Marcus, à une même relation, mais dans laquelle $\alpha = 1/2$:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{1,2}^\ddagger = \frac{\Delta G_{1,1}^\ddagger}{2} + \frac{\Delta G_{2,2}^\ddagger}{2} + \frac{\Delta G^\circ}{2}$$

Une telle relation, qui sépare les contributions ΔG_{1-1}^\ddagger et $\Delta G_{2,2}^\ddagger$ de chaque partenaire, permet une plus grande généralisation.

Ainsi, lors de l'oxydation d'une série de complexes Fe^{II} -phénanthrolines par Ce^{IV} (8), ou de la réduction par Fe^{II} de complexes de Fe^{III} avec les mêmes coordinats, les points représentatifs de

$\Delta G^\ddagger - \frac{\Delta G_{1,1}^\ddagger}{2}$ ($\Delta G_{1,1}^\ddagger$ relatif à l'échange $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$ ou $\text{Ce}^{\text{III}} - \text{Ce}^{\text{IV}}$) en fonction de ΔG° , se placent bien sur une droite de pente 1/2 et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta G_{2,2}^\ddagger}{2}$,

où $\Delta G_{2,2}^\ddagger =$ enthalpie libre de la réaction d'échange $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_3^2 + \text{Fe}^{\text{III}}\text{L}_3^3$ ($\text{L} =$ phénanthroline).

Ainsi qu'on l'a déjà signalé, les changements de structure électroniques entre formes oxydée et réduite perturbent ces prévisions, comme on l'a constaté lors d'oxydations par Co^{3+} (10) (voir en B13 le système $\text{Co}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{III}}$).

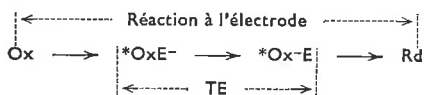
B.III. Réactions électrochimiques (par S.E.) (24)

Nous avons montré que ces réactions devaient être rangées dans les processus à S.E.

B.III.1. Relation avec les réactions chimiques

Selon le principe de Franck-Condon, l'espèce réductible Ox située dans le champ électrique de

l'électrode E⁻, doit, pour aboutir à l'espèce réduite Rd, située également dans ce champ, acquérir dans l'état de transition une configuration *OxE⁻ telle que le T.E. *OxE⁻ → *Ox⁻E soit adiabatique



Alors que dans une réaction redox chimique, la configuration adéquate est obtenue par auto-accommodation des réactifs de départ, on doit ici fournir, pour accéder à *OxE⁻, une énergie électrique sous forme d'un voltage φ imposé à Ox. Cette configuration consiste principalement en une forte polarisation de Ox par le champ intense ($\sim 10^8$ volt/cm) près de l'électrode, créé par le potentiel Φ qui lui est appliqué à travers la couche double [sur le rôle de la couche double, voir (26)].

Cette polarisation provoque une variation de configuration (modification des distances métal-coordinat dans un ion complexe) ou de distribution électronique, conduisant à une structure convenable pour le T.E. : voir par exemple (B13) pour le passage $\text{Co}^{III}(\text{NH}_3)_6^{3+}d^6$ à $\text{Co}^{II}(\text{NH}_3)_6^{2+}d^5d^2$. Si la particule Ox est anisotrope, la polarisation, de plus, l'orientera à la surface de E, pouvant agir soit en concordance, soit en opposition avec la distribution électrostatique dans Ox. Quoi qu'il en soit, l'énergie électrique fournie diminue d'autant le ΔG^\ddagger d'activation; la cinétique de réduction sera ainsi conditionnée par la vitesse à laquelle Ox atteint la configuration *OxE⁻, et par conséquent par φ . Étant donnée la relation exponentielle entre constante de vitesse k et ΔG^\ddagger , la vitesse de réduction (et par suite l'intensité du courant d'électrolyse, qui s'en déduit directement) devrait varier exponentiellement avec φ (fig. 5a).

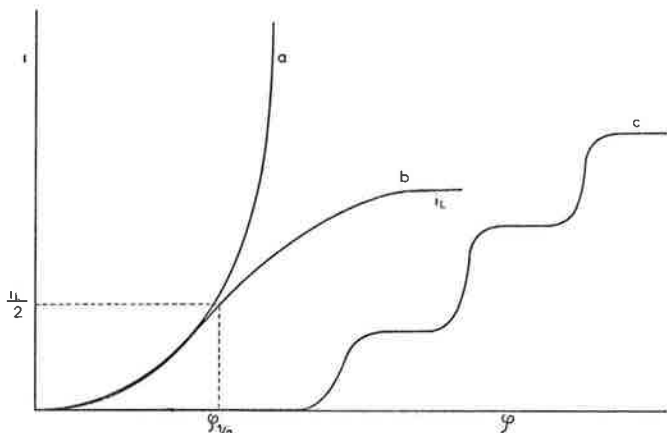


Figure 5.

On comprend ainsi l'avantage et la souplesse des réductions électrochimiques : outre qu'elles n'impurifient pas le milieu par introduction de réactif étranger, l'étendue des voltages accessibles revient à disposer d'une suite de réactifs de pouvoir réducteur croissant.

Si le processus inverse de réoxydation de Rd passe par les intermédiaires précédents, le système est dit « réversible ».

Par contre, s'il est impossible à Rd de donner naissance à *Ox⁻E (configurations trop différentes), l'oxydation de Rd se fera par un tout autre chemin que la réduction de Ox, et le processus d'électrode est thermodynamiquement irréversible.

La forme des « courbes de polarisation » $i = f(\varphi)$ doit tenir compte du degré de réversibilité, ainsi que de ΔG^\ddagger ; on en trouvera la théorie dans les ouvrages classiques (27). Mentionnons seulement qu'en cas de réversibilité, les vitesses d'oxydation de Rd ou de réduction de Ox

(donc les intensités) deviennent notables dans la même région de potentiels. Sinon, les potentiels appliqués doivent être respectivement plus positifs ou plus négatifs (surtensions) que ceux qu'on attendrait d'un processus réversible.

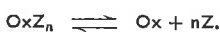
B.III.2. Particularités : intervention de la diffusion

La vitesse d'électrolyse (donc i) est de la forme $k|\text{Ox}|_E$ où $|\text{Ox}|_E$ désigne la concentration au niveau de E ; k croît exponentiellement avec φ , si bien que lorsque celui-ci devient très élevé, $|\text{Ox}|_E$ décroît, l'appauvrissement en Ox ne pouvant être compensé que par sa diffusion de la masse de la solution vers E. Lorsque φ atteint une valeur suffisante, $|\text{Ox}|_E \rightarrow 0$, et la quantité de Ox se réduisant par seconde n'est assurée que par la diffusion, indépendante de φ . Dès lors, i atteint une valeur limite i_L (fig. 5b) dépendant des conditions de diffusion (température, mode d'agitation) mais non de φ ; i_L est proportionnelle à $|\text{Ox}|$ dans la masse de la solution, relation largement exploitée en analyse polarographique.

La valeur $\varphi_{1/2}$, pour laquelle $i = i_L/2$ est caractéristique de Ox dans un milieu donné, et permet de le caractériser. Si plusieurs substances électroréductibles coexistent, et que leurs $\varphi_{1/2}$ soient suffisamment séparés, elles donneront lieu à des vagues distinctes, ce qui permet leur dosage polarographique simultané. Si une même espèce peut se réduire par stades successifs, il en sera de même (fig. 5c) et une électrolyse effectuée à une valeur de φ située sur chacun des paliers permettra d'obtenir le degré de réduction désiré.

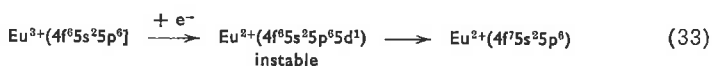
B.III.3. Particularités : transformations antérieures ou postérieures à la réaction d'électrode

Assez souvent, l'espèce que nous avons dénommée Ox est différente de celle OxZ_n que l'on trouve (en majeure partie) en solution, qui, moins apte à être activée par le champ, doit subir une transformation conduisant à Ox :



A mesure que Ox disparaît dans le processus d'électrode, il est reformé à partir de OxZ_n par déplacement d'équilibre. Si ce déplacement est rapide, le transport d'espèce réductible vers l'électrode se fait par OxZ_n , et i_L , ainsi que $i = f(\varphi)$ seront les mêmes que si la solution renfermait Ox pur, et non OxZ_n en majorité. Dans le cas contraire (vitesse de la réaction \rightarrow bien moindre que celle de diffusion), le transport de Ox à l'électrode est régi par la vitesse à laquelle il se reforme, et l'on obtient une i_L plus faible (vague cinétique), le reste de OxZ_n non transformé se réduisant à un potentiel plus négatif.

Inversement, l'espèce que nous avons dénommée Rd se trouve souvent différente de celle obtenue en fin de réaction. Le processus d'électrode a lieu, en effet, d'autant plus aisément (ΔG^\ddagger plus faible) que la configuration de Rd est plus voisine de celle de Ox (*), mais ce n'est pas obligatoirement une configuration stable, et elle se transforme par une réaction secondaire rapide.

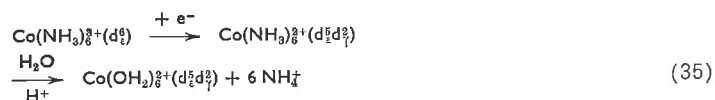


(*) Les réactions rapides se rencontrent lorsque Ox et Rd possèdent des configurations analogues, ne différant que par 1 électron dans une orbitale stable vacante de Ox ; exemple : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. A l'opposé, on rencontre les oxyanions (SO_3^{2-} , BrO_3^-) dont les orbitales vacantes sont σ antiliantes, d'énergie élevée, et π .

Une redistribution d'électrons, telle que la précédente, peut aboutir à un remaniement des liaisons :



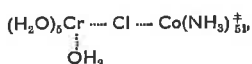
Par contre (B.III.1) le passage de la configuration d^6 de Co^{III} à d^5d^1 de Co^{II} pour les amines de Co, se fait au cours de la réaction d'électrode; néanmoins, le produit de réduction évolue par une réaction secondaire, mais sans changer de configuration :



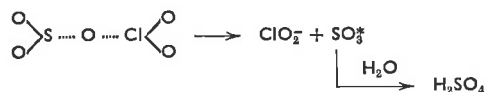
B.IV. Réactions par S.I.

B.IV.1. État de transition seulement : processus synchrone

Dans une réaction telle que 1, il a bien fallu qu'apparaisse une liaison $\text{Cr}-\text{Cl}$, puisqu'on la retrouve dans le produit final. On pourrait admettre un déroulement analogue à celui de la formation d'un état de transition habituel \ddagger :



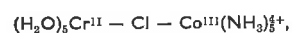
le transfert électronique commençant en même temps que le début de formation de la liaison $\text{Cr}-\text{Cl}$, et ne s'achevant qu'après rupture des liaisons $\text{Co}-\text{Cl}$ et $\text{Cr}-\text{O}$. Pendant que Cl s'éloignerait de Co pour s'approcher de Cr , la probabilité de trouver l'électron sur Cr diminuerait, tandis que celle de le trouver sur Co augmenterait. Il y aura passage seulement par \ddagger (processus synchrone); c'est ainsi que dans l'oxydation du sulfite par ClO_3^- en milieu acide, on peut admettre :



(transfert d'atome et de 2 électrons); l'emploi de ClO_3^- à oxygène marqué permet de constater que O passe bien dans l'ion SO_4^{2-} , dont 1 des 4 atomes O se trouve ainsi marqué (13) (*).

B.IV.2. Intervention d'un intermédiaire (\ddot{J})

Reprenant la réaction 1, on peut considérer au contraire la formation d'un véritable intermédiaire (***) binucléaire (\ddot{J}) par substitution de Cl à H_2O :



dans un premier stade.

Le T.E. a lieu ensuite dans le second stade, après passage par \ddagger (réorganisation de Franck-Condon... etc.) (14, 16); il faudra cependant tenir compte de l'énergie d'interaction électronique, à cause du couplage par le coordinat-pont; on pourra consulter un article de Hush (15), donnant de plus une corrélation avec les résultats spectroscopiques.

Pratiquement, et afin de tenir compte de ces circonstances, on a proposé pour le calcul de la

(*) SO_2 réduit ensuite ClO_2^- en ClO^- puis Cl^- .

(**) Rappelons qu'un intermédiaire est une espèce définie (énergie minima), même s'il n'apparaît qu'en concentration infime en raison d'une forte réactivité, tandis qu'un état de transition correspond à un maximum d'énergie.

vitesse une formule du type Marcus, mais où $k_{1,1}$ et $k_{2,2}$ désignent les vitesses d'échange des centres métalliques liés au coordinat (21).

Ainsi, pour la réaction :



il nous faut connaître $k_{1,1}$ pour l'échange

$\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{III}\text{F}^{2+}$ et $k_{2,2}$ pour l'échange

$(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{II}(\text{OH}_2)^{2+} - (\text{NH}_3)_5\text{Co}^{III}\text{F}^{2+}$.

La légitimité de la formule de Marcus étant compatible avec l'existence de relations linéaires d'enthalpie libre (B.II.2), moyennant les restrictions déjà faites, il semble possible d'étendre ces dernières aux mécanismes à S.I.; on trouvera en (19) des renseignements sur ce point, relatifs en particulier à des systèmes $\text{Cr}^{II} - \text{Cr}^{III}$. On a comparé de même les réductions de divers chloro complexes de Co^{III} par $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ et d'autres réducteurs (21); des observations analogues ont été faites sur des complexes métaux-E.D.T.A. (22); on a comparé également les réductions de complexes de Cr^{III} par Cr^{II} , Fe^{II} , V^{II} (23). La distinction entre existence d'un intermédiaire \ddot{J} ou d'un simple état de transition (B.IV.1) est généralement très mal faite; il est vrai que la difficulté est grande si \ddot{J} ne possède pas une stabilité suffisante pour être mis en évidence, car autrement les mesures cinétiques permettent rarement de trancher (voir C). Néanmoins, le passage par \ddot{J} est très probable pour des raisons énergétiques (ΔH^\ddagger moindre), si sa formation est aisée, ce qui est le cas :

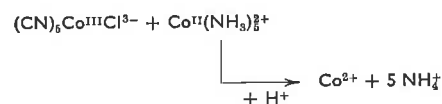
a) lorsque le déplacement du coordinat que l'on substitue est facile, tel H_2O dans la réaction 1 (on dit que la liaison $\text{Cr}^{II} - \text{OH}_2$ est labile, contrairement à $\text{Co}^{III} - \text{Cl}$ ou $\text{Co}^{III} - \text{NH}_3$).

D'ailleurs l'énergie nécessaire à cette substitution est amortie dans une large mesure par la création de la liaison entre coordinat substituant et l'autre centre métallique : ainsi que par les interactions entre orbitales d qui en résultent, ce qu'on n'obtiendrait pas dans la substitution sans intermédiaire (B.IV.1).

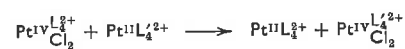
b) lorsque l'atome central n'est pas coordinativement saturé, comme dans $\text{Co}^{II}(\text{CN})_5^{3-}$ (coordinance 5) (17) :



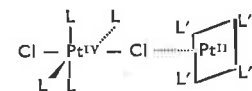
puis, après transfert :



De même, dans la réaction :



l'atome Cl formerait un pont en occupant une des orbitales en position axiale de l'atome Pt^{II} du complexe $\text{Pt}^{II}\text{L}_4^{2+}$, à structure carrée plane (18) :



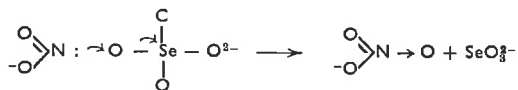
Des considérations plus détaillées seront données en C.

B.IV.3. Transferts à 2 électrons

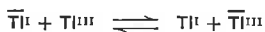
Pour une variation de 2 unités du nombre d'oxydation, un mécanisme à S.E. n'est guère envisageable, car il est peu probable que 2 électrons puissent franchir *simultanément* les couches de coordination et d'hydratation du réducteur pour pénétrer dans celles de

l'oxydant; il faut donc envisager un mécanisme à S.I. : nous en avons donné un exemple ci-dessus ($Pt^{IV} - Pt^{II}$).

Dans le cas d'oxoanions, le mécanisme S.I. est généralement facile à prouver, puisqu'il y a transfert d'atomes d'oxygène :

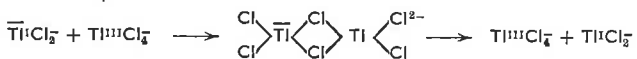


Parmi les cas où ce transfert n'est pas apparent, on connaît la réaction d'échange isotopique :



où le coordinat-pont serait fourni par H_2O coordonnée à Tl^{III} (29).

En présence d'ions Cl^- , la réaction est ralentie parce que Tl^{III} forme alors des complexes chlorés peu réactifs; par contre, aux concentrations plus élevées en Cl^- , Tl^{I} est capable lui aussi de donner des complexes chlorés, et l'échange devient alors très rapide, s'effectuant par un double pont :

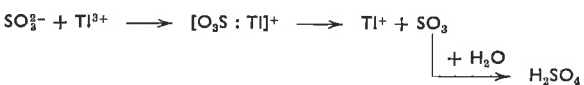


Lorsqu'une espèce est oxydable par un processus, soit à 1, soit à 2 électrons, les produits obtenus sont généralement différents. Ainsi, pour SO_3^{\ominus} (31), avec un ion capteur d'un seul électron :



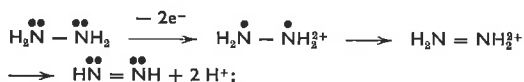
l'ion-radical $\bullet\text{SO}_3^-$ se dimérisant en dithionate $-\text{O}_3\text{S} - \text{SO}_3^-$.

Avec un oxydant capteur de 2 électrons :

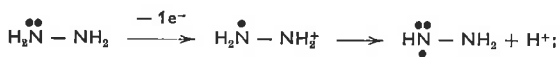


Cependant, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, oxydant à 1 électron, conduit au sulfate, mais le processus est compliqué par une substitution préalable (étape lente) formant $[\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}]^{4-}$ (32).

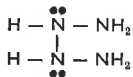
De même (30), l'hydrazine donne, avec un oxydant à 2 électrons :



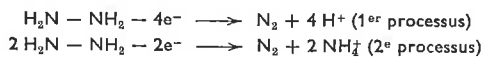
le même processus répété sur $\text{HN} = \text{NH}$ conduit à N_2 . Avec un oxydant à 1 électron :



ce dernier radical se dimérise en :



aisément décomposable en N_2 et 2NH_3 . Soit au total :



C. Étude particulière des réactions à S.I.

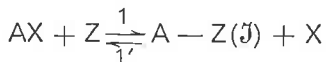
C.I. Lois cinétiques et exemples

La formation de $\bar{\text{J}}$ (B.III) obéit aux lois de la cinétique habituelle; nous désignerons par $\text{A} - \text{Z}$

l'espèce dont le groupe X est substituable, telle $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}^{\text{II}}(\text{OH}_2)^{2+}$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}$) et Z celle fournissant le pont, telle $\text{ClCo}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ dans la réaction 1.

C.I.1. Processus associatif

La formation de la liaison $\text{A} - \text{Z}$ s'effectue en même temps que le départ de X (mécanisme SN_2 si le coordinat formant le pont est nucléophile) :



puis, après T.E. :



Si l'état stationnaire s'applique à $\bar{\text{J}}$, on trouve facilement :

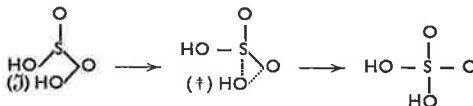
$$v = \frac{d[\text{Pr}]}{dt} = \frac{k_1[\text{AX}][\text{Z}]}{1 + \frac{k_1'}{k_2}[\text{X}]}$$

ce qui donne une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à chaque réactif, si $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, comme le ferait un processus sans intermédiaire (B.IV.1), avec une constante $\frac{k_1 k_2}{k_1'}$ si $k_1' \gg k_2$.

L'enthalpie totale d'activation est ainsi :

$\Delta H_1^\ddagger + \Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1'^\ddagger$; on peut montrer (3) que le terme soustractif rend cette enthalpie inférieure à celle que nécessiterait un processus synchrone (B.IV.1), ce qui justifie l'intervention de $\bar{\text{J}}$.

Ainsi qu'on l'a montré (B.IV.2), un même mécanisme peut apparaître sans déplacement de X, si l'atome central de A n'est pas coordinativement saturé; de même l'oxydation de SO_2 par H_2O_2 doit passer par le stade acide peroxosulfureux, puis :

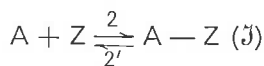
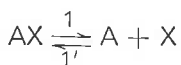


L'emploi de H_2O_2 à oxygène marqué permet de retrouver celui-ci dans H_2SO_4 (36).

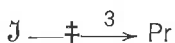
L'oxydation de HNO_2 par H_2O_2 aurait lieu de même (37).

C.I.2. Processus dissociatif

La rupture de la liaison AX précède la formation de la liaison $\text{A} - \text{Z}$ (mécanisme SN_1) :



puis :



On peut constater facilement que si 2 ou 3 sont déterminants, v est proportionnelle à $\frac{[\text{AX}][\text{Z}]}{[\text{X}]}$, soit d'ordre 1 en chacun des réactifs si $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$. C'est le cas de la réaction 1 car les réactions de substitution dans les complexes de métaux de transition à configuration octaédrique sont du type SN_1 ; de plus,

avec Cr^{II}, elles sont rapides; 3 est donc déterminante. Par contre, si 1 est déterminante, $v = k_1[AX]$; ainsi, lors de l'oxydation, par le peroxyanion $P_2O_8^{2-}$ (nucléophile et oxydant) de $Fe^II L_3^{2+}$ (L = phénanthroline), v est d'ordre 1 en FeL_3^{2+} , et O en oxydant (38), et la valeur de k_1 est voisine de celle observée dans la réaction :

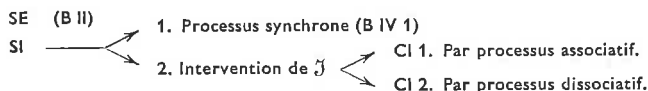


étudiée par ailleurs.

Les valeurs de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger sont de même ordre que pour une réaction de dissociation, c'est-à-dire élevées (30 kcal et 24 cal.deg⁻¹).

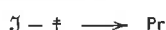
C.I.3. Remarques sur les lois de vitesses

Les considérations précédentes nous amènent à classer les réactions redox de la façon suivante :



On a pu constater que les seules lois de vitesse permettent difficilement d'obtenir des informations précises, étant très souvent d'ordre 1 en chacun des réactifs, sauf pour C.I.2 (ordre 0 par rapport à Z : voir oxydation de FeL_3^{2+}).

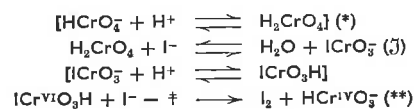
Une autre exception concerne les réactions des oxoanions avec les donneurs d'électrons, où le processus :



peut être remplacé par :



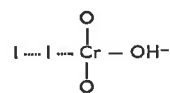
les lois de vitesse deviennent d'ordre 2 par rapport à Z. *Exemple* : Oxydation des iodures par les chromates (39), où \mathcal{J} résulte de la substitution de I à OH dans la structure de $HCrO_4^-$



Supposant la dernière étape déterminante :

$$v = k[ICrO_3][I^-]^2[H^+]^2$$

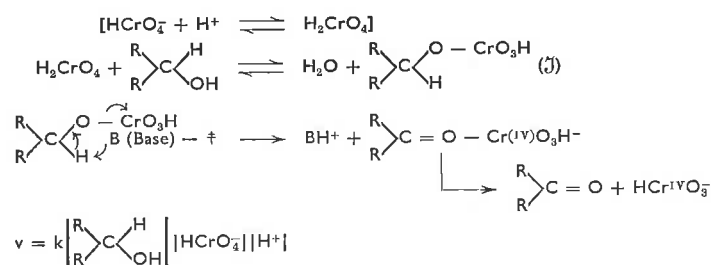
\ddagger aurait la configuration :



Par contre, la loi habituelle est suivie lors de

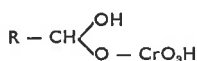
l'oxydation chromique des alcools $\begin{array}{c} R \\ | \\ R-C-CHOH \\ | \\ R \end{array}$ en cétones;

\mathcal{J} résulte de la substitution de $\begin{array}{c} R \\ | \\ R-C-H \\ | \\ R \end{array}$ à OH dans la structure de H_2CrO_4 , conduisant à un « ester » (40) :



(*) Les équilibres entre crochets sont des équilibres acido-basiques réversibles et rapides.
(**) $HCr^{IV}O_3$ évolue par la suite à son tour.

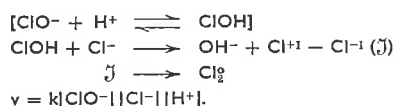
Dans l'oxydation chromique des aldéhydes en acides, le mécanisme est voisin, mais v est proportionnelle à la concentration de la forme hydratée; \mathcal{J} aurait la constitution (41) :



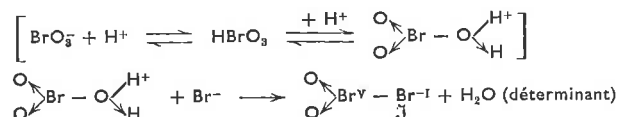
C.I.4. Intervention des ions H⁺ dans les lois de vitesse

Il est bien connu que les vitesses de réactions d'oxoanions sont accrues par l'acidité; le rôle des protons est d'affaiblir la liaison A—O⁻ en la transformant en liaison A—OH, plus facilement attaquable par les nucléophiles (42).

Lorsque l'atome central A possède un nombre d'oxydation faible, ou un rayon élevé, le mécanisme sera (oxydation de Cl⁻ par ClO⁻) :



Dans le cas contraire, la fixation d'un seul proton n'affaiblit pas suffisamment la liaison A—O, et 2 protons sont nécessaires; ainsi, dans l'oxydation de Br⁻ par BrO₃⁻ :



Les réactions successives suivantes aboutissant finalement à Br₂ sont rapides, et $v = k[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$. Rappelons que si \mathcal{J} (par exemple I—CrO₃⁻) réagit sur une nouvelle quantité de réducteur (cas chromate-iodure), la loi de vitesse est celle obtenue en C.I.3 :

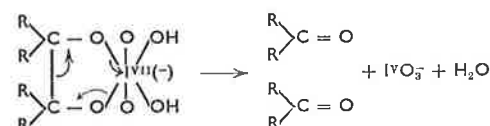
$$v = k(HCrO_4^-)[I^-]^2[H^+]^2$$

C.II. Mise en évidence des intermédiaires

C.II.1. Méthodes directes

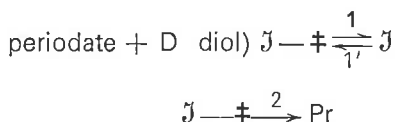
Le meilleur moyen de prouver un mécanisme S.I. avec intermédiaire est de pouvoir déceler ce dernier par une méthode physicochimique, que l'on couplera, si la durée de vie est courte, avec une méthode de cinétique rapide (A.IV).

Comme il a été dit en (A.II.1) il arrive que \mathcal{J} apparaisse rapidement en forte proportion, pour évoluer ensuite plus lentement en produits de réaction. Outre les exemples donnés en (A.II.2) ou en (47), citons la réaction de Malaprade, coupure des liaisons C—C des diols 1-2 par l'acide périodique : l'addition du diol au periodate H₄IO₆⁻ produit une décroissance rapide du pH, phénomène général lors de l'action des oxopolyacides sur les polyols, et due à la formation de complexes à acidités fortes (44). De même, le spectre U.V. varie rapidement; ensuite, apparaît une décroissance lente du pH, due à la réaction redox :



I^{VII}, centre fortement accepteur occasionne, lors du transfert, la rupture de la liaison C—C; pour la rupture de liaison C—H, voir oxydation des alcools, en C.I.3.

La cinétique correspond au mécanisme connu en (C.I.1), soit (49) :



mais l'état stationnaire n'est plus applicable à \mathcal{J} , puisqu'il est en concentration notable. Si 2 est déterminant, $|\mathcal{J}|$ est obtenue d'après le prééquilibre rapide (constante $K = k_1/k_1'$) :

$$|\mathcal{J}| = K|\text{Per}|_t |\text{D}| = K(|\text{Per}|_t - |\mathcal{J}|)|\text{D}|, \text{ d'où } |\mathcal{J}|;$$

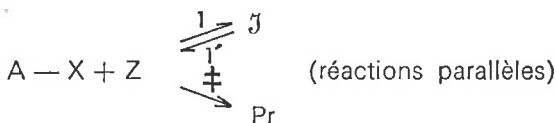
si D est en excès, et appelant $|\text{Per}|_t$ la concentration en périodate total, libre et complexé :

$$v = k_2|\mathcal{J}| = \frac{Kk_2|\text{D}||\text{Per}|_t}{1 + K|\text{D}|}$$

Dans le cas où le prééquilibre n'est pas rapide, v est nulle au début, puisque $|\mathcal{J}| = 0$, et doit passer par un maximum à une certaine époque; on observe ainsi une période d'induction (réactions consécutives).

Comme autres exemples de méthodes directes, on a pu mettre en évidence, dans l'oxydation chromique de l'alcool isopropylique (C.I.3) la formation d'« ester » par extraction au benzène; dans l'oxydation de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ par Fe^{III} , l'intermédiaire se manifeste par une coloration violette (A.IV.1).

Cas d'un intermédiaire non actif : Un intermédiaire \mathcal{J} peut apparaître en quantité notable, sans jouer aucun rôle dans le mécanisme redox. Au lieu du mécanisme donné en (C.I.1) il faut écrire, si le processus redox est synchrone, avec les mêmes notations :



Par comparaison avec le cas précédent, il est facile de montrer si $\frac{1}{1'}$ est rapide et Z en excès, que :

$$v = \frac{k_2|\text{AX}|_t |\text{Z}|}{1 + K|\text{Z}|}$$

\mathcal{J} ne sert qu'au « stockage » des réactifs, puisqu'il les régénère par déplacement de $\frac{1'}{1}$ à mesure qu'ils réagissent selon $\frac{2}{1}$.

La loi de vitesse ne permet pas de discerner ce cas de celui où \mathcal{J} est actif.

Si $\frac{1}{1'}$ n'est pas rapide, on constatera que,

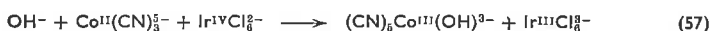
contrairement à ce qui avait lieu avec \mathcal{J} , v décroît continuellement avec t , comme si \mathcal{J} ne se formait pas, mais selon une loi plus compliquée qui n'est pas d'ordre 1 en chaque réactif (50).

C.II.2. Méthodes indirectes

Lorsque \mathcal{J} ne se manifeste pas par une propriété qui lui soit propre, il faut prouver son existence par des méthodes indirectes, mais celles-ci permettent plutôt d'opter entre mécanismes S.E. et S.I. (ce dernier pouvant impliquer non seulement la formation de \mathcal{J} , mais aussi la possibilité d'un processus synchrone).

Dans ces conditions, le mécanisme S.I. pourra être prouvé par transfert d'un atome d'un centre à l'autre, ce qu'on peut mettre en évidence par l'emploi d'éléments marqués, en l'absence d'échange : ainsi,

dans la réaction 1, en opérant en présence d'ions Cl^- marqués en solution, le Cl retrouvé dans $\text{ClCr}(\text{OH}_2)_5^{2+}$ n'est pas marqué, preuve qu'il ne peut provenir que de $(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}^{2+}$. Rappelons de même les réactions de SO_2 avec H_2O_2 et ClO_3^- . Néanmoins, l'absence de transfert d'atome n'est pas une preuve de l'absence de mécanisme S.I. : c'est le cas de la réaction 2, et de :



où les coordinats restent attachés aux atomes d'origine après échange. C'est également le cas de la réaction 1 lorsqu'on remplace Cr^{II} par Fe^{II} , mais ici c'est parce que la liaison $\text{Fe}^{\text{III}} - \text{Cl}$ est trop labile, et $\text{ClFe}^{\text{III}}(\text{OH}_2)_5^{2+}$ se dissocie très rapidement.

Malgré les réserves que nous avons faites, la cinétique permet d'aider à cette distinction.

La preuve d'un mécanisme S.I. peut être fournie par l'analogie de l'aspect cinétique des réactions redox avec d'autres réactions impliquant manifestement une substitution, telles les réactions d'échange de $\bar{\text{O}}$ chez les oxoanions (43). Dans celles décrites en (C.I.4), ce parallélisme apparaît, non seulement dans l'ordre de la réaction par rapport aux ions H^+ , mais dans la comparaison des anions. Dans les 2 cas, $\text{ClO}^- > \text{ClO}_2^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ pour un même atome central $\text{IO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{ClO}_3^-$ pour des atomes centraux de rayon décroissant.

La réduction de Fe^{III} par Cr^{II} donne une loi de la forme

$$\left(k_a + \frac{k_b K}{[\text{H}^+]}\right) |\text{Fe}^{\text{III}}| |\text{Cr}^{\text{II}}| \quad (51)$$

où K est la constante de l'équilibre :



On l'explique par la présence des deux espèces du Fe^{III} précédentes (constantes de vitesses k_a et k_b); dans les conditions utilisées, la seconde est en faible proportion à l'équilibre, mais elle est très efficace dans un mécanisme S.I. en raison du fort pouvoir coordinateur de OH . On a pu mesurer ainsi, par

variation de v en fonction de $\frac{1}{[\text{H}^+]}$; $k_1 = 0,23 \cdot 10^4$ et $k_2 = 330 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

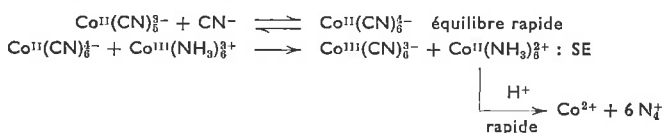
Rappelons (C.I.2) qu'une loi de vitesse où n'apparaît pas la concentration d'un des réactifs est l'indice d'un mécanisme S.I. dissociatif.

Le coordinat-pont jouant un rôle plus grand dans le mécanisme S.I., la nature du substituant devrait influencer peu sur la vitesse, dans des composés de constitutions voisines, si le mécanisme est S.E. (52).

Ainsi, lors de la réduction de composés $(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}\text{Y}$ par l'ion $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$ en présence de CN^- , on observe (52, 53) deux types de réactions :

a) Si $\text{Y} = \text{Cl}, \text{NCS}^-, \text{OH}^-$, il y a formation de $(\text{CN})_5\text{Co}^{\text{III}}\text{Y} + \text{Co}^{\text{II}}$ selon une loi d'ordre 1 par rapport à chaque réactif.

b) Si $\text{Y} = \text{PO}_4^{3-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{NH}_3$, il y a formation de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ et Co^{II} (ordres 1 par rapport à chaque réactif de départ et par rapport à CN^-) en conformité avec :



c) Si $\text{Y} = \text{F}$, les deux mécanismes coexistent.

Or, k varie, selon Y , de $0,1 \cdot 10^6$ à $50 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dans le premier cas, et seulement de $0,4 \cdot 10^3$ à 10^3 dans le second.

Cependant, une même indépendance avec la nature de Y ou Z peut apparaître dans un processus S.I. dissociatif si l'étape de dissociation est déterminante (C.I.2) : c'est le cas de V^{2+} (contrairement à Cr^{2+}) avec certains coordinats-ponts permettant un transfert rapide (54).

Prévisions. Il s'agit non seulement de déceler le mécanisme, mais aussi de le prévoir, ce qui est loin d'être résolu actuellement de façon générale, lorsque les deux possibilités existent. Dans ce cas, l'une ou l'autre interviendra, selon que le transfert direct (S.E.) sera plus ou moins rapide que la substitution (S.I.). Ainsi, la réaction de $(NH_3)_5Co^{III}(OH_2)^{3+}$ avec $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$ (substitution rapide) est du type S.I., alors qu'elle est à S.E. avec $V(OH_2)_6^{3+}$, la substitution chez ce dernier étant plus lente, ce qui va de pair avec les vitesses d'échange de l'eau (55). Cependant, lorsque H_2O est remplacée par un coordinaat à orbitale de plus faible énergie (carboxylate), la formation de \ddot{J} est facilitée par cession des électrons d_π (pouvant contracter des liaisons π) de $V(OH_2)_6^{3+}$ à cette orbitale; et le mécanisme devient S.I.

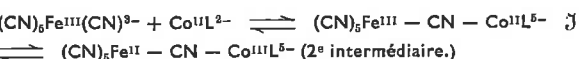
C.III. Sur l'existence d'un second intermédiaire

Un intermédiaire \ddot{J} tel que $(NH_3)_5Co^{III} - Cl - Cr^{II}(OH_2)_5^{4+}$ dans la réaction 1 peut, après T.E., donner les produits d'arrivée, soit directement (comme on l'a admis jusqu'ici), soit après passage par un second intermédiaire, tel $(NH_3)_5Co^{II} - Cl - Cr^{III}(OH_2)_5^{4+}$ dont l'existence se justifierait par des raisons de symétrie.

Pour avoir quelques chances de l'observer directement, les liaisons coordinaat-pont avec les centres métalliques doivent être relativement inertes à la substitution, ce qui n'est pas le cas ici pour la liaison $Co^{II} - Cl$, qui se trouve affaiblie par fixation d'un électron sur le niveau d_γ .

Par contre, dans la réaction 2, il apparaît transitoirement une teinte verte (58) qui serait due à la formation de $Cl_5Ir^{III} - Cl - Cr^{III}(OH_2)_5$; ici, l'électron se fixe sur $Ir^{IV}(d_{\pi}^0)$ au niveau d_π plus stable. Des intermédiaires binucléaires ont été également observés avec Ru^{III} , qui a même configuration que Ir^{IV} . D'autres exemples sont connus : ainsi la réaction de $V^{IV}O^{2+}$ avec $Cr^{II}(OH_2)_6^{2+}$, qui conduit à V^{III} et Cr^{III} , a permis de mettre en évidence, par spectrophotométrie (cinétique rapide) $VOCr^{4+}$ vert (70).

De même, le mélange de V^{II} avec $V^{IV}O^{2+}$ en milieu acide, qui conduit à V^{III} , a permis de mettre en évidence VOV^{4+} brun, qui est une forme dimère de V^{III} ; une étude cinétique de la réaction montre que cet intermédiaire intervient pour les 2/3 de la transformation, dont le reste s'effectue par S.E. (56). Quoique aboutissant en définitive aux produits d'arrivée, le second intermédiaire peut se trouver en équilibre avec les produits de départ. Ainsi, l'oxydation de $Co^{II}L^{2-}$ (L^{4-} = ion éthylènediamine-tétracétate) par le ferricyanure, qui donne finalement $Co^{III}L^-$ et $Fe(CN)_6^{4-}$, comporte 2 étapes (59). La première, rapide, donne un produit diamagnétique, considéré comme le résultat d'une association puis d'un T.E.



En effet, le diamagnétisme observé est compatible avec une espèce binucléaire renfermant Fe^{II} et Co^{III} plutôt que Fe^{III} et Co^{II} , car Co^{II} complexé initialement avec L

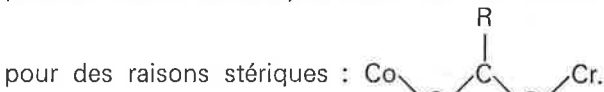
a une configuration électronique à spin élevé. La seconde étape, lente, est la dissociation en $Fe(CN)_6^{4-}$ et $Co^{III}L^-$.

Un mécanisme analogue a été proposé lors de l'action de Cr^{II} sur Ru^{III} (60).

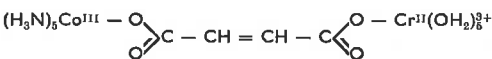
C.IV. Sur le coordinaat-pont

C.IV.1. Coordinaat-pont à 2 centres coordinaateurs

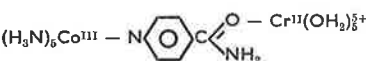
Si, contrairement, à Cl^- , OH^- , H_2O , il existe 2 centres coordinaateurs $(CN^-, NCS^-, R - C \begin{smallmatrix} \diagup O^- \\ \diagdown O \end{smallmatrix})$ l'attaque a lieu de préférence non sur l'atome déjà lié au premier centre métallique, mais sur un atome éloigné,



Le transfert est facile s'il peut s'effectuer par conduction au moyen de système conjugué d'électrons π (transfert par résonance), même si les 2 groupes coordinaateurs sont nettement séparés, soit :

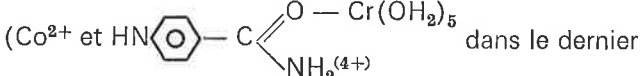


avec l'ion fumarate (61).



avec l'isonicotinamide (62).

Dans de tels cas, le processus qui suit la formation des intermédiaires pour aboutir aux produits d'arrivée

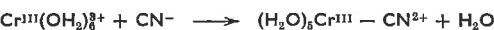


exemple, en milieu acide) doit être plus compliqué qu'à l'ordinaire, le T.E. devant être précédé d'un réajustement des liaisons, qui, plutôt que la mobilité des électrons à travers le pont, conditionnera la vitesse de transformation.

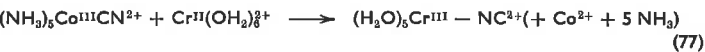
Outre ce mécanisme par résonance, qui est certainement le plus habituel, il a été suggéré un « mécanisme chimique » lorsque le coordinaat-pont est un dérivé organique non saturé : le coordinaat transmettrait l'électron en se réduisant puis se réoxydant :



C'est ainsi qu'on a constaté que Cr^{II} réagissait sur $(NH_3)_5Co^{III}L^{2+}$ (où L = o-, p- ou m-nitrobenzoate) de deux façons : réduction de Co^{III} et réduction du groupe NO_2 . Avec le dérivé méta, le premier mode est très défavorisé, par manque de conjugaison entre le centre NO_2 , qui est réduit, et le centre Co^{III} (73). Revenant au mécanisme habituel, si le coordinaat est dissymétrique (CN^- , NCS^-), l'attaque par un atome adjacent peut conduire à des espèces nouvelles qu'on ne pourrait obtenir par substitution directe sur le métal récepteur :

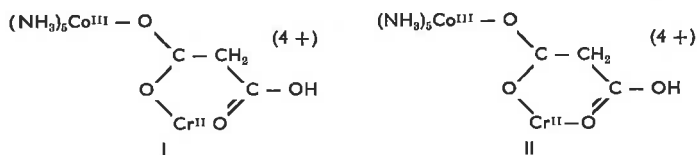


alors que :



le dernier isomère a une durée de vie très courte ($t_{1/2} = 80$ s) et redonne le premier. L'intermédiaire, au lieu d'être du type I habituel, peut renfermer une fonction chélate (type II) comme avec le

malonate, où l'on obtient finalement une espèce malonato-chrome (III) chélatée.



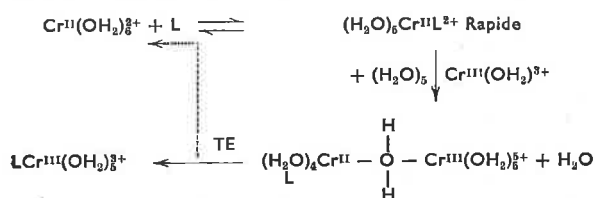
Si l'intermédiaire était du type I, le produit final ne serait pas chélaté, et une réaction ultérieure serait nécessaire pour fermer le cycle. Or celle-ci est lente, tandis que le produit final se forme rapidement, ce qui prouve que le cycle est fermé avant l'oxydation de Cr^{II} (63).

C.IV.2. Réactions de substitution catalysées par mécanisme redox

Les réactions de substitution des complexes inertes sont souvent catalysées par la présence d'espèces issues du même centre métallique, mais à une valence inférieure, pourvu qu'elles soient labiles elles-mêmes. Ainsi, une réaction lente du type :



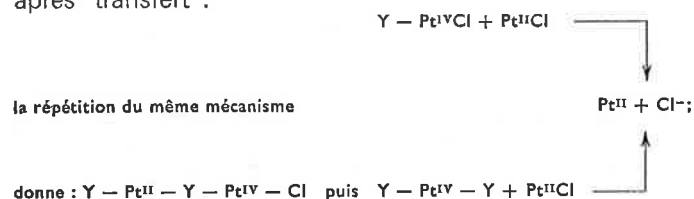
devient rapide en présence de Cr^{II}(OH₂)₆²⁺.



On explique de façon analogue la remarquable réaction connue depuis longtemps, de dissolution de CrCl₃ obtenu par voie sèche et insoluble dans l'eau, en présence de petites quantités de Cr^{II}(OH₂)₆²⁺ (78), ainsi que les isomérisations Cr^{III} — SCN → Cr^{III}NCS catalysées par Cr^{II}(OH₂)₆²⁺ (formation de Cr^{III} — S — C — N — Cr^{II} puis transfert Cr^{II} — S — C — N — Cr^{III} et scission de la liaison Cr^{II} — S) (80).

La catalyse par Pt^{II}En₂²⁺ des réactions de substitution : *trans* En₂Pt^{IV}Cl₂²⁺ + 2 Y → *trans* En₂Pt^{IV}Y₂ + 2 Cl⁻ (64) obéit à des mécanismes voisins, mais il s'agit de structure plan carré pour PtEn₂²⁺ (cf. B.IV.2).

Les positions axiales de Pt^{II}En₂²⁺ sont libres pour accepter d'une part Y, d'autre part Cl, ce qui donne Y — Pt^{II} — Cl — Pt^{IV} — Cl (en ne figurant pas En), puis, après transfert :



Contrairement aux substituants Y = Cl⁻, NCS⁻, NO₂⁻ ne donne qu'un dérivé monosubstitué, à cause de l'instabilité de la liaison Pt — O, qui s'oppose à la formation de l'intermédiaire O₂N — Pt^{II} — O — N — Pt^{IV}Cl, et supprime ainsi la

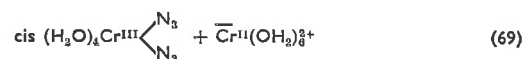
seconde phase de la substitution (65).

C.IV.3. Cas où 2 coordinats sont disponibles sur le substituant

Si 2 coordinats X et Y sont susceptibles de former un pont, 2^e réactions parallèles sont possibles.

Ainsi l'action de Cr^{II}(OH₂)₆²⁺ sur (H₂O)₄Cr^{III}Cl₂⁺, étudiée en marquant Cr^{II}, peut conduire soit à Cr^{III}(OH₂)₆³⁺ par pont H₂O ou (H₂O)₅Cr^{III}Cl₂⁺ par pont Cl, cette dernière possibilité redonnant les espèces de départ, mais avec échange isotopique; tandis que l'autre aboutit au départ de Cl⁻ (la liaison Cr^{II} — Cl étant labile). On a pu montrer que la réaction avec pont Cl est 10⁴ fois plus rapide.

De la même façon, en agissant sur Cr^{II}(OH₂)₆²⁺, les composés *trans* En₂Co^{III}X⁺ donnent un pont NCS si X = H₂O, NH₃, et un pont X si X = Cl, OH (71). On pourrait envisager la formation d'un double pont, surtout si les 2 coordinats sont identiques; pour des raisons géométriques, ils doivent être en position *cis*; on a pu l'observer dans la réaction :



On constate que le dérivé diazide se convertit, avec distribution de Cr sur les 2 états de valence; si le pont n'avait eu lieu que sur un seul N₃⁻, l'autre se serait trouvé lié à Cr^{II}, donc labile, et serait disparu par réduction.

Même si l'un des coordinats Y forme seul un pont, le rôle de l'autre, X, doit néanmoins être pris en considération. En effet, dans une réaction du type X — Co — Y + Cr^{II}, la liaison Co — Y — Cr se fait dans la direction de l'axe d'une orbitale d_γ (direction de la liaison Co-coordinat). Si X est en *trans*, il influera en raison de son champ électrostatique, et s'il est à champ faible, la réaction sera plus facile qu'il est à champ fort.

De plus, si X est en *cis* de Y, son influence sera bien moindre que s'il était en *trans*, puisqu'il ne se trouve pas sur la même orbitale; on doit s'attendre à ce que sa nature intervienne peu. Ces considérations ont été discutées récemment (19).

C.IV.4. Deux types de coordinats sont sur l'espèce substituante

La réduction de (NH₃)₅Co^{III}Cl₂²⁺ par Cr^{II} en présence d'ions Cl⁻ conduit non seulement à (H₂O)₅Cr^{III}Cl₂⁺, mais également à (H₂O)₄Cr^{III}Cl₂⁺ (66), parce qu'alors Cr^{II} réagit également sous forme (H₂O)₅Cr^{II}Cl⁺. Si le départ de H₂O était aussi facile en *cis* qu'en *trans* du Cl, dans cette dernière espèce, le (H₂O)₄Cr^{III}Cl₂⁺ obtenu devrait contenir 4 fois plus d'isomère *cis* que de *trans*, car 4 positions *cis* sont accessibles contre une seule position *trans*; en réalité les proportions formées sont à peu près égales, ce qui prouve que l'influence de Cl est plus marquée envers la position *trans*.

De plus, la présence de Cl semble rendre moins labile la liaison Cr^{II} — OH₂, ce qui favorise l'apparition du mécanisme S.E.; ainsi, lors de la réduction de (H₂O)₅Cr^{II}X²⁺ (X = Cl, I) par Cr^{II}(OH₂)₆²⁺, le mécanisme S.I. est pratiquement le seul, tandis qu'en présence d'ions Cl⁻, l'importance des 2 mécanismes est comparable (19, 67).

Le mécanisme S.E. semble d'autant plus favorisé que les anions présents (Cl⁻ en l'occurrence) exercent sur les espèces cationiques en présence, un effet comparable à celui des cations sur les espèces anioniques mentionnées précédemment (B.I.2); cet effet est électrostatique, et ne doit pas être confondu avec celui résultant d'un pont (68).

Conclusion

Nous pensons avoir donné, dans cet exposé, une vue générale sur les problèmes que pose actuellement l'interprétation des réactions redox, et les moyens de les aborder, en nous limitant aux mécanismes à une seule étape redox.

Bibliographie

- (1) F. Basolo et R. Pearson, *Mechanisms of inorganic reactions*, John Wiley, 1967.
- (2) P. Souchay et J. Lefebvre, *Équilibres et réactivité des complexes en solution*; Masson, Paris, 1969.
- (3) H. Taube, *Adv. in Inorg. Chem.*, 1959, **1**, 1.
- (4) C. A. Bunton, *Peroxide reaction mechanisms*, J. O. Edwards, Ed. John Wiley, 1962.
- (5) S. L. Friess et A. H. Soloway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3968.
- M. F. Hawthorne et W. D. Emmons, *Id.*, 1958, **80**, 6398.
- (6) N. Sutin, *Ann. rev. nucl. sci.*, 1962, **12**, 185.
Ann. rev. phys. chem., 1966, **17**, 119.
- (7) M. H. Ford-Smith et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 1830.
- (8) G. Dulz et N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 917.
- (9) M. G. Adamson, F. S. Dainton et P. Glentworth, *Trans. Farad. Soc.*, 1965, **61**, 689.
M. J. Aspray, D. R. Rosseinsky et G. B. Shaw, *Chem. et Ind.*, 1963, p. 911.
- (10) R. J. Campion, N. Purdie et N. Sutin, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1091.
J. F. Endicott et H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1686.
- (11) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 853;
J. Chem. Phys., 1965, **43**, 679.
- (12) J. O. Edwards, *Inorganic Reaction mechanisms*; W. A. Benjamin, 1964.
- (13) J. Halpern et H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 375.
- (14) P. O. Schmidt, *Austral. J. Chem.*, 1970, **23**, 1287.
- (15) N. S. Hush, *Prog. in Inorg. Chem.*, 1967, **8**, 391.
- (16) A. O. Cohen et R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 4249.
- (17) J. E. Oberholtzer, *Anal. Chem.*, 1967, **39**, 959.
- (18) F. Basolo, M. L. Morris et R. G. Pearson, *Disc. Farad. Soc.*, 1960, **29**, 42.
- (19) J. Earley, *Progress in Inorg. Chem.*, 1970, **13**, 243.
- (20) R. G. Linck, dans *Inorg. Chem.*, Series one, vol. 9, p. 303, Butterworths, 1972.
- (21) R. C. Patel et J. F. Endicott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 6364.
- (22) R. G. Wilkins et R. E. Yelin, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 2667.
- (23) R. G. Linck, *Id.*, 1968, **7**, 2394.
- (24) A. A. Vlcek, *Progress in Inorg. Chem.*, 1963, **5**, 211.
- (25) R. D. Cannon, *J. Chem. Soc.*, 1968 A, p. 1098.
- (26) P. Souchay, *Revue Chim. Minér.*, 1968, **5**, 265.
- (27) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Tremillon, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959.
- (28) L. G. Jertsen et A. C. Wahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1572.
M. Shporer, G. Ron, A. Loewenstein et G. Navon, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 362.
- (29) G. Nord-Waind, *Sympos. on Coord. Chem.* Tihany, Hongrie, 1964, p. 441.
- (30) W. C. E. Higginson, D. Sutton et P. Wright, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1380; 1955, p. 1551.
- (31) W. C. E. Higginson et J. Marshall, *Id.*, 1957, p. 447.
- (32) J. Veprek-Siska et D. M. Wagnerova, *Coll. trav. chim. Tcheosl.*, 1965, **30**, 1390.
- (33) A. A. Vlcek, *Id.*, 1959, **24**, 181.
- (34) A. A. Vlcek, *Proc. 7 I.C.C.C. Stockholm*, 1962, p. 285.

- (35) D. Konrad et A. A. Vlcek, *Coll. trav. chim. Tcheosl.*, 1963, **28**, 808.
- (36) J. Halperin et H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 375.
- (37) M. Anbar et H. Taube, *Id.*, 1954, **76**, 6243.
- (38) A. A. Green, J. O. Edwards et P. Jones, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1858.
- (39) D. C. Gaswick et J. H. Krueger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 2240.
- (40) K. B. Wiberg et H. Schäfer, *Id.*, 1969, **91**, 927 et 933.
J. Procek, F. H. Westheimer, A. Eschenmoser, L. Moldavanji et J. Schreiber, *Helv. Chim. Acta*, 1962, **45**, 2554.
- (41) K. B. Wiberg, *Oxidation in organic chemistry*, Part. A, Acad. Press, New York, 1965, p. 69.
- (42) H. Taube, *Record Chem. Progr.*, 1956, **17**, 25.
L. S. Levitt, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 1297.
- (43) J. O. Edwards, *J. Chem. Educ.*, 1954, **31**, 270.
J. Sigalla, *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 758.
- (44) R. Criegee, L. Kraft et B. Rank, *Ann.*, 1933, **507**, 159.
J. E. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3912.
- (45) G. J. Buist, C. A. Bunton et V. J. Shiner, *Research*, 1953, **6**, 45.
G. J. Buist et J. D. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1968, B, 90.
- (46) F. R. Duke et A. A. Forist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1216.
- (47) P. Souchay, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 4121.
- (48) D. L. Leussing, I. M. Kolthoff et L. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3904; 1956, **78**, 552.
- (49) F. R. Duke, *Id.*, 1947, **69**, 2885 et 3054.
- (50) J. Halpern, *J. Chem. Educ.*, 1968, **45**, 372.
- (51) G. Dulz et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 829.
- (52) J. P. Candlin, J. Halpern et S. Nakamura, *Id.*, 1963, **85**, 2517.
- (53) C. K. Jorgensen, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1201.
- (54) H. J. Price et H. Taube, *Id.*, 1968, **7**, 1.
B. R. Baker, M. Orhanovic et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 722.
- (55) P. H. Dodel et H. Taube, *Z. Physik. Chem.*, 1965, **44**, 92.
- (56) I. W. Newton et F. B. Baker, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 569.
- (57) B. Grossmann et A. Haim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4835.
- (58) A. G. Sykes et R. N. V. Thorneley, *J. Chem. Soc.*, 1970, A, 232.
- (59) A. W. Adamson et E. Gonick, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 129.
D. H. Huchital et R. G. Wilkins, *Id.*, 1967, **6**, 1022.
- (60) W. G. Movius et R. G. Linck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2677; 1969, **91**, 5394.
- (61) R. T. M. Fraser et H. Taube, *Id.*, 1959, **81**, 5000 et 5514.
- (62) F. Nordmeyer et H. Taube, *Id.*, 1968, **90**, 1163.
- (63) D. H. Huchital et H. Taube, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1660.
- (64) R. C. Johnson et F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, **13**, 36.
- (65) H. R. Ellison, F. Basolo et R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3943.
- (66) D. E. Pennington et A. Haim, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 1659.
- (67) D. E. Pennington et A. Haim, *Id.*, 1967, **6**, 2138.
- (68) R. J. Campion, C. F. Dick, P. King et A. S. Wahl, *Id.*, 1968, **7**, 673.
- (69) R. Snellgrove et E. L. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 4609.
- (70) J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1533.
- (71) A. Haim et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 434.

(72) H. Taube et E. S. Gould, *Accounts Chem. Res.*, 1969, 2, 321.

(73) E. S. Gould, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 2983.

(74) M. B. Robin et P. Day, *Adv. in Inorg. Chem. and Radioch.*, 1967, 10, 247.

(75) S. Ostrowetsky, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 1012 et 1018.

(76) F. Valentini, P. Gouzerh et P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 1971, 68, 601.

(77) J. P. Birk et J. H. Espenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1153.

(78) H. Myers et H. Taube, *Id.*, 1954, 76, 2103.

(79) A. G. Sykes, *Adv. in Inorg. Chem. and Radioch.*, 1967, 10, 153.

(80) A. Haim et N. Sutin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4210.

(81) R. Massart, *Ann. Chimie*, 1968, 3, 507; 1969, 4, 285, 365

(82) G. Hervé, *Ann. Chimie*, 1971, 6, 219, 287 et 337.



The advertisement features a transfer sheet with various chemical symbols and shapes. The sheet is labeled "Alfacchim" and "CH₂OH". Below the sheet, a complex chemical structure is shown, consisting of a central phosphate chain (HO-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-O-P(=O)(OH)-O-CH₂-) attached to a ribose sugar ring. The text below the structure reads: "Symboles transfert Alfac: la fin des formules illisibles." followed by a paragraph explaining the product's benefits and contact information.

**Symboles transfert Alfac:
la fin des formules illisibles.**

On peut être un excellent chimiste et ne pas savoir dessiner.
On peut être un excellent dessinateur d'exécution et ne rien comprendre à la chimie.
Pour gagner du temps et éviter les erreurs dues à une lecture difficile,
Alfac a créé Alfac Chim, une gamme complète de symboles et éléments transfert.
Par simple frottement (décalcomanie à sec), il est possible de dessiner,
aussi bien que le meilleur des dessinateurs, les formules chimiques les plus complexes.

Pour en savoir davantage sur les possibilités des transferts Alfac, il vous suffit
de demander les nouveaux catalogues gratuits, caractères Alfac,
symboles et éléments Alfac Chim, fabrications spéciales Alfac Prédessin,
à votre revendeur habituel ou à Alfac.

alfac

22 rue Louis Rolland
92120 Montrouge Tél. 735.11.20.

Méthodes et techniques

Détermination de la pureté par analyse thermométrique (Deuxième partie)

Les méthodes statiques
Analyses thermique et calorimétrie différentielles
Problèmes liés à l'existence de solutions solides

par **Paul Cléchet**

*(École Centrale de Lyon, Service de chimie,
36, route de Dardilly, B.P. 17, 69130 Écully)*

et **Henri Tachoire**

*(Université de Provence, Laboratoire de thermochimie,
13331 Marseille Cédex 3)*



P. Cléchet



H. Tachoire

IV.B. Les méthodes statiques

De la définition même de l'équilibre thermodynamique, il résulte que sa réalisation est impossible au sein d'un dispositif cryométrique fonctionnant en dynamique de température. Suivant le degré de raffinement de l'appareillage (efficacité de l'agitation, homogénéité de la température dans le mélange hétérogène, contrôle de la vitesse du changement de phase, choix des sondes thermométriques, ...) la température repérée pour une valeur donnée de la fraction fondue F est plus ou moins proche de la véritable température d'équilibre thermodynamique. En toute rigueur, cette température ne peut jamais être atteinte. Pour réaliser des travaux de haute précision, il est donc indispensable de mettre en

œuvre une « méthode statique » dans laquelle le système diphasique se trouve dans un véritable état d'équilibre. L'absence de tout transfert de matière d'une phase à l'autre implique l'absence de tout échange de chaleur entre le système diphasique et le milieu extérieur : le calorimètre adiabatique s'impose donc tout naturellement.

En fait, si l'on excepte quelques essais effectués à l'aide de calorimètres à jaquette isotherme (97) ou incomplètement adiabatique (98), tous les dispositifs de détermination « statique » de la pureté utilisent des enceintes adiabatiques.

Bien entendu, les équations qui interviennent sont identiques à celles qui sont utilisées avec les méthodes dynamiques et, là encore, on peut classer les différentes méthodes suivant le procédé adopté pour évaluer la fraction fondue F :

méthode calorimétrique : F est évalué comme dans la technique dynamique de Skau mais, d'une façon plus précise, à partir des quantités de chaleur fournies au système,

méthode dilatométrique : F est déduit de la mesure du volume occupé par l'échantillon.

IV.B.1. Les méthodes calorimétriques

La plupart des laboratoires équipés pour la mesure de capacités calorifiques ont, tout naturellement, utilisé leur appareillage pour contrôler la pureté des substances étudiées. C'est le cas, par exemple, du National Bureau of Standards (70, 99-101), du Bureau of Mines (U.S.A.) (102-107, 129), du Département de Chimie de l'Université de Michigan (U.S.A.) (108, 109).

Certains calorimètres, généralement plus simples, ont cependant été spécialement mis au point pour des études de pureté. Citons ceux de Pilcher (97, 110, 111), de Tunnicliff et Stone (112), d'Aston et coll. (113), de Clarke, Johnston et de Sorbo (98),

Mastrangelo (116, 181). Citons également les appareils mis au point par Stull (114, 115), Kolesov et coll. (117, 121), Belousov et coll. (118), Novoselov et coll. (119), R. V. Gopala Rao et coll. (120).

Ces calorimètres sont utilisés comme dans la détermination des capacités calorifiques. On se reportera à la référence (7) pour obtenir certains détails de manipulation.

Les difficultés opératoires rencontrées avec les appareils existant sont assez considérables, sans commune mesure avec celles qu'entraîne l'utilisation des dispositifs mettant en œuvre les méthodes dynamiques. C'est, probablement, ce qui explique que les méthodes calorimétriques sont relativement peu répandues.

a) Description de l'appareillage

Schématiquement, un calorimètre adiabatique comprend une cellule contenant l'échantillon, une enceinte adiabatique qui entoure cette cellule et une enceinte extérieure isotherme.

Un dispositif de régulation maintient, à chaque instant, l'égalité de température de la cellule et de l'enceinte adiabatique. Entre deux étapes du changement de phase (toujours réalisé dans le sens de la fusion), une certaine quantité d'énergie est fournie au système par effet Joule. Pratiquement, la température d'équilibre du système est toujours repérée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine.

Les diverses régulations de température, le système de remplissage de la cellule, les multiples enceintes et réservoirs successifs, les thermocouples destinés à mesurer la différence de température entre la cellule et l'enceinte font, des plus élaborés de ces appareils, de véritables petites « usines » qui exigent, parfois, la présence de plusieurs manipulateurs confirmés.

Récemment, a été présenté (122, 123) un calorimètre adiabatique plus simple, construit autour d'une pile thermoélectrique du type Calvet. La cellule contenant le produit à analyser est placée dans la pile autour de laquelle est bobinée une résistance fournissant une

puissance compensatrice. La pile est elle-même suspendue dans un four destiné à maintenir l'ensemble cellule-pile dans une atmosphère quasi isotherme. L'ensemble est placé dans un vase de Dewar dans lequel il est possible de maintenir une pression contrôlée. L'appareil est conçu pour fonctionner entre -170 °C et $+60$ °C.

La tension fournie par la pile thermoélectrique est amplifiée par un amplificateur à courant continu puis par un amplificateur en \sqrt{X} , enfin, par un amplificateur de faible puissance. Cette tension sert à alimenter le bobinage périphérique de la pile. Le rôle de cet ensemble est de linéariser la fonction de transfert détecteur thermoélectrique-générateur de l'effet Joule compensateur.

b) Exploitation

La méthode calorimétrique présente un avantage certain sur les méthodes dynamiques : elle permet de déterminer, simultanément, non seulement les valeurs de T_f , T_{fo} et N_2^0 mais également celles de ΔH_{fo} et ΔC_p^0 . Les opérations sont généralement conduites en plusieurs étapes (7).

— Dans une première étape, on détermine ΔH_{fo} et ΔC_p^0 si cela se révèle nécessaire. L'échantillon étant préalablement totalement cristallisé, le calorimètre est amené à une température T_1 ($T_1 < T_f$) assez basse pour que la quantité de produit fondue à cette température soit très faible. On apporte alors à l'échantillon une quantité de chaleur assez grande pour que sa fusion soit totale et que sa température atteigne une valeur T_2 supérieure à T_f .

Des mesures de capacité calorifique, à des températures très inférieures puis très supérieures à T_f permettent de déterminer, par extrapolation, ΔC_p^0 (figure 9).

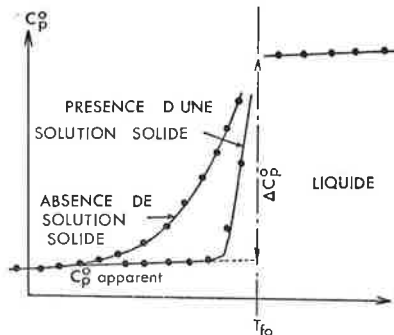


Figure 9.

Compte tenu de la petite quantité de substance à l'état liquide à T_1 et de la quantité de chaleur absorbée par l'échauffement du produit et du calorimètre de T_1 à T_2 , la quantité de chaleur exactement absorbée par la fusion peut ainsi être calculée. Cela permet d'atteindre ΔH_f^0 .

Rappelons qu'à une température inférieure à T_f la fraction F de produit fondu peut être calculée par la relation (26) en combinant les relations (2), (19a) et (19b).

$$F = \frac{T_{fo} - T_f}{T_{fo} - T} \quad (26)$$

On néglige les termes d'ordre supérieur à 1 figurant dans les expressions des quantités $(T_{fo} - T_f)$ et $(T_{fo} - T)$. Cela est justifié car, étant donné la complexité des méthodes « statiques » de mesure, on n'étudie que des échantillons de substance dont le degré de pureté est très élevé.

Dans une deuxième étape, on procède à la fusion

progressive de l'échantillon par paliers successifs. On calcule, pour chaque étape, la quantité de chaleur absorbée par la fusion seule. Cela permet d'obtenir la valeur de F par comparaison de cette quantité de chaleur à la quantité de chaleur exigée par la fusion totale de l'échantillon.

L'analyse du graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ conduit à la valeur numérique de la fraction molaire N_2^0 de l'impureté.

La détermination du degré de pureté, à partir de données calorimétriques, peut être également conduite en se fondant uniquement sur des mesures de capacités calorifiques et en exploitant le phénomène baptisé (à tort) « préfusion ».

A toute température inférieure à T_f , une certaine fraction de l'échantillon, donnée par la relation (26), se trouve à l'état liquide. Pour une valeur donnée de la température, cette fraction est d'autant plus grande que le produit est impur (T_f plus faible). A une température T inférieure à T_f , la capacité calorifique « apparente » de l'échantillon (C_p^0 apparent) est donc d'autant plus grande que le degré de pureté est faible (figure 9). Ce test, qualitatif, est très sensible : déjà utilisé par Skau (40, 41, 124-127, 182) et Johnston (131), il peut être rendu quantitatif. En effet, à la température T, la quantité de chaleur Q absorbée par la fusion de la fraction F d'une mole de substance (8, 128) peut être exprimée par la relation

$$Q = \Delta H_f \cdot F = \Delta H_f \cdot \frac{T_{fo} - T_f}{T_{fo} - T} \quad (27)$$

d'où l'on tire l'expression de la différence entre les capacités calorifiques apparentes et réelles

$$C_p^0 \text{ apparent} - C_p^0 = \frac{dQ}{dt} = \Delta H_f \frac{dF}{dt} = \Delta H_f d\left(\frac{T_{fo} - T_f}{T_{fo} - T}\right) / dt \quad (28)$$

$$= \Delta H_f \frac{(T_{fo} - T_f)}{(T_{fo} - T)^2} \quad (29)$$

et comme

$$T_{fo} - T_f = \frac{N_2^0}{A} = \frac{N_2^0 RT_{fo}^2}{\Delta H_{fo}}$$

il vient, en remplaçant ΔH_f par ΔH_{fo} ,

$$C_p^0 \text{ apparent} - C_p^0 = \frac{N_2^0 RT_{fo}^2}{(T_{fo} - T)^2} \quad (30)$$

Les capacités calorifiques mesurées sont en fait des valeurs moyennes dans un intervalle de température ΔT , ce qui nécessite l'apport d'une correction à l'expression (30), (7).

$$C_p^0 \text{ apparent} - C_p^0 = \frac{N_2^0 RT_{fo}^2}{(T_{fo} - T)^2 - 0,25 \Delta T^2} \quad (31)$$

Pour une valeur donnée de la température T, l'écart entre C_p^0 apparent et C_p^0 (obtenu par extrapolation du graphe représentant les valeurs de C_p^0 à des températures très inférieures à T_f) permet donc d'atteindre N_2^0 . Cette méthode implique de nombreuses mesures de capacités calorifiques, elle est donc peu utilisée malgré sa très grande sensibilité.

Dans le cas de l'eau, par exemple (8), l'excès de capacité calorifique, à -1°C , est égal à 80 ($T_{fo} - T_f$) calories par degré par gramme. Pour une différence de température ($T_{fo} - T_f$) aussi faible que 10^{-3}°C , la

différence entre les capacités calorifiques C_p^0 apparent et C_p^0 atteint 15 %. Cette technique est difficile à mettre en œuvre mais elle est très efficace : nous verrons ultérieurement qu'elle permet de déceler la présence de solutions solides (130).

IV.B.2. La méthode dilatométrique (38, 53-57, 175-179)

Cette méthode a été mise au point par Swietoslawski (53) pendant son séjour au Mellon Institute de Pittsburg. Le principe, déjà évoqué, en est très simple. On repère, sur une colonne graduée qui surmonte la cellule d'analyse, les graduations atteintes lorsque l'échantillon est entièrement solide, entièrement liquide et partiellement cristallisé. Des trois valeurs obtenues, on peut déduire très facilement la fraction F par une simple règle de trois. La réalisation de ces mesures « statiques » exige que le cryomètre soit plongé dans un bain thermorégulé avec une grande précision. Cette méthode est assez peu répandue bien qu'elle semble donner d'excellents résultats.

IV.C. Comparaison des méthodes dynamiques et statiques

Une première tentative de comparaison des possibilités des méthodes dynamiques et statiques, nécessitée par les divergences observées entre certains résultats, a été effectuée au National Bureau of Standards par deux équipes hautement spécialisées, l'une dans la mise en œuvre de la méthode de Rossini (Glasgow, Ross, Dixon...) l'autre dans celle de la calorimétrie adiabatique (Furukawa...). Les résultats ont été présentés, à Amsterdam en 1957, à un Congrès concernant le contrôle de la pureté par analyse thermométrique. Les communications présentées ont été réunies, par Smit, dans un ouvrage (5). Les résultats de cette étude, qui a porté sur des échantillons de benzène, montrent une concordance exceptionnelle entre les valeurs numériques fournies par les deux méthodes (70).

Échantillon	Méthode de Rossini (taux de pureté)	Méthode calorimétrique (taux de pureté)
A	$(99,99 \pm 0,002) \%$	$(99,9937 \pm 0,0010) \%$
B	$99,97 \pm 0,004$	$99,958 \pm 0,005$
C	$99,94 \pm 0,002$	$99,947 \pm 0,05$

Il convient de bien préciser que ces résultats ont été obtenus par des manipulateurs particulièrement qualifiés. S'ils montrent que ces méthodes (conduites avec toutes les précautions nécessaires) mènent à des conclusions comparables, il faut cependant se garder, à leur simple examen, d'un optimisme excessif quant aux possibilités des méthodes dynamiques. L'ensemble de ces résultats concerne une seule substance pour laquelle le processus de cristallisation se déroule dans des conditions particulièrement favorables. En outre, les échantillons étudiés ne contiennent que des quantités très faibles d'impureté.

En fait, les méthodes dynamiques, surtout celle développée par Rossini, exigent une grande habileté expérimentale jointe à un sens critique développé. Depuis longtemps, les méthodes calorimétriques ont été employées par des laboratoires spécialisés, très avertis de toutes les difficultés qu'on vient de décrire; il n'est donc pas étonnant qu'on ait pu relever des écarts importants entre les résultats fournis par ces méthodes et ceux que donnent les méthodes dynamiques plus

largement employées. Ces écarts s'atténuent et même disparaissent si les mêmes précautions sont mises en œuvre dans les deux cas.

Après cette première étude comparative, il fut décidé, au Congrès d'Amsterdam, d'entreprendre une confrontation générale de toutes les méthodes cryométriques. Pour cela, des échantillons de benzène additionnés de *n*-heptane, préparés par le National Bureau of Standards, furent envoyés à 20 laboratoires spécialisés du monde entier (National physical laboratory, Bureau of Mines (U.S.A.), N.B.S., Laboratoire du Professeur Milazzo à Milan...). Les résultats analysés, au Congrès d'Ottawa en 1961, ont fait l'objet d'un rapport (132). Des résultats fragmentaires avaient été publiés auparavant par Milazzo (15), Swietoslawski (55), le Bureau of Mines (106) et une analyse succincte présentée par Smit au deuxième congrès sur le contrôle de la pureté (133). Dans ce rapport, il apparaît que, pratiquement, toutes les méthodes thermométriques utilisées, statiques ou dynamiques, se montrent satisfaisantes si l'on admet une marge de 20 % d'erreur sur la fraction molaire d'impureté N_2^0 , ce qui, nous l'avons dit, est très acceptable. Les méthodes calorimétriques se montrent cependant très supérieures aux méthodes dynamiques sauf dans le cas où les laboratoires concernés sont en mesure de mettre en œuvre, de façon convenable, la méthode de Rossini. A l'aide de cette méthode, nous avons pu récemment évaluer la température T_p^0 du benzène (71) : la valeur trouvée ne s'écarte pas de plus de 2 millièmes de degrés de la valeur moyenne fournie par les meilleures mesures calorimétriques (132). Il faut remarquer que le degré de précision obtenu exige la définition de l'échelle de température utilisée (134-136).

D'une façon générale, les méthodes statiques et principalement la méthode calorimétrique sont plus fiables que les méthodes dynamiques; cependant, dans certains cas, la méthode de Rossini fournit d'aussi bons résultats que les méthodes calorimétriques.

IV.D. Détermination de la pureté par analyses thermique et calorimétrique différentielle (137)

De nombreux chercheurs (138, par exemple) ont utilisé l'analyse thermique différentielle pour contrôler, qualitativement, le degré de pureté de certaines substances. Cela ne constitue, d'ailleurs, que la transposition sur des appareils commerciaux de la méthode de Skau elle aussi employée de façon uniquement qualitative à ses débuts (examen visuel de la forme de la courbe de fusion).

Il y a une dizaine d'années, l'apparition sur le marché des premiers appareils à compensation de puissance [Perkin Elmer DSC 1 B puis 2 B (139)] a provoqué un bouleversement certain dans ce domaine de l'analyse.

Conçus pour permettre l'évaluation précise des quantités de chaleur mises en jeu, ces appareils ainsi que ceux qui les ont suivis, rendent possible une évaluation quantitative de la pureté grâce à une exploitation dont le principe est, bien entendu, identique à celui de la méthode de Skau.

Dans ces appareils, l'échantillon à analyser et la substance de référence sont placés dans des coupelles fermées soumises à une élévation linéaire de la température. Un système automatique de compensation de puissance maintient l'échantillon et la substance de référence à la même température. La puissance $\frac{dQ}{dT}$ nécessitée par cette contrainte permanente est enregistrée en fonction du temps : les graphes obtenus ont la même allure que les graphes $(\theta - T) = f(Z)$ représentés par la figure 8 de l'article précédent.

En 1966, une méthode de traitement de ces graphes

$\frac{dQ}{dT} = f(Z)$ fut publiée par Gray (140, 141). Dérivant

du mode de traitement proposé par Mathieu (37), elle permet donc d'obtenir (par des mesures de quantités de chaleur déduites de mesures d'aires)

la valeur des couples $\left(T, \frac{1}{F}\right)$ dont la connaissance

conduit à celle de la fraction molaire N_2^0 des impuretés (figure 7 de l'article précédent). Gray apporte quelques corrections aux résultats des mesures brutes. Certaines d'entre elles sont d'ailleurs très voisines de celles qu'on est amené à appliquer lorsqu'est utilisée la méthode de Skau (51) : la première correction concerne le tracé de la ligne de base; la deuxième, propre à la méthode, concerne la « trainée » du pic (on utilise des échantillons d'indium supposés « parfaitement purs »). Les autres corrections, enfin, sont destinées à tenir compte des chaleurs d'échauffement et des phénomènes dits de « préfusion ». Ces corrections jouent un rôle très important. Tous les auteurs s'accordent en effet pour remarquer que, contrairement aux méthodes d'analyses précédentes,

cette méthode fournit des graphes $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ qui ne sont

jamais linéaires. On procède fréquemment à leur linéarisation en ajoutant à chacune des aires dont le rapport donne la fraction de produit fondu une aire dont la valeur est destinée, en principe, à tenir compte du phénomène de préfusion (141, 143-149, 152). Il s'agit donc en fait d'un ajustement et non de l'application d'une correction, ce qui rend le procédé discutable.

Sanmartin et coll. (142) ont proposé une correction plus élaborée et, récemment (8b, 150), Davis et coll. ont décrit une technique d'exploitation qui tient compte du comportement des boucles de régulation de l'appareil Perkin-Elmer. Par ailleurs, à l'aide d'un raisonnement judicieux, Brennan et coll. (151) proposent une correction qui concerne le tracé de la ligne de base : cette correction, qui est applicable dans le cas où une réaction chimique se produit au sein de l'échantillon, exige le tracé de deux graphes dans les mêmes conditions opératoires (porte-échantillon vide et plein). Certains auteurs (152, par exemple) attribuent l'écart à la

linéarité observé sur les graphes $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ à la

présence de solutions solides. Nous verrons plus loin que cela peut, en partie, être justifié. Il semble cependant qu'on doive attribuer la plus grande part de ces écarts à la présence d'échanges thermiques parasites liés à la conception même des dispositifs utilisés.

Comme Barnard et coll. (153, 154) le reconnaissent, cette technique est évidemment « aveugle » aux solutions solides. La technique qui fait intervenir une addition volontaire d'impureté semble conduire à des résultats plus satisfaisants; nous en verrons plus loin la justification. Une étude comparative de cette méthode et de la chromatographie en phase gazeuse (154) ne paraît pas concluante.

Une étude critique a, récemment, été réalisée par Marti (155) qui, comme d'autres auteurs, propose un programme de calcul qui permet de simplifier l'exploitation des données expérimentales (143, 150, 152, 156). Fouquet et coll. utilisent cette technique pour déterminer la pureté des isomères optiques (160-161). L'analyse calorimétrique différentielle a, également, été utilisée pour déterminer seulement des enthalpies et des températures de changement de phase (155, 157, 158, 159, 162). Cette dernière détermination paraît très délicate si l'on examine les résultats d'une étude concertée lancée par l'International Confederation of Thermal Analysis (C.T.A.) (162).

Il est sans doute trop tôt pour juger les possibilités de

l'analyse calorimétrique différentielle dans le domaine de la détermination des degrés de pureté. Il est certain que la diffusion de dispositifs comme les appareils Perkin Elmer a permis de mettre à la disposition des méthodes d'analyse thermométrique l'appareillage commercial qui leur faisait défaut.

Devant l'emploi de plus en plus grand d'appareils très automatisés, on peut craindre que les utilisateurs aient tendance à oublier les limites de la méthode mise en œuvre. Comme dans toutes les méthodes d'analyse, ces limites ne doivent être ni sous-estimées ni, surtout, surestimées.

L'analyse différentielle est probablement capable de rendre de grands services si elle est utilisée avec prudence et une bonne connaissance des phénomènes mis en jeu. Ses principaux défauts semblent être liés directement au repérage insuffisamment précis de la température et à l'application des nombreuses corrections, pas toujours très bien définies, qu'elle exige.

V. Problèmes posés par la présence de solutions solides

Toutes les méthodes envisagées précédemment reposent sur la même hypothèse : les impuretés demeurent confinées dans la phase liquide durant le changement d'état et ne syncrystallisent pas avec la substance principale. Que se passe-t-il quand il y a formation de solutions solides ?

Soit K le coefficient de partage de l'impureté (supposée unique) entre les phases liquide et solide. Par un raisonnement analogue à celui que nous avons développé dans la première partie, il est facile de montrer que l'équation (25) prend la forme suivante (165, 166)

$$T = T_{f_0} - \frac{N_2^0}{A} \left(\frac{1}{F - \frac{1}{1-K}} \right) \quad (32)$$

On retrouve l'équation (25) en attribuant à K une valeur infinie (non miscibilité à l'état solide). Cette expression donne la valeur de la température de fusion T_f de la substance si l'on donne à F la valeur 1.

$$T_f = T_{f_0} - \frac{N_2^0}{A} \left(\frac{K-1}{K} \right) \quad (33)$$

A une valeur de K inférieure à l'unité, correspond un diagramme de phase binaire ayant, pour de faibles valeurs de N_2^0 , la forme d'un fuseau dirigé vers le haut ($T_f > T_{f_0}$). A une valeur de K supérieure à l'unité, correspond au contraire une amorce de fuseau dirigé vers le bas ($T_f < T_{f_0}$) (figure 10).

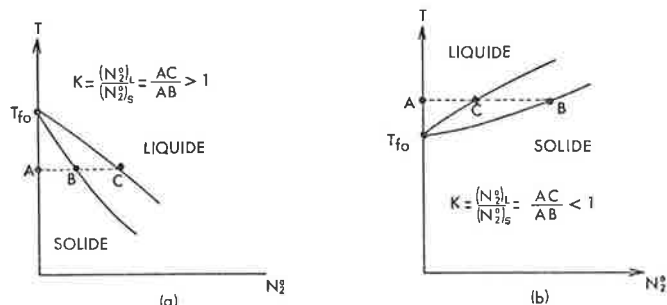


Figure 10. Partie extrême du diagramme de solidification d'une substance contenant une impureté miscible à la phase solide.

Dans le cas où K est supérieur à l'unité, la forme du graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ que l'on doit obtenir, si l'équilibre est réalisé, est représentée sur la figure 7 de l'article

précédent. Dans le cas où K est inférieur à l'unité, ce graphe présente également une pente négative mais il est alors situé en totalité au-dessus de T_{f_0} [asymptote horizontale d'ordonnée $T_{f_0} - \frac{N_2^0}{A}(K-1)$].

Dans le cas où il n'y a pas formation de solutions solides, la pente de la droite $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$, à partir de laquelle

est calculée la quantité d'impureté, est égale à $-\frac{N_2^0}{A}$. Quand il y a formation de solution solide, il est facile de montrer que la pente de la courbe $T = f(1/F)$,

en un point, est égale à $-\frac{N_2^0}{A} \left[(1-K)/1 - K - \frac{1}{F} \right]^2$.

Si, comme cela est souvent réalisé, on assimile les graphes présentant des courbures peu prononcées à des segments linéaires, on aura une estimation optimiste de la pureté à condition que le terme au carré, dans l'expression précédente soit inférieur à l'unité. Cela est toujours réalisé si K est supérieur à 0,5. Dans le cas contraire, l'estimation ne sera optimiste que si seuls sont pris en considération les points expérimentaux correspondant à une valeur de $1/F$ supérieure à $2(1-K)$.

S'il y a formation de solutions solides, et à condition que l'expression (32) soit respectée, l'estimation de la

pureté à partir du graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ sera donc pratiquement toujours optimiste.

Tout cela explique que de nombreux auteurs aient attribué à la seule présence de solutions solides la courbure vers le haut observée sur les graphes

représentant la fonction $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$.

En fait, bien d'autres phénomènes peuvent également conduire à des graphes non linéaires qu'on peut observer en l'absence de solutions solides (45, 110).

Selon certains (110), la courbure obtenue dans ce cas serait liée à la non saturation du système par l'air (cela plaide en faveur de manipulations conduites sous la propre tension de vapeur de la substance étudiée). Il est également possible que cette courbure soit due

à la non idéalité de la solution lorsque le rapport $\frac{1}{F}$

atteint des valeurs relativement élevées ($N_2 = N_2^0/F$ est alors également grand), à une distribution non uniforme des impuretés ou à une estimation inexacte de la fraction fondue F .

De toutes façons, que l'existence de solutions solides soit ou non, à elle seule, responsable des courbures observées, il est indiscutable qu'elle conduit à une évaluation optimiste du degré de pureté. Cela constitue un inconvénient grave des méthodes qu'on vient de décrire. Comme, dans l'immense majorité des cas, on ne sait pas si l'échantillon étudié contient ou non des solutions solides, le résultat des analyses ne fournit, en toute rigueur, qu'une évaluation minimale de la quantité d'impureté contenue dans l'échantillon.

Il est donc de première importance de pouvoir déceler la présence de solutions solides sans, pour cela, avoir recours à un processus aussi complexe que celui que propose Kallmayer (169). Pour rechercher s'il y a, ou non, formation de solutions solides au cours de la cristallisation d'une substance donnée, cet auteur analyse, par radiochimie, la phase solide d'échantillons synthétiques préparés à partir d'impuretés marquées.

La relation (32) implique qu'un équilibre parfait existe, à tout instant, entre les phases liquide et solide : cela exige une modification progressive de la composition de la phase solide au cours du changement d'état. La lenteur des phénomènes de diffusion de la matière dans les solides rend peu probable la réalisation effective et totale d'un tel équilibre, même dans le cas où l'on utilise des méthodes « statiques » d'analyse. Cela a été

confirmé expérimentalement par plusieurs auteurs, Badley, par exemple (166) : les éventuelles méthodes de correction de la courbure des graphes

$T = f\left(\frac{1}{F}\right)$, fondées sur l'application de la

relation (32) semblent donc illusoirs et peu recommandés.

Ainsi que le font remarquer Smit et ses collaborateurs (24, 133, 167, 168), cette lenteur de la diffusion dans les solides fait qu'une solution solide homogène, obtenue par trempe brutale du liquide, fond à température pratiquement constante, les deux phases en équilibre étant identiques. Ce phénomène a été observé par Van Wijk (168) et Badley (166). Par contre, si l'échantillon étudié est obtenu par un refroidissement extrêmement lent (donc dans des conditions proches de l'équilibre) il est très hétérogène et l'analyse du processus de fusion (24, 167) conduit à la relation (34) dans le cas où une seule impureté est présente.

$$T = T_{fo} - \frac{N_2^0}{A} \left(\frac{K-1}{K} \right) F^{\left(\frac{1-k}{k} \right)} \quad (34)$$

Par application de cette relation (34), Smit (133) a pu ainsi retrouver 95 % de la quantité d'impureté présente dans des mélanges synthétiques de paradibromobenzène et de parabromochlorobenzène, alors que Badley (166) n'en retrouve que 6 % en utilisant la relation classique.

A partir de la forme analytique des équations (32) et (34), Smit a montré (133) que, quelle que soit l'équation choisie, l'application successive de la méthode comparative d'analyse (80) à chacune des impuretés donne des résultats convenables qu'il y ait, ou non, formation de solutions solides, à la seule condition que l'échantillon initial et l'échantillon souillé, par addition volontaire d'impureté, soient soumis au même traitement de refroidissement. Selon cet auteur, c'est pour cela que, d'une façon générale, la méthode comparative est supérieure aux méthodes d'exploitation directes classiques, et cela malgré l'augmentation de la durée de l'analyse qui résulte de son application.

Si la présence d'une impureté est soupçonnée dans un échantillon dont on évalue la pureté, la méthode comparative permet donc de donner une valeur limite supérieure à sa concentration. Les utilisateurs des méthodes d'analyse thermométriques ne paraissent pas, actuellement, avoir encore apprécié l'importance de ce résultat.

De tout ce qui précède, il est possible de déduire une méthode simple permettant la mise en évidence des solutions solides (133), la non linéarité du graphe

$T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ étant un critère par trop insuffisant : si les

courbes de fusion obtenues à partir d'un même échantillon, solidifié d'une part par trempe et d'autre part par refroidissement très lent, sont identiques on a la preuve que les impuretés contenues dans l'échantillon sont bien insolubles dans la phase solide. On peut donc utiliser les méthodes classiques d'exploitation.

Il existe une autre façon de contrôler l'absence de solution solide dans le cas où l'on utilise une méthode statique d'analyse : la méthode consiste à évaluer la capacité calorifique apparente de l'échantillon à des températures inférieures à T_f . La formation de solutions solides est, naturellement, accompagnée de la disparition des phénomènes de préfusion (182). La courbe représentant les variations de cette capacité calorifique en fonction de la température ne présente donc plus une croissance progressive (fig. 9), comme

dans le cas où les impuretés sont rassemblées dans la phase liquide, mais une croissance plus lente suivie d'une cassure lorsque la température correspondant au solidus est atteinte (130). La concordance des valeurs de N_2^0 obtenues à partir des mesures de capacités calorifiques apparentes (voir l'article précédent) et par exploitation du graphe $T = f\left(\frac{1}{F}\right)$ apporte une preuve de

l'absence de solutions solides (131). C'est là un test très sensible mais dont l'application est longue : celui de Smit est d'une application beaucoup plus générale.

Les solutions solides sont-elles fréquentes en chimie organique aux températures considérées ici ? Selon Mastrangelo et Dornte (165), elles sont rares. Kitaigoroski (171) et Bechet (172) semblent aussi de cet avis et s'appuient, pour cela, sur des arguments structuraux : le facteur d'empilement des substances organiques étant généralement élevé, la formation de solutions solides (nécessairement de substitution) ne peut se faire que si les molécules sont de taille et de forme semblables. A. R. Glasgow et ses collaborateurs (146) pensent également que les solutions solides sont rares. Les composés les plus aptes à donner des solutions solides sont les composés appelés « globulaires » par Timmermans (173), composés qui acquièrent la libre rotation avant la fusion (tel CCl_4) et qui sont donc plus aptes à se mélanger à l'état solide. Il convient donc de « se méfier » des substances de structure grossièrement « sphériques » à entropie de fusion faible. Il est intéressant de remarquer (146) que les isomères *cis-trans* ont un comportement « normal », ce qui provient sans doute de leur différence de classe de symétrie, la même explication étant sans doute valable pour les isomères optiques (160, 161).

Les solutions solides sont peut-être rares en chimie organique, il n'en convient pas moins de garder toujours présente à l'esprit leur existence éventuelle. Si le test de Smit ne peut être appliqué, il faut considérer la valeur de N_2^0 obtenue comme la valeur minimale du taux d'impureté contenu dans l'échantillon.

De cela, il faut également retenir que la méthode d'analyse thermométrique est très mal adaptée à l'étude de la pureté des produits purifiés par fusion de zone (bien que les deux techniques aient été fréquemment couplées) : cette méthode de purification repose sur les mêmes principes d'équilibre entre phases. Les impuretés non éliminées par fusion de zone sont, en priorité, celles qui forment des solutions solides avec la substance principale, l'analyse a donc toutes les chances d'être faussée par leur présence. La combinaison de la technique de purification par fusion de zone (ou par recristallisation) et de la distillation est, par contre, certainement bénéfique.

VI. Conclusions

Comme toutes les méthodes d'analyse, les méthodes thermométriques présentent des limites qu'il convient de connaître. Elles s'appliquent avec succès à l'étude d'échantillons dont la pureté excède 98 %. Si l'on prend toutes les précautions nécessaires (en particulier, en ce qui concerne l'existence possible de solutions solides), la quantité d'impureté peut être obtenue à 10 ou 20 % près environ. Lorsque le taux de pureté des échantillons étudiés est inférieur à 98 %, il est prudent d'utiliser la méthode préconisée par De Angelis et ses collaborateurs (144) : cette méthode consiste à mélanger l'échantillon étudié à un second échantillon de la même substance mais de pureté supérieure et connue, cela de façon à pouvoir travailler dans la gamme de pureté comprise entre 98 et 100 %.

Cette limite (98 %) doit être particulièrement respectée dans le cas où c'est le phénomène de fusion qu'on fait intervenir (méthode de Skau, analyse calorimétrique différentielle) : lorsque le degré de pureté est inférieur à 98 %, le graphe de fusion est, dans ce cas, trop « étalé » pour que l'exploitation des données expérimentales soit correcte.

Il convient ici de souligner les avantages que présente le couplage analyse thermométrique-chromatographie (en phase gazeuse, liquide-liquide sous pression). Lorsque l'application d'une méthode thermométrique d'analyse fait apparaître « pur » un échantillon (taux de pureté supérieur, par exemple, à 99,95 %), il est toujours prudent de contrôler l'exactitude de ce résultat par chromatographie. L'utilisation de colonnes de « polarités » diverses permet de vérifier, en particulier, que l'échantillon ne contient pas une impureté dont il serait saturé ou qui serait soluble, de façon sensiblement égale, dans les phases solide et liquide.

Bibliographie

- (1) L. A. K. Staveley Ed., *The Characterization of Chemical Purity. Organic Compounds*, Butterworth, 1971.
- (2) C. Salomon et G. J. Janz, *Rev. Sci. Instr.*, 1958, **29** (4), 302.
- (3) A. R. Glasgow Jr et G. S. Ross, *Cryoscopy* dans *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff, P. J. Elving et E. B. Sandell, Wiley, Interscience, 1968.
- (4) W. M. Wendlandt, *Thermal methods of Analysis*, Interscience, 1964.
- (5) W. M. Smit, *Purity Control*, Elsevier, 1959.
- (6) G. J. Sloan, *Definition and Attainment of High Purity of Organic Compounds* dans *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, D. Fox, M. McLabes et A. Weissberger, Vol. I, Interscience, 1963.
- (7) E. F. Westrum Jr, G. T. Furukawa et J. P. McCullough, *Adiabatic Low Temperature Calorimetry* dans *Experimental Thermodynamics*, J. P. McCullough et D. W. Scott, Butterworth, 1968.
- (8) a) A. Weissberger Ed., *Technique of Organic Chemistry*, Vol. I, Part I, 3^e Édition, Interscience Pub.
b) A. Weissberger et B. W. Rossiter Ed., *Technique of Chemistry*, Vol. I, Part 5, Wiley-Interscience, 1971.
- (9) W. P. White, *J. Phys. Chem.*, 1920, **24**, 395.
- (10) *Selected Data on Thermodynamics and Spectroscopy*, A.P.I. Project 44 et T.R.C. Data Project, Thermodynamics Research Center, Texas, A et M University.
- (11) B. J. Mair, A. R. Glasgow Jr et F. D. Rossini, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1941, **26**, 591 (RP 1397).
- (12) W. J. Taylor et F. D. Rossini, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1944, **32**, 197 (RP 1585).
- (13) A. R. Glasgow Jr, A. J. Streiff et F. D. Rossini, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1945, **35**, 355 (RP 1676).
- (14) A. R. Glasgow Jr, N. C. Krouskop, J. Beadle, G. D. Axilrod et F. D. Rossini, *Anal. Chem.*, 1948, **20** (5), 410.
- (15) G. Milazzo, *Annali di Chimica*, 1963, **53**, 195.
- (16) R. Meyer et J. Metzger, *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*, 1964, **35**, 3.
- (17) P. Clechet et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2644.
- (18) M. Chavret, P. Clechet et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 3747.
- (19) H. Enokido, T. Shinoda et Y. Mashiko, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, **44**, 108.
- (20) W. M. Smit, *Chemisch weekblad*, 1939, **36**, 750.
- (21) W. M. Smit, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1956, **75**, 1309.
- (22) W. M. Smit, *Anal. chim. Acta.*, 1957, **17**, 23.
- (23) W. M. Smit et G. Kateman, *Anal. chim. Acta.*, 1957, **17**, 161.
- (24) W. M. Smit, *Z. Elektrochem.*, 1962, **66** (10), 779.
- (25) S. B. Thomas et G. S. Parks, *J. phys. Chem.*, 1931, **35**, 2091.
- (26) J. Straub et R. N. M. Malotaux, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1931, **52**, 275.
- (27) O. Riedel, *Z. anal. Chem.*, 1964, **201**, 253.
- (28) R. Brunken, *Z. phys. Chem.*, 1963, **39**, 160.
- (29) R. Stösser et W. Haberditzl, *Z. phys. Chem.*, 1968, **238**, 60.
- (30) N. D. Lebedeva, I. N. Kuznetsova et N. P. Lyadova, *Russ. J. of phy. Chem.*, 1970, **44** (1), 153.
- (31) A. G. Anikin et G. M. Dugacheva, *Proc. Acad. Sci. U.R.S.S. chem. sect.*, 1958, **119**, 269.
- (32) G. M. Dugacheva et A. G. Anikin, *Russ. J. of phys. Chem.*, 1960, **34** (11), 1226.
- (33) A. G. Anikin et G. M. Dugacheva, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.* (traduction), 1960, **3**, 1065.
- (34) G. M. Dugacheva et A. G. Anikin, *Soviet Plastic* (traduction anglaise), 1964, **10**, 24.
- (35) L. T. Carleton, *Anal. Chem.*, 1955, **27** (5), 845.
- (36) E. F. G. Herington, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 15.
- (37) M. P. Mathieu, *Bull. Soc. chim. Belges*, 1954, **63**, 333.
- (38) M. P. Mathieu, *Memoire Acad. Royale Belge Classe Sci.*, 1953, **28** (2), 1.
- (39) D. H. Andrews, G. T. Kohman et J. Johnston, *J. phys. Chem.*, 1925, **29**, 914.
- (40) E. L. Skau et B. Saxton, *J. amer. chem. Soc.*, 1928, **50**, 2693.
- (41) E. L. Skau, *Proc. am. Acad. Arts Sci.*, 1933, **19**, 551.
- (42) N. I. Lyashkevich, *Nefte Khimiya*, 1961, **1**, 286.
- (43) N. I. Lyashkevich, *Nefte Khimiya*, 1961, **3**, 329.
- (44) N. I. Lyashkevich, *Tr. Komis. Po. Analit. Khim. Akad. Nauk. S.S.S.R. Inst. Geokhim Analit. Khim.*, 1963, **13**, 36.
- (45) N. I. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1961, **35** (12), 1365.
- (46) N. I. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1963, **37** (3), 68.
- (47) N. J. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1963, **37** (4), 495.
- (48) N. J. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1963, **37** (10), 1281.
- (49) N. J. Lyashkevich, *Russ. J. phys. Chem.*, 1963, **37** (10), 1251.
- (50) S. R. Gunn, *Anal. Chem.*, 1962, **34**, 1292.
- (51) Z. Cisse, P. Clechet, M. Coten, J. Delafontaine et H. Tachoire, *Thermochemica Acta*, 1971, **2**, 357.
- (52) G. S. Ross et L. J. Frolen, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1963, **67** A (6), 607.
- (53) W. Swietoslawski, *J. phys. Chem.*, 1943, **47**, 590.
- (54) W. Swietoslawski, *Bull. Acad. Polon. Sci. Classe A*, 1948, p. 113.
- (55) W. Swietoslawski, *Russ. J. phys. Chem.*, 1962, **36** (9), 1124 et **36** (12), 1519.
- (56) T. Plebanski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 1960, **8** (1), 23 et **8** (5), 239.
- (57) T. Plebanski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 1960, **8** (3), 117 et 125.
- (58) L. J. Burnett et B. H. Muller, *Nature*, 1968, **219** (6), 59.
- (59) E. F. G. Herington et I. J. Lawrenson, *Nature*, 1968, **219**, 928.
- (60) E. F. G. Herington et I. J. Lawrenson, *J. appl. Chem.*, 1969, **19**, 341.
- (61) W. Crawford et C. L. A. Harbourn, *Anal. Chem.*, 1955, **27**, 1449.
- (62) S. Kaye, *Anal. Chem.*, 1952, **24** (6), 1038.
- (63) R. Meyer et J. Metzger, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 66.
- (64) *Freezing point of High Purity Hydrocarbons*.

- A.S.T.M. D 1015, 55. *Purity of Hydrocarbons from freezing Points*, A.S.T.M. D 1016, 55.
- (65) G. S. Ross et A. R. Glasgow, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 700.
- (66) D. N. Glew et N. S. Rath, *J. Sci. Instr.*, 1965, **42**, 665.
- (67) D. R. Stull, *Ind. Engng. Chem. Anal. Chem.*, 1946, **18**, 234.
- (68) A. R. Glasgow Jr, N. C. Krovsop et F. D. Rossini, *Anal. Chem.*, 1950, **22** (12), 1521.
- (69) A. R. Glasgow Jr et M. Tenenbaum, *Anal. Chem.*, 1956, **28** (12), 1907.
- (70) A. R. Glasgow Jr, G. S. Ross, A. T. Horton, D. Enagonio, H. D. Dixon, C. P. Saylor, G. T. Furukawa, M. I. Reilly et J. M. Henning, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 54.
- (71) J. Jose, C. Michou-Saucet, P. Clechet et C. Jambon, *Thermochimica Acta*, 1972, **4**, 123.
- (72) G. S. Ross et H. D. Dixon, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1963, **67** A (3), 247.
- (73) E. F. G. Herington et R. Handley, *J. chem. Soc.*, 1950, p. 199.
- (74) P. D. Zeman, *Anal. Chem.*, 1952, **24** (2), 348.
- (75) B. Loiseleur, P. Clechet et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1057.
- (76) R. Handley, *Anal. chim. Acta.*, 1957, **17**, 115.
- (77) C. P. Saylor, *Anal. chim. Acta.*, 1957, **17**, 36.
- (78) H. Kienitz, *Anal. chim. Acta.*, 1957, **17**, 43.
- (79) E. E. Toops Jr et J. A. Riddick, *Anal. Chem.*, 1951, **23** (8), 1106.
- (80) F. W. Schwab et E. Wichers dans *Temperature, Its measurement and control in Science and Industry*, Reinhold Pub. Corp. N.Y., 1941, p. 256.
- (81) R. Handley, *J. appl. Chem.*, 1960, **10**, 353.
- (82) D. P. Biddiscombe, E. A. Coulson, R. Handley et E. F. G. Herington, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 1957.
- (83) M. Chavret, Thèse de 3^e cycle, Lyon, 1970.
- (84) B. Loiseleur, Thèse d'état, Lyon, 1968.
- (85) R. J. Gillepsie, E. D. Hugues et C. K. Ingold, *J. chem. Soc.*, 1950, p. 2473.
- (86) C. R. Witschonke, *Anal. Chem.*, 1952, **24** (2), 350.
- (87) C. R. Witschonke, *Anal. Chem.*, 1954, **26** (2), 562.
- (88) J. H. Elliot et M. J. Chris, *J. Chem. Engng. Data*, 1968, **13** (4), 475.
- (89) J. F. Masi et R. K. Cheney, *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 321.
- (90) R. F. Greenwood, *Talanta*, 1970, **17**, 999.
- (91) Z. Cisse, B. Loiseleur et P. Clechet, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 335.
- (92) L. E. Steiner et J. Johnston, *J. phys. Chem.*, 1928, **32**, 912.
- (93) B. J. Mair, D. J. Termini, C. B. Willingham et F. D. Rossini, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1946, **37**, 229 (RP 1744).
- (94) R. Friedenberg et P. J. Jannke, *Anal. chim. Acta*, 1965, **32**, 589.
- (95) R. Friedenberg et P. J. Jannke, *Anal. chim. Acta*, 1965, **33**, 655.
- (96) R. Friedenberg et P. J. Jannke, *Talanta*, 1967, **14**, 195.
- (97) J. M. Brooks et G. Pilcher, *J. chem. Soc.*, 1959, p. 1535.
- (98) J. T. Clarke, H. L. Johnston et N. de Sorbo, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1156.
- (99) R. B. Scott, C. H. Meyer, R. D. Rands Jr, F. G. Brickewedde et H. Bekkedahl, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1945, **35**, 39 (RP 1661).
- (100) T. B. Douglas, G. T. Furukawa, R. E. McCoskey et A. F. Ball, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1954, **53** (3), 139 (RP 2526).
- (101) G. T. Furukawa, D. C. Ginnings, R. E. McCoskey et R. A. Nelson, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1951, **46** (3), 195 (RP 2191).
- (102) H. M. Huffman, M. E. Gross, D. W. Scott et J. P. McCullough, *J. phys. Chem.*, 1961, **65**, 495.
- (103) R. A. Ruehrwein et H. M. Huffman, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 1620.
- (104) H. M. Huffman, *Chem. Rev.*, 1947, **40**, 1.
- (105) G. D. Oliver, M. Eaton et H. M. Huffman, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 1502.
- (106) J. F. Messerly, S. S. Todd, G. B. Guthrie et J. P. McCullough, *U.S. Bur. Mines Rept. Invest.* n° 6273 (1963).
- (107) J. P. McCullough et G. Waddington, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 80.
- (108) E. F. Westrum Jr, *J. chem. Educ.*, 1962, **39**, 443.
- (109) E. F. Westrum Jr, dans *Analytical Calorimetry*, R. S. Porter et J. F. Johnson Ed. Plenum Press, 1968, p. 231.
- (110) G. Pilcher, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 144.
- (111) A. J. Streiff, *Amer. N.Y. Acad. Sciences*, 1966, **137** (1), 375.
- (112) D. D. Tunnicliff et H. Stone, *Anal. Chem.*, 1955, **27** (1), 73.
- (113) J. G. Aston, H. L. Fink, J. W. Tooke et M. R. Cines, *Anal. Chem.*, 1947, **19** (4), 218.
- (114) D. R. Stull, *J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 2726.
- (115) D. R. Stull, *Anal. chim. Acta*, 1957, **17**, 133.
- (116) A. C. Werner et S. V. R. Mastrangelo, *J. amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5244.
- (117) V. P. Kolesov et V. N. Lushnikov, *Russian J. of phys. Chem.*, 1969, **43** (4), 585.
- (118) V. P. Belousov et V. Ponner, *Russian J. of phys. Chem.*, 1968, **42** (8), 1126.
- (119) N. P. Novoselov et K. P. Mishchenko, *Russian J. of phys. Chem.*, 1968, **42** (2), 283.
- (120) R. V. Gopala Rao, V. G. Gunjkar, S. G. Sankar et A. B. Biswas, *Indian J. pure applied Phys.*, 1967, **5**, 99.
- (121) V. P. Kolesov, E. A. Seregin et S. M. Skuratov, *Russ. J. of phys. Chem.*, 1962, **36** (3), 340.
- (122) P. Clechet, M. Coten, J. P. Dubes, J. Delafontaine et H. Tachoire, Groupe de thermodynamique expérimentale, réunion de Clermont-Ferrand, 16 octobre 1970.
- (123) J. Delafontaine, thèse de 3^e cycle, Marseille 1970, J. P. Dubes, thèse de 3^e cycle, Marseille, 1972.
- (124) E. L. Skau, *Proc. am. Acad. Arts Sci.*, 1933, **19** 943.
- (125) E. L. Skau, *J. phys. Chem.*, 1933, **37**, 609; 1935, **39**, 541.
- (126) E. L. Skau, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, **57**, 243.
- (127) E. L. Skau, *Bull. Soc. chim. Belges*, 1934, **43**, 287.
- (128) H. C. Dickinson et N. S. Osborne, *Bulletin of the Bureau of Standards*, 1915, **12**, 49.
- (129) H. L. Finke, J. P. McCullough, J. F. Messerly, G. B. Guthrie et D. R. Douslin, *J. chem. Thermodynamics*, 1970, **2**, 27.
- (130) J. G. Aston, M. R. Cines et H. L. Fink, *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1532.
- (131) H. L. Johnston et W. F. Giauque, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 3194.
- (132) G. T. Furukawa et J. H. Piccirelli, *Calorimetric Determination of the Purity of Benzene* (I.U.P.A.C., 1959), *Report of the organizing committee on the cooperative project on purity control*, Ottawa, 14 juillet 1961.
- (133) W. M. Smit, *Some comments on the cooperative test on purity determination*, lecture at Montreal symposium, 1961 et communication personnelle.
- (134) H. F. Stimson, *J. Res. natl. Bur. Stand.*, 1949, **42**, 209 (RP 1962).
- (135) H. F. Stimson dans *Temperature, its measurement and control in Science and Industry*, Vol. III, part 1, Reinhold, 1962, p. 59.
- (136) F. D. Rossini, *J. chem. Thermodynamics*, 1970, **2**, 447.

- (137) *La Nomenclature en analyse thermique, Analisis*, 1973, **2** (6), 459.
- (138) M. J. Visser et W. H. Wallace, *Du Pont Thermogram.*, 1966, **3** (3), 13.
- (139) E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin et N. Brenner, *Anal. Chem.*, 1964, **36** (7), 1233.
- (140) A. P. Gray, *Thermal Analysis Newsletters*, n° 5.
- (141) A. P. Gray, *Thermal Analysis Newsletters*, n° 6.
- (142) P. Sanmartin et N. Régine, *J. of thermal Analysis*, 1969, **1**, 403.
- (143) E. M. Barral II et R. Diller, *Thermochimica Acta*, 1970, **1**, 509.
- (144) N. J. De Angelis et G. J. Pariello, *J. of pharmaceutical Sciences*, 1968, **57** (11), 1868.
- (145) E. M. Barral II, *Thermochimica Acta*, 1973, **5**, 377.
- (146) C. Plato et A. R. Glasgow Jr, *Anal. Chem.*, 1969, **41** (2), 331.
- (147) C. Plato, *Anal. Chem.*, 1972, **44** (8), 1531.
- (148) E. M. Barral et J. J. Thomson dans *Purification of Inorganic and organic materials*, H. M. Zief Ed., M. Dekker, 1969, chap. 7.
- (149) R. Reubke et J. A. Mollica Jr, *J. of pharmaceutical Sciences*, 1967, **56** (7), 822.
- (150) G. J. Davis et R. S. Porter, *J. of thermal Analysis*, 1969, **1**, 449.
- (151) W. P. Brennan, B. Miller et J. C. Whitwell, *Ind. Engng. Chem. Fund.*, 1963, **8** (2), 314.
- (152) G. L. Driscoll, I. N. Duling et F. Magnotta dans *Analytical Calorimetry*, R. S. Porter et J. F. Johnson Ed., Plenum press, 1968, p. 271.
- (153) A. J. Barnard Jr, E. F. Joy, K. Little et J. D. Brooks, *Talanta*, 1970, **17**, 785.
- (154) E. F. Joy, J. D. Bonn et A. J. Barnard Jr, *Thermochimica Acta*, 1971, **2**, 57.
- (155) E. E. Marti, *Thermochimica Acta*, 1972, **5**, 173.
- (156) L. R. Scott et A. P. Gray, *Purity and the D.S.C. 4 computer program for purity analysis*, Perkin-Elmer corps. Norwalk, Conn. (1969).
- (157) T. A. Zordan, D. G. Hurkot, M. Peterson et L. P. Hepler, *Thermochimica Acta*, 1972, **5**, 21.
- (158) B. N. Goldberg et E. J. Prosen, *Thermochimica Acta*, 1973, **3**, 1.
- (159) E. M. Barral II, *Thermochimica Acta*, 1973, **5**, 377.
- (160) C. Fouquey et J. Jacques, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 4009.
- (161) C. Fouquey et M. Leclercq, *Tetrahedron*, 1970, **26**, 2637.
- (162) M. Harmelin, Groupe de thermodynamique expérimentale, réunion de Clermont-Ferrand, 16 octobre 1970.
- (163) J. S. Fok, J. W. Robson et F. C. Youngken, *Anal. Chem.*, 1971, **43** (1), 38.
- (164) F. C. Youngken, *Anal. Chem.*, 1972, **44** (3), 559.
- (165) S. V. R. Mastrangelo et R. W. Dornte, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 6200.
- (166) J. H. Badley, *J. phys. Chem.*, 1959, **63**, 1991.
- (167) H. F. Van Wijk et W. M. Smit, *Anal. chim. Acta*, 1960, **23**, 545.
- (168) H. F. Van Wijk et W. M. Smit, *Anal. chim. Acta*, 1961, **24**, 41.
- (169) B. Kallmeyer, *Z. phys. Chem.*, 1965, **46**, 23.
- (170) J. W. Tooke et J. G. Aston, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 2275.
- (171) A. I. Kitaigoroski, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1957, **113**, 604.
- (172) B. Bechet et L. Reinisch, *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1427.
- (173) J. Timmermans, *Industrie chimique belge*, 1951, **16**, 178.
- (174) V. C. Davis et K. Robe, *Chem. Proc.*, 1969, **32** (12), 60.
- (175) A. P. Simonelli et T. Higuchi, *J. pharm. Sci.*, 1961, **50** (10), 861.
- (176) W. Swietoslowski et W. Tomassi, *Roczn. Chem.*, 1948, **22**, 105.
- (177) T. Plebanski, *Pomiary automatyka Kontrola*, 1966, **12**, 284.
- (178) W. Swietoslowski, *Roczn. Chem.*, 1947, p. 94.
- (179) W. Swietoslowski, *Przegląd Chem.*, 1948, **6** (10/11), 248.
- (180) K. L. Nelson, *Anal. Chem.*, 1957, **29** (4), 512.
- (181) S. V. R. Mastrangelo, *Anal. Chem.*, 1957, **29** (5), 841.
- (182) E. L. Skau, *J. Chim. phys.*, 1934, **31**, 366.

Ouvrages consacrés à la purification des substances chimiques

- Organic Solvents*, A. Weissberger et E. Proskauer, *Technique of organic Chemistry* vol. III, Interscience 2^e Ed., 1955.
- Purification of laboratory chemicals*, D. D. Perrin, W. L. F. Arma Rego et D. R. Perrin, Pergamon, 1966.
- Progress in separation and purification*, E. S. Perry, Interscience, 1968.
- Purification of Inorganic and organic materials*, M. Zief, Ed. M. Dekker, 1969.
- Ultrapurity. Methods and Techniques*, M. Zief et R. Speights, Ed. M. Dekker, 1972.
- Organic solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, 3^e Ed., Riddick et Bunger, 1970, Wiley Interscience.

L'enseignement de la thermodynamique macroscopique en vue des sciences biologiques *

par Pierre Belin

(Laboratoire d'énergétique chimique et électrochimique,
U.E.R. des Sciences exactes et naturelles,
Université François-Rabelais, Parc de Grandmont,
37200 Tours)

Introduction

Rappelons en premier lieu la méthode générale de la thermodynamique macroscopique : elle consiste à étudier l'évolution d'un système *fermé* d'après les quantités d'énergie échangées avec le milieu extérieur au cours d'une transformation caractérisée par la définition de son état initial et celle de son état final, tous deux en *état d'équilibre thermodynamique*.

Les développements théoriques sont construits à partir de deux grands principes fondamentaux dont les énoncés les plus généraux, qui concernent les seuls *systèmes isolés*, expriment :

la conservation de l'énergie, que la transformation soit réalisée réversiblement ou irréversiblement;

la conservation de l'entropie qui n'intervient qu'au cours des transformations réversibles, et la création d'entropie qui apparaît au sein de tout système évoluant de manière irréversible.

Ainsi délimité, le champ d'investigation de la thermodynamique macroscopique, bien qu'élaboré dans le cadre de la mécanique physique s'est révélé convenir à l'étude des transformations physico-chimiques. Permet-il d'aborder également les problèmes relatifs au milieu vivant? Telle est la question à laquelle nous nous proposons de répondre.

I. Caractères généraux des bio-systèmes

L'étude du milieu vivant met en évidence l'existence d'un grand nombre de systèmes pouvant faire l'objet d'une étude thermodynamique; nous les désignerons désormais sous le nom de *biosystèmes*. Le but de la recherche peut être aussi bien d'établir le bilan des échanges d'énergie qui interviennent au cours du fonctionnement d'une cellule, d'un organe ou d'un être vivant, que de justifier le sens des réactions biochimiques

* D'après une communication présentée à l'Assemblée annuelle de la Société Chimique, à Marseille, le 24 mai 1974, devant la Division de l'enseignement de la chimie.

des métabolismes. Par rapport aux systèmes physico-chimiques, pris comme éléments de comparaison, les biosystèmes apparaissent beaucoup plus diversifiés.

I.1. État d'un biosystème

La détermination des valeurs des variables physico-chimiques nécessaires à la définition de l'état d'un biosystème présente des difficultés, sauf en ce qui concerne la température et la pression qui demeurent constantes à l'intérieur d'une cellule. L'influence des variations de la température extérieure, d'ailleurs liée aux conditions climatiques, intervient essentiellement en biologie végétale, mais les modifications apportées sont faibles. D'ailleurs il n'est pas possible de disposer à sa guise des variables d'état, qui demeurent imposées par le milieu vivant lui-même, alors qu'au laboratoire le physico-chimiste peut fixer lui-même les conditions expérimentales.

Il convient d'ailleurs d'insister sur les différences entre biosystèmes et systèmes physico-chimiques et à ce sujet nous emprunterons un exemple à l'ouvrage de A. Moysse (1). Lorsqu'on veut étudier expérimentalement les phénomènes de diffusion à travers une membrane poreuse de composition chimique connue, le dispositif utilisé comprend une paroi de surface délimitée, homogène et d'épaisseur uniforme, séparant deux compartiments contenant chacun une solution dont on peut suivre les variations de concentration en fonction du temps, l'ensemble étant évidemment maintenu à température constante. Or, lorsque des phénomènes de diffusion interviennent dans les biosystèmes, les conditions dans lesquelles ils se produisent sont loin d'être connues avec autant de précision. Les liquides biologiques sont des solutions aqueuses contenant des ions et des molécules organiques où l'on observe des gradients de pH. Quant à l'état d'une membrane biologique, sa définition pose des problèmes dans tous les domaines : composition chimique, propriétés superficielles (propriétés électriques notamment). L'homogénéité de l'état superficiel et la constance de l'épaisseur ne sont pas toujours observées. Il résulte donc que le problème de la validité de l'application des lois physico-chimiques, vérifiées dans des conditions expérimentales précises, à des systèmes dont l'état ne peut être défini que très approximativement se trouve posé dans sa généralité, l'extension du champ d'application de la thermodynamique macroscopique n'en constituant qu'un aspect particulier.

Il ne faut pas non plus oublier la condition d'équilibre thermodynamique imposée à l'état initial et à l'état final définissant le système et qui stipule l'égalisation de chacune des variables d'état intensives en tous points d'une phase homogène. Mais cet état d'équilibre peut-il exister dans le milieu vivant? Nous en discuterons ultérieurement (voir II.4) et nous montrerons que pendant des intervalles de temps suffisamment longs les biosystèmes se trouvent dans des états stationnaires de non équilibre.

I.2. Nature des échanges avec le milieu extérieur : les biosystèmes sont des systèmes ouverts

La notion de « milieu extérieur » doit être précisée. Remarquons d'ailleurs, que le plus souvent, les biologistes substituent à cette expression, celle d'environnement.

Envisageons d'abord le cas d'une cellule vivante : elle échange matière et énergie avec les cellules qui l'entourent, donc ces dernières doivent être considérées comme son environnement. De plus on est en présence d'un *système ouvert* et non d'un système fermé. Les

observations au niveau cellulaire sont valables pour tous les biosystèmes. On en déduit qu'*en biologie le système isolé n'existe pas*. D'autre part, les quantités d'énergie échangées ne se trouvent plus exclusivement sous les formes mécanique ou thermique, mais également sous forme électrique, sous forme chimique et sous forme de rayonnement. Or les traités de thermodynamique de haut niveau n'envisagent pas toujours l'intervention des radiations dans les bilans énergétiques à cause des difficultés présentées par le problème (2).

Lors de l'étude thermodynamique du milieu vivant, les systèmes ouverts rencontrés apparaissent donc de nature assez complexe.

I.3. Transformations énergétiques dans les biosystèmes

Le milieu vivant transforme l'énergie qu'il reçoit de son environnement et on a pu parler à son sujet de « moteur vivant ». Le bilan des transformations énergétiques peut être envisagé d'un point de vue global au niveau de l'être organisé, mais également au niveau de la cellule, où l'analyse des phénomènes apparaît d'ailleurs plus délicate.

Dans quelles conditions ces transformations se produisent-elles? L'énergie chimique apparaît comme la forme essentielle : citons à ce propos A. Lehninger (3) : « La cellule vivante est une machine chimique isotherme. L'énergie que la cellule capte dans son environnement est transformée, puis récupérée sous forme d'énergie chimique qui est ensuite utilisée pour réaliser le travail chimique nécessaire à la biosynthèse des composants cellulaires, le travail osmotique nécessaire au transport des matériaux à l'intérieur de la cellule ou le travail mécanique de contraction et de locomotion ».

Les transformations énergétiques observées dans le milieu vivant sont donc très différentes de celles qui interviennent dans les moteurs thermiques. De tous les dispositifs transformateurs d'énergie inventés par l'homme, la pile à combustible est celui qui se rapproche le plus de la cellule vivante. A. Sczent-Giorgy a d'ailleurs souligné le rôle important des phénomènes électrochimiques dans le milieu vivant (4), découverte qui a suscité depuis une dizaine d'années d'importants travaux (5, 6). Aussi le principe de Carnot n'est certainement pas la forme adéquate pour énoncer le second principe en vue d'applications à l'étude des phénomènes biologiques. Nous allons d'ailleurs envisager ce problème dans un cadre plus général, où l'utilisation des deux principes fondamentaux sera examinée.

II. Application des principes fondamentaux de la thermodynamique macroscopique aux phénomènes biologiques

Les énoncés les plus généraux des deux principes fondamentaux de la thermodynamique macroscopique qui ont été rappelés dans l'introduction, ne s'appliquent qu'aux systèmes isolés. C'est cependant sous cette forme qu'ils sont exprimés dans la plupart des ouvrages de biologie et biochimie lorsque sont introduites les notions d'énergétique. Il nous semble cependant important de rechercher des énoncés plus immédiatement applicables aux systèmes non isolés, et en particulier aux systèmes ouverts.

II.1. Les problèmes posés par l'énoncé du premier principe et son application

a) Envisageons d'abord le cas des systèmes fermés non isolés : on a coutume de donner à l'énoncé du

premier principe qui les concerne, le nom de principe de l'état initial et de l'état final, et on l'exprime généralement ainsi : « Lorsqu'un système évolue de l'état initial vers l'état final, il existe une grandeur d'état U appelée énergie interne, telle que sa variation ΔU soit égale à la somme algébrique des quantités d'énergie échangées * avec le milieu extérieur au cours de la transformation, que celle-ci soit réversible ou non, et qui est seulement fonction des variables d'état caractérisant l'état initial et l'état final et indépendante des procédés mis en œuvre ». Ce que traduit la relation : $\Delta U = \sum \Delta W_i$ (I) ΔW_i représentant les diverses formes d'énergie échangées.

Bien souvent cette expression se réduit à : $\Delta U = \Delta W + \Delta Q$ (II) où ΔW désigne la variation d'énergie potentielle résultant du travail des forces extérieures au système ; à pression extérieure constante $\Delta W = -p\Delta V$ et ΔQ , la quantité de chaleur échangée. Toutefois cet énoncé et les relations qui le traduisent supposent implicitement qu'au cours de la transformation, l'échange d'énergie mécanique affecte uniquement l'énergie potentielle du système à l'exclusion de son énergie cinétique, ce qui interdit, par exemple, tout déplacement par rapport à un repère fixe.

Si ces conditions sont celles que l'on rencontre dans les études physico-chimiques, il n'en est plus de même dans d'autres domaines comme celui de la mécanique des fluides où la relation (II) doit s'écrire :

$$\Delta U + (\Delta W_{\text{cinétique}}) = \Delta W + \Delta Q \quad \text{(III)}$$

La relation (III) demeure également applicable à tous les bio-systèmes se déplaçant au cours d'une transformation : ainsi, le vol des insectes a donné lieu à des études énergétiques relativement précises (7) mais avec cet exemple, nous abordons le cas des systèmes ouverts pour lesquels d'autres problèmes vont se poser.

b) D'après la définition même, ce qui caractérise le système ouvert c'est l'échange de matière qui se produit simultanément avec les échanges d'énergie. Or le premier principe n'exprime que la conservation de l'énergie et ne dit rien au sujet de la matière. Pour les systèmes fermés, le principe de la conservation de la masse est admis et il peut être étendu sans difficultés aux systèmes ouverts pour lesquels on énonce : la variation de la masse totale du système est égale à la masse échangée avec l'extérieur (8).

Cependant, les difficultés que l'on rencontre au sujet de l'application du premier principe aux systèmes ouverts proviennent de l'imprécision avec laquelle sont définis les échanges d'énergie qui se produisent au cours des transformations. En effet, l'échange thermique comprend à la fois le transfert par le gradient de température et la « chaleur » transportée par la matière sans qu'il soit possible de séparer ces deux termes. Aussi, son évaluation n'est possible que dans certaines conditions (9, 10).

De même, par suite de l'« ouverture » d'un système, l'échange d'énergie potentielle résultant du travail des forces de compression, n'est plus toujours égale à $-p\Delta V$ (10). Finalement, c'est l'expression de la variation d'énergie interne qui se trouve mise en cause et le formalisme établi dans le cas des systèmes fermés, n'est transposable aux systèmes ouverts que dans la mesure où les échanges thermiques peuvent être définis avec précision.

* En tenant compte bien entendu de la convention générale : toute quantité d'énergie est comptée positivement si elle est reçue par le système et négativement si elle est dégagée par le système.

En conclusion, en dehors des problèmes particuliers inhérents à la nature même du premier principe, son application aux systèmes ouverts soulève de réelles difficultés, qui ne doivent pas être ignorées.

II.2. Les énoncés du second principe pour les systèmes fermés et les systèmes ouverts

a) Examinons d'abord les 2 aspects du second principe appliqué aux systèmes fermés.

Lorsque l'évolution est réversible, la variation d'entropie du système ΔS est liée à l'échange thermique ΔQ avec le milieu extérieur de température uniforme T par la relation $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ (IV).

C'est lorsque la température du milieu extérieur n'est pas uniforme, qu'intervient l'intégrale de Clausius :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

Lorsque l'évolution est irréversible, il y a création d'entropie à l'intérieur du système et la variation de son entropie devient alors supérieure à celle qui serait observée si la transformation était réalisée réversiblement, ce que traduit l'inégalité

$$\Delta S_{\text{irréversible}} > \Delta S_{\text{réversible}}$$

Pendant trop longtemps, l'exposé du second principe pour les transformations irréversibles, a été limité à l'écriture d'inégalités. Ainsi lorsqu'on envisage l'évolution irréversible d'un système fermé dont le milieu extérieur est à température constante, l'égalité (IV) se transforme en l'inégalité (V)

$$T \cdot \Delta S > \Delta Q \quad \text{(V)}$$

Pourtant Clausius, puis Gibbs avaient montré la possibilité de transformer les inégalités en égalités et jeté ainsi les bases de la thermodynamique macroscopique des phénomènes (ou processus) irréversibles.

Clausius appelle « chaleur non compensée » la différence $T \cdot \Delta S - \Delta Q$ qui est toujours positive : l'expression « énergie non compensée » semble aujourd'hui préférable. Si on la désigne par $\Delta W'$, on peut écrire :

$$T \cdot \Delta S = \Delta Q + \Delta W' \quad \text{(VI*)}$$

que l'on peut transformer en

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} + \frac{\Delta W'}{T} = \frac{\Delta Q}{T} + \Delta S' \quad \text{(VII)}$$

Les relations (VI) et (VII) permettent de donner une interprétation plus générale du second principe car elles sont valables, que la transformation ait été réalisée réversiblement ou irréversiblement. Il faut seulement préciser les conditions :

$\Delta W' = 0$ et $\Delta S' = 0$ si la transformation est réversible
 $\Delta W' > 0$ et $\Delta S' > 0$ si elle est irréversible

Dans l'expression (VII), $\frac{\Delta Q}{T}$ représente l'entropie échangée avec le milieu extérieur et $\Delta S'$ l'entropie créée

* On appelle souvent cette expression, relation de Gibbs ou relation de Clausius.

dans le système du fait de l'irréversibilité de la transformation.

Finalement, ce mode d'exposition des relations traduisant le second principe apparaît beaucoup plus intéressant que la méthode traditionnelle parce que de caractère plus général et permettant d'accéder à l'étude des phénomènes irréversibles.

On pourrait donc penser que le formalisme établi dans le cas des transformations réversibles des systèmes fermés peut être appliqué aux systèmes ouverts dès l'instant que l'échange thermique se trouve défini. Or nous avons montré que ΔQ englobait l'échange dû au gradient de température et qui intervient seul pour les systèmes fermés (c'est donc lui qui figure dans la relation (V), et la quantité de chaleur que la matière transporte avec elle, même lorsqu'elle est échangée réversiblement.

En fait, dans la pratique, la réversibilité des systèmes ouverts ne peut être envisagée à cause du transfert de matière de caractère diffusif. Finalement, l'étude de l'évolution d'un système ouvert est du domaine de la thermodynamique macroscopique dite des phénomènes irréversibles.

II.3. Importance de la notion d'entropie en biologie

La notion d'entropie permet de donner au second principe son expression la plus générale et aussi la plus complète, car tous les énoncés proposés sont loin d'être équivalents, ce que l'on oublie trop fréquemment. Mais d'autres raisons motivent l'intérêt de cette notion en biologie.

Pour le physicien, comme pour le physico-chimiste, l'entropie n'a été pendant longtemps qu'une grandeur d'état de la thermodynamique macroscopique introduite par Clausius, puis une variable extensive, dont la signification physique demeurait mystérieuse. Avec les développements de la thermodynamique statistique, cette notion est apparue moins abstraite puisque liée directement à la probabilité thermodynamique qui traduit en fait la probabilité d'existence d'un état donné; puis avec l'entropie configurationnelle les données structurales ont été introduites.

Les biologistes ont poussé plus loin la généralisation en reliant les variations d'entropie aux modifications d'ordre structural. Par définition, une structure est d'autant plus ordonnée que les entités élémentaires qui la constituent se trouvent moins soumises aux lois du hasard. Ainsi une phase solide est plus ordonnée qu'une phase liquide, laquelle est plus ordonnée qu'une phase gazeuse. En s'inspirant du principe d'évolution des systèmes microscopiques énoncé par Boltzmann dans le cas de systèmes isolés, il est alors possible de considérer que toute augmentation de l'ordre structural s'accompagne d'une diminution de l'entropie du système; inversement toute augmentation de l'entropie d'un système entraîne une évolution vers l'état le plus désordonné, compatible avec les conditions expérimentales.

Or cette notion d'ordre structural intervient dans la définition des caractéristiques d'un milieu vivant. En effet, celui-ci diffère de la matière inerte par son ordre structural plus élevé, créé et maintenu aux dépens de l'environnement dont le désordre se trouve ainsi augmenté, grâce à une organisation extrêmement poussée qui lui est propre. Non seulement ces conceptions abolissent toute séparation entre milieu vivant et matière inerte mais elles associent l'entropie à la vie qui ainsi que l'a écrit A. Katchalsky « est une lutte constante contre la tendance à produire de l'entropie » (11).

L'application de la thermodynamique des phénomènes irréversibles aux biosystèmes va mettre pleinement en valeur cet aspect particulier de l'entropie.

II.4. Les biosystèmes et la thermodynamique des phénomènes irréversibles

a) Ce formalisme de la thermodynamique des phénomènes irréversibles dérive évidemment la relation (VII) puisque le terme $\Delta S'$ caractérise l'irréversibilité du processus. Il est indispensable de le définir pour aborder l'étude des divers bilans : énergie, entropie, masse..., qui font intervenir des équations locales où figurent des grandeurs volumiques c'est-à-dire des valeurs des grandeurs extensives rapportées à l'unité de volume du système, où de plus la variable temps est introduite. Ainsi le bilan entropique local s'écrit :

$$\frac{ds}{dt} = -\text{div } \vec{J}_s + \sigma(s) \quad (\text{VIII})$$

où : $s = \frac{S}{V}$, V étant le volume du système;

$\text{div } \vec{J}_s$ représente le terme de flux et $\sigma(s)$ le terme de source. Si l'on se reporte à l'expression (VII) où $\Delta S'$ représente la création globale d'entropie, c'est-à-dire étendue à tout le système homogène; il est facile d'établir la relation :

$$P(S) = \frac{ds'}{dt} = \iiint_V \sigma(s) dV$$

qui définit la *production d'entropie* par seconde $P(S)$ caractéristique de l'ensemble du système avec bien entendu $P(S) > 0$ et $\sigma(s) > 0$.

En définitive, puisque production d'entropie et source d'entropie varient au cours des transformations irréversibles, c'est leur détermination qui est à la base de l'étude théorique de l'évolution des systèmes.

Ainsi dans le cas d'une réaction chimique, on démontre que $P(S) = \frac{A}{T} v$ (IX) où A = affinité de la réaction et v = vitesse absolue de la réaction.

b) Envisageons un système qui au cours d'une transformation irréversible ne s'écarte qu'assez peu de l'état d'équilibre : il peut atteindre un *état stationnaire de non-équilibre* lorsque sa production d'entropie, après avoir décliné depuis l'état initial, passe par une valeur minimale, résultat établi par I. Prigogine en 1945. En particulier lorsque l'on est en présence d'un système chimique constitué de plusieurs réactions successives, la condition de stationnarité se traduit par l'égalité entre les vitesses de chacune des réactions, résultat d'ailleurs fréquemment utilisé en cinétique chimique.

c) Cette notion revêt d'ailleurs en biologie, une importance capitale car à l'intérieur des organismes vivants sont maintenus des états stationnaires de non-équilibre. L'observation de leur fonctionnement pendant des intervalles de temps assez longs montre en effet que leur composition chimique dans la mesure où elle peut être définie avec suffisamment de précision, reste pratiquement constante. Aussi, autrefois, les cycles métaboliques ont pu être considérés comme résultant de la superposition de réactions en état d'équilibre, dont l'évolution dans un sens déterminé s'effectuait conformément aux lois de modération.

Mais cette interprétation ne tient pas compte des échanges de matière du biosystème avec son environnement, qui interviennent en permanence pendant le laps de temps considéré, ce qui revint à raisonner sur un système fermé. Le fait qu'à chaque instant, il y ait simultanément introduction et élimination de matière montre que le système ne peut se trouver en équilibre. Comme il y a égalité entre les quantités de matière

transférées, l'on est bien en présence d'un état stationnaire de non équilibre et l'égalisation des vitesses de réaction entraîne que la composition chimique demeure constante puisqu'au cours d'un même intervalle de temps, pour un même constituant, le nombre de moles formées est égal au nombre de moles détruites.

d) Lorsqu'un biosystème est en état stationnaire de non équilibre, il se trouve dans les conditions où sa production d'entropie est minimale, ce qui sur le plan structural, correspond au système ouvert le plus ordonné. A. Lehninger cite à ce sujet A. Katchalsky (12) : « Comme il n'est pas possible d'échapper au destin entropique imposé à tous les phénomènes naturels par le Second Principe, les organismes vivants ont choisi le moindre mal : limiter la production d'entropie en entretenant un état stationnaire ». Il ne faudrait pas croire que l'application de la thermodynamique macroscopique des phénomènes irréversibles se limite à des interprétations aussi générales. Ainsi, le rôle de la production d'entropie au cours de la période embryonnaire (13) et des phénomènes de croissance (14) a été étudiée. D'une manière approchée, la production d'entropie est en effet liée à la mesure du métabolisme.

e) La thermodynamique des états stationnaires de non-équilibre est loin de pouvoir interpréter les transformations de tous les biosystèmes. En effet, elle n'est applicable que lorsque leur état est suffisamment proche de l'équilibre, ce qui n'est plus le cas lorsqu'interviennent des phénomènes mettant en jeu des réactions de biosynthèse, ou des phénomènes de transport à travers les membranes biologiques. De plus, après leur introduction dans les cellules, des molécules de petites dimensions se trouvent transformées en macromolécules biologiques plus ordonnées. Sur le plan théorique, P. Glandsdorf et I. Prigogine ont étendu le champ d'application de la thermodynamique macroscopique des processus irréversibles aux systèmes, qui loin des conditions d'équilibre peuvent, au-delà d'un domaine d'instabilité s'organiser en *structures dissipatives*. La question qui se pose est de savoir dans quelle mesure l'apparition des macromolécules peut être assimilée à l'élaboration de ces structures prévues par la théorie (15). Nous n'aborderons pas ici l'étude de ces problèmes qui font actuellement l'objet de discussions et dont l'interprétation d'ailleurs compliquée fait intervenir des méthodes variationnelles. Il apparaît de plus en plus que l'étude de l'auto-organisation de la matière dans la cellule et le fonctionnement des cycles métaboliques sont dus à des processus qui entrent dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, envisagés sous la forme qui vient d'être exposée succinctement.

11.5. Étude thermodynamique d'une réaction intervenant dans un métabolisme; couplage énergétique

Le premier problème est la mise en évidence des substances chimiques participant à la réaction : les biochimistes disposent de plusieurs méthodes, la plus connue est celle de Warburg qui utilise la technique des coupes en survie. En second lieu, a été abordée l'étude expérimentale des équilibres, qui conduit à la détermination de la constante d'équilibre K à une température donnée et d'en déduire la valeur de l'affinité propre A_T^0 puisque $A_T^0 = RT \log_e K$. Quant à l'affinité A de la réaction : $a_1A_1 + b_1B_1 \dots \rightarrow a_2A_2 + b_2B_2 \dots$

elle est exprimée par la relation :

$$A = A_T^0 - RT \log_e \frac{\prod (A_2)^{a_2}}{\prod (A_1)^{a_1}} = RT \left[\log_e K - \log_e \frac{\prod (A_2)^{a_2}}{\prod (A_1)^{a_1}} \right]$$

Lorsque l'équilibre est atteint,

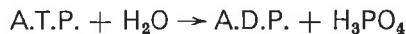
$$K = \frac{\prod (A_2)^{a_2}}{\prod (A_1)^{a_1}}$$

ce qui est bien l'expression de la constante d'équilibre. L'évolution spontanée et irréversible d'une réaction dans un sens déterminé entraîne une production d'entropie $P(S) > 0$. En appliquant la relation (IX), on peut écrire : $A \cdot v > 0$.

Étant donné que lors du passage de l'état initial à l'état final, on a $v > 0$, la condition précédente se réduit à $A > 0$ et l'on dit que la réaction est *exergonique*. Au contraire, si $A < 0$, la réaction est *endergonique* et ne peut évoluer spontanément dans les conditions de température et de pression considérées.

Lorsqu'un chimiste veut préparer un produit tel que A_2 ou B_2 , il doit choisir, pour effectuer la réaction, des conditions expérimentales où elle est exergonique. Dans le milieu vivant, une telle possibilité, nous l'avons vu n'existe pas puisque les valeurs des variables intensives se trouvent imposées. Par suite, toutes les réactions de biosynthèse doivent être exergoniques, mais cela n'a pas été sans poser de nouveaux problèmes. L'exemple le plus souvent cité est celui du système adénosine-tri-phosphate (A.T.P.)-adénosine-di-phosphate (A.D.P.).

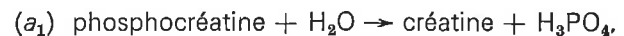
La réaction d'hydrolyse de l'A.T.P. symbolisée par



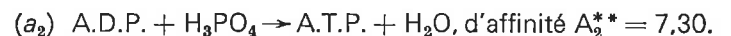
est exergonique. Or l'A.T.P. intervient dans de nombreux biosystèmes et c'est une nécessité vitale pour les organismes d'en réaliser la synthèse, mais celle-ci n'est pas possible par fixation directe de 1 molécule d'acide orthophosphorique sur 1 molécule d'A.D.P., puisque cette réaction est endergonique. Par contre, elle s'effectue à l'aide de la réaction exergonique :



Or cette dernière peut être considérée comme la « somme » de la réaction :



d'affinité $A_1^{**} = 10,30 \text{ k.cal}$ et de la réaction :



Une interprétation générale de la stœchiométrie montre que si l'équation d'une réaction résulte de combinaisons linéaires, des équations d'autres réactions, les grandeurs thermodynamiques et en particulier les affinités se transforment selon la même loi que les équations stœchiométriques des réactions mises en jeu. Puisque dans l'exemple étudié l'équation (a) est obtenue par addition membre à membre des équations (a₁) et (a₂), il en résulte que $A = A_1 + A_2 = + 3,30 \text{ k.cal}$, ce qui établit bien son caractère exergonique.

En comparant les 3 équations (a), (a₁) et (a₂), on peut remarquer qu'il y a échange de 2 intermédiaires communs H_3PO_4 et H_2O , et il convient d'insister sur ce

* Appelé également phosphagène.

** Les valeurs citées sont celles indiquées par A. Lehninger, dans « Biochimie », traduction J. Cartier, p. 301-303, 1972, Flammarion Sciences.

dernier point. Une réaction endergonique ne peut être couplée à une réaction exergonique que si elle donne lieu à l'échange d'une même entité, appelée *intermédiaire commun* : c'est seulement si cette condition est remplie qu'il faut vérifier si l'affinité de la réaction globale est bien positive.

III. Conclusions

Nous venons de passer en revue les problèmes fondamentaux posés par l'application de la thermodynamique macroscopique aux biosystèmes, résultant de l'extension du champ d'application de cette science vers des domaines très différents de ceux qui ont permis ses premiers développements, problèmes d'ailleurs liés aux caractères particuliers des phénomènes biologiques et du milieu vivant où ils se produisent.

En conclusion, nous nous proposons d'examiner quelle incidence notre étude peut avoir sur l'enseignement de la thermodynamique macroscopique.

1) Les étudiants des Facultés de Médecine et des Maîtrises de Sciences Naturelles, doivent acquérir les bases fondamentales de cette science au cours du premier cycle, elles sont essentiellement exposées dans le cadre de la partie Thermodynamique Chimique du programme de Chimie Générale. Il apparaît néanmoins souhaitable de concevoir les enseignements de thermodynamique du D.E.U.G. des Sciences de la Nature et de la Vie orientés davantage vers leur application ultérieure aux problèmes biologiques. Nous pensons que depuis la « médicalisation » du P.C.E.M., des solutions satisfaisantes ont été trouvées dans le cadre de cet enseignement.

2) Les suggestions que nous nous permettons de faire au sujet de cette rénovation concernent principalement : a) l'introduction des notions de grandeurs intensives et extensives dès les premières leçons, ce qui facilite l'étude ultérieure des états d'équilibre et des états stationnaires ;

b) l'exposé du second principe : notre expérience personnelle dans le cadre des enseignements de 1^{er} cycle et du Centre Régional Associé au C.N.A.M., montre qu'il n'y a pas de difficulté à utiliser la présentation du paragraphe (II.2.a) où d'emblée sont introduites les notions d'énergie non compensée et de création d'entropie ; l'emploi des seules inégalités pour traiter le cas des transformations irréversibles peut créer et développer parfois chez l'étudiant et l'auditeur une certaine idée de frustration, estimant qu'« on leur a pas tout dit », ce qui est d'ailleurs vrai ;

c) l'introduction des notions très générales de thermodynamique des systèmes ouverts, suivie d'une approche de l'étude des états stationnaires de non-équilibre, envisagée d'abord à partir des phénomènes de conduction thermique, par exemple ; il sera ensuite possible de développer l'enseignement vers le domaine de la cinétique chimique appliquée ;

d) l'utilisation de la notion de *couplage énergétique* pour l'étude de toute réaction avec échange d'entité (réactions acido-basiques, d'échanges d'ions et d'oxydo-réduction), ne peut que faciliter par la suite son application aux systèmes biochimiques.

3) Cependant, toutes les remarques que nous venons de faire jusqu'à présent, suscitées par la nécessité d'une meilleure application de la thermodynamique à la Biologie, sont également valables pour un enseignement destiné aux étudiants du D.E.U.G. des Sciences de la Matière.

De sa collaboration avec le physico-chimiste, le biologiste peut retirer un bénéfice certain, non seulement parce qu'actuellement le développement de la thermodynamique des phénomènes irréversibles est essentiellement axé vers l'étude des problèmes de la biogénèse, mais parce que l'introduction de méthodes mises au point par les chimistes thermodynamiciens et utilisées jusque-là dans des domaines assez différents peut conduire à des interprétations intéressantes. Ainsi, l'étude des réactions biochimiques dont l'évolution dépend du pH est facilitée par l'utilisation des diagrammes potentiel-pH, ainsi que l'a montré R. Buvet (16).

Bibliographie

- (1) A. Moyse, Biologie et physico-chimie, P.U.F. Paris, 1948.
- (2) F. Fer, Thermodynamique macroscopique, tome II, Gordon et Breach, Paris, 1970, p. 137. P. Glansdorf et I. Prigogine, Structure, stabilité et fluctuation, Masson et Cie, Paris, 1971, p. 22. A. Martineau-Lagarde, Thermodynamique classique et introduction à la mécanique des évolutions irréversibles, Dunod, Paris, 1971, p. 147.
- (3) A. Lehninger, Biochimie, Flammarion, Médecine Sciences (6^e édition), Paris, 1972, p. 8.
- (4) A. Szent-Giorgy, Bioelectronics, Acad. Press, N.Y., 1966, p. 79.
- (5) G. Del Duca et J. M. Fuscoe, *Sci. and Tech.*, 1965, p. 56.
- (6) F. W. Cope, Biological Aspects of Electrochemistry, Proceedings of the 1st International Symposium Roma, 1971, p. 229.
- (7) R. R. Church, *J. Exp. Biol.*, 1959, **37**, 171.
- (8) Voir notamment I. Prigogine, Introduction à la thermodynamique des phénomènes irréversibles, Dunod, Paris, 1968, p. 5.
- (9) I. Prigogine, Introduction à la thermodynamique des phénomènes irréversibles, Dunod, Paris, 1968, p. 11.
- (10) F. Fer, Thermodynamique macroscopique, Gordon and Breach, Paris, 1970, **1**, 66-67.
- (11) A. Katchalsky cité par A. Lehninger, Biochimie, p. 309, Flammarion, Médecine Sciences, 6^e édition, Paris, 1972.
- (12) A. Katchalsky et P. F. Curran, Non equilibrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge Mass., Chapitre 16, 1965.
- (13) J. Needham, Chemical Embriology, Cambridge, Univ. Press. N.Y., 1951.
- (14) I. Prigogine et J. Wiame, *Experimentia*, 1946, **2**, 451.
- (15) G. Nicolis, *Revue de Bio-mathématique*, 1972, **10**, 79.
- (16) R. Buvet, Biological Aspects of Electrochemistry, Proceedings of the 1st International Symposium Roma, 1971, p. 13-24.

La désulfuration de la fonte de haut fourneau

Le problème posé par le soufre aux producteurs d'acier se résume dans les deux contraintes suivantes :

1. les exigences des transformateurs et des utilisateurs d'acier, de plus en plus orientées vers les basses teneurs en soufre dans le métal,
2. la teneur en soufre des matières premières utilisées dans les hauts fourneaux (principalement coke et fuel-oil).

Le haut fourneau, à côté de sa mission principale qui consiste à transformer les minerais oxydés de fer en fonte brute, joue un rôle non négligeable d'épurateur chimique, ainsi que le montre l'exemple suivant :

Agglomération + haut fourneau

(kg S/t fonte)

Entrées	
minerais et fondants :	0,350
coke :	2,800
combustibles agglomération :	0,800
fuel-oil H.F. :	1,500
	5,450
Sorties	
fumées d'agglomération :	0,750
laitier de H.F. :	4,200
fonte :	0,250
divers :	0,250
	5,450

Lors de la transformation de la fonte en acier, on obtient, théoriquement, encore une certaine désulfuration du métal via le laitier et, dans une mesure moindre, via la phase gazeuse. Par contre, il faut compter avec un apport supplémentaire de soufre par les ferrailles et la chaux.

Pratiquement, il est possible d'atteindre les teneurs en soufre requises dans l'acier (actuellement de 0,030 à 0,015 %, S dans la gamme des aciers ordinaires) en choisissant des conditions d'élaboration de la fonte, au haut fourneau, et de l'acier, au convertisseur, qui renforcent l'efficacité désulfurante de ces deux opérations.

Néanmoins, les sidérurgistes savent que plier ces deux grands moyens de production à des exigences analytiques trop sévères, coûte très cher en augmentant les dépenses de matières et en abaissant la productivité. C'est donc entre le haut fourneau et l'aciérie qu'apparaît la nécessité d'un moyen de désulfuration complémentaire dont les principales caractéristiques doivent être le bon marché, la simplicité et la rapidité.

Il y a environ 40 ans, la Société Solvay mettait à la disposition de l'industrie sidérurgique un procédé de désulfuration de la fonte au moyen de carbonate de soude qui répondait parfaitement aux exigences précitées. Depuis 40 ans, l'application de ce procédé et l'utilisation de carbonate de soude en sidérurgie n'ont cessé de se développer et se sont pratiquement généralisés, apportant ainsi une contribution importante à la qualité des aciers Thomas d'abord, puis à partir des années 50, des aciers à l'oxygène; ainsi qu'à l'économie générale des procédés d'élaboration.

On évalue à environ 5 F en moyenne, par tonne de fonte produite, l'économie obtenue grâce à l'application du procédé de désulfuration au carbonate de soude et à 76 millions de tonnes la quantité de fonte ainsi traitée dans les six pays fondateurs de la C.E.E., rien qu'en 1973. On peut ainsi se faire une idée de l'apport du procédé à la sidérurgie européenne depuis les années 30. Actuellement, la désulfuration est toujours appliquée dans la plupart des usines sidérurgiques européennes suivant les techniques simples qui avaient été proposées à l'origine. La soude est, soit ajoutée à la fonte au chenal du haut fourneau ou dans le jet de coulée d'un mélangeur ou d'une poche torpille, soit mise préalablement en fond de poche.

Cette simplicité de mise en œuvre (pas d'installation spéciale ni de personnel qualifié) qui a assuré et continue à assurer le succès du procédé, impose également certaines limites à ses performances. En particulier, il est assez difficile d'obtenir des teneurs en soufre de la fonte après traitement, inférieures à 0,018 % ou alors, il faut avoir recours à un transvasement de poche, opération que toutes les aciéries ne sont pas en mesure de faire.

Comme depuis quelques années, la demande d'aciers à très basses teneurs en soufre progresse, une certaine modernisation du procédé de désulfuration au carbonate de soude est devenue nécessaire.

L'intérêt d'insuffler un agent désulfurant tel que le carbonate de soude au moyen d'une lance immergée dans la fonte est connu de longue date. Néanmoins, l'installation étudiée et réalisée par la Société des Hauts Fourneaux Réunis de Saulnes et Uckange est la première application à pleine échelle industrielle basée sur le carbonate de soude.

Pour assurer sa production, elle dispose d'une installation d'agglomération qui prépare le minerai avant son passage dans une batterie de 3 hauts fourneaux qui consomment, au total, 40 000 à 50 000 tonnes de coke par mois et élaborent un grand

nombre de nuances de fontes adaptées aux demandes diverses des fondeurs suivant leurs types de fabrications.

Toutes les opérations de préparation et d'enfournement des charges sont réalisées automatiquement et le contrôle continu du métal obtenu est assuré par un laboratoire moderne qui dispose, en particulier, d'une installation de spectrographie.

La fonte destinée aux fondeurs est coulée « en gueuses » dans une machine à couler équipée de godets métalliques et, de là, elle est stockée sur un ensemble de 4 parcs couvrant une superficie de plus de 6 ha, étalé sur une longueur totale de 1 km qui contient, en permanence plusieurs dizaines de milliers de tonnes de fontes classées par analyses, suivant les éléments carbone, silicium, manganèse et phosphore.

La production de fonte de l'usine d'Uckange varie entre 600 et 850 000 tonnes par an et doit être portée d'ici quelques années au niveau du million de tonnes.

Le traitement de désulfuration qui constitue l'objet plus précis de cette information s'applique à certaines qualités de fonte pour lesquelles on recherche une pureté particulièrement poussée. C'est le cas, notamment, de la fonte neuve utilisée par les fondeurs de fonte à graphite sphéroïdal, qui est élaborée au haut fourneau à partir de minerais très soigneusement sélectionnés; la marche du fourneau est réglée pour donner déjà une teneur en soufre assez basse, de l'ordre de 0,015 %.

L'analyse obtenue s'établit alors comme suit, d'après un grand nombre de contrôles :

Carbone	# 4,3 %
Silicium	0,2 à 2 % suivant la nuance demandée
Manganèse	0,05 à 0,08
Phosphore	0,04 à 0,06
Cuivre	
Chromé	
Molybdène	
Vanadium	
Nickel	
Aluminium	
Titane	0 à 0,01
	0 à 0,005
	0 à 0,005
	0 à 0,009
	0
	0
	0,0001 à 0,001

La désulfuration complémentaire au carbonate de soude permet de ramener la teneur en soufre au-dessous de 0,010 %, la teneur moyenne se situant entre 0,006 et 0,009 %, mais les valeurs les plus basses pouvant descendre à 0,004 %.

Parallèlement, la teneur en titane est réduite par le traitement (en même temps que la teneur en silicium), ce qui augmente encore la pureté de la composition. Cette pureté constitue une condition pour la qualité du métal élaboré en 2^e fusion et permet d'obtenir des fontes à graphite sphéroïdal de bonne structure, avec de hautes caractéristiques.

Production des radioéléments

En 1973, la production et la vente des radioéléments et des molécules marquées, ainsi que leurs applications, ont continué à se développer. La valeur des radioéléments vendus s'est élevée à 36 000 000 F hors taxes (dont 14 700 000 F à l'exportation), soit un accroissement de 24 % par rapport à 1972.

En France, les ventes ont cru de plus de 30 %. L'expansion sur les marchés extérieurs, par contre, a été freinée par l'évolu-

tion, en cours d'année, des taux de change du dollar et de la livre et la progression n'a été que de 6 %.

Le montant des fournitures au C.E.A. s'est élevé à 2 900 000 F. Au total, c'est donc un chiffre d'affaires de 38 900 000 F qui a été réalisé en 1973.

Dans le domaine des produits radiopharmaceutiques, le technetium 99 m et les produits dérivés sont de loin les plus généralement utilisés. On a en particulier mis au point une trousse de préparation de pyrophosphate de technetium destiné à la détection des tumeurs osseuses par scintigraphie pour laquelle le produit s'est révélé remarquable. La technique de la radioimmunologie connaît en analyse médicale un développement important en permettant le dosage simple et précis des hormones. De nouvelles trouses de dosage ont été lancées pour : l'ACTH (hormone adrencorticotropique sécrétée par l'hypophyse), la TSH (hormone hypophysaire stimulant le fonctionnement de la thyroïde). On a abordé le dosage d'antigènes spécifiques de l'apparition de cancers par l'ACE (antigène carcinoembryonnaire) pour le dépistage des cancers d'origine gastro-intestinale; avant la commercialisation du produit, une étude clinique a été lancée au niveau national et international pour en définir l'utilisation exacte.

Les besoins des biologistes et des biochimistes ont conduit à mettre au point la préparation de nouveaux composés marqués au carbone 14 et au tritium, en particulier dans le groupe des bioaminés et des catécholamines. Ces produits trouvent leur utilisation dans les recherches de neurobiologie et de cancérologie.

Dans un autre domaine, la préparation d'acide érucique marqué au carbone 14, a servi dans le cadre d'une action thématique de l'I.N.S.E.R.M. à étudier les effets pathologiques éventuels de l'huile de colza sur le myocarde.

Une partie croissante de l'activité de développement des molécules marquées porte sur la préparation de médicaments marqués (une douzaine en 1973) pour des études de métabolisme contribuant aux décisions de mise sur le marché par industrie pharmaceutique.

Cette brève énumération permet cependant de bien caractériser la situation dans laquelle se trouve à présent, la production des radioéléments. Tout en s'appuyant sur un marché déjà important d'applications connues en médecine, en biologie ou dans l'industrie, le C.E.A. développe de façon continue de nouveaux produits pour de nouvelles applications.

Formation d'une commission internationale pour le dépistage radioimmunologique du cancer

Depuis plusieurs années, se manifeste dans le monde un intérêt croissant pour l'usage de substances associées aux tumeurs (antigènes du cancer) dans le diagnostic et le pronostic immunologique du cancer. Parmi les substances les plus étudiées, particulièrement en Europe et en Amérique du Nord, se trouve l'antigène carcinoembryonnaire (A.C.E.). L'A.C.E., une glycoprotéine identifiée à l'origine par le Dr Phil Gold et son équipe à Montréal, a d'abord été considéré comme spécifique du cancer du côlon. Par la suite, d'autres groupes de chercheurs ont trouvé l'A.C.E. dans d'autres tissus cancéreux et non cancéreux ainsi que dans le sang de malades cancéreux et non cancéreux. Des études ultérieures ont montré que le nombre de tests « positifs » dépendait : 1. de l'interprétation du test, 2. de la sélection des

malades (ceux qui ont un cancer métastatique ayant une teneur plus élevée et étant plus fréquemment « positifs » que ceux atteints d'un cancer récent) et 3. du type de test utilisé.

En dépit de la non-spécificité des tests, la teneur de l'A.C.E. dans la circulation sanguine peut être utile au spécialiste pour le traitement du malade, en particulier pour estimer dans quelle mesure une résection chirurgicale est complète, et pour suivre le malade après la résection du cancer du côlon. Son usage pour le contrôle en radiothérapie, chimiothérapie et immunothérapie est actuellement à l'étude dans différents centres.

A la suite d'un symposium qui s'est tenu à Villejuif, en mars 1973 sur ce problème, un groupe de médecins et d'immunochimistes ont uni leurs efforts pour évaluer et accroître l'utilité du dosage de l'A.C.E. et des tests qui s'y rapportent. La première réunion de commission internationale a eu lieu le 17 septembre à Paris, sous l'égide du Commissariat Français à l'Énergie Atomique (Département des radioéléments) qui est responsable en France d'un programme de recherche et de développement des techniques radioimmunologiques.

A l'issue de cette première réunion, il a été établi que : 1. les études faites jusqu'à présent sur l'antigène carcinoembryonnaire ont montré que ce test pouvait donner des informations cliniques concernant le pronostic, le contrôle de la thérapie et la surveillance des malades présentant différents types de cancer, 2. l'usage et les limites de ces nouvelles méthodes doivent être soigneusement étudiées avant qu'elles soient largement utilisées dans un but de prévention.

Les participants ont l'intention de comparer les méthodes radioimmunologiques et les réactifs et s'efforceront d'entreprendre des études prospectives appropriées afin d'avoir une documentation réelle sur l'utilité des essais dans un but clinique spécifique.

Création de ERIES : Études et Réalisations d'Installations d'Extraction par Solvant

La Société Robatel S.L.P.I. et le Commissariat à l'Énergie Atomique se sont associés pour créer E.R.I.E.S., Groupement d'intérêt économique, dont l'objet est l'étude, la réalisation et la commercialisation d'installations d'extraction par solvant pour répondre aux besoins des industries chimiques, pétrolières, pharmaceutiques et nucléaires, de même que pour résoudre certains problèmes de lutte contre la pollution.

Regroupant les moyens et compétences du C.E.A. et de Robatel S.L.P.I., E.R.I.E.S. pourra effectuer toute étude d'application des techniques d'extraction par solvant aux problèmes de séparation chimique et de purification qui se posent à l'industrie. E.R.I.E.S. commercialisera les équipements développés par la Société Robatel S.L.P.I., tels que les extracteurs centrifuges multi-étages et les batteries d'extracteurs centrifuges. Il assurera la fabrication et la vente des colonnes pulsées, des dispositifs de régulation et des mélangeurs décanteurs étudiés au Commissariat à l'Énergie Atomique et tout autre matériel répondant à son objet.

C'est donc un service complet couvrant études et réalisations en matière d'extraction par solvant, qu'E.R.I.E.S. sera en mesure d'assurer auprès des différentes industries et des sociétés d'ingénierie intéressées. E.R.I.E.S., rue de Genève, B.P. 20, 69740 Genas.

Création de la Compagnie Minière d'Akouta

Le 12 juin 1974 s'est tenue à Niamey l'Assemblée constitutive de la Compagnie Minière d'Akouta (Cominak). Cominak, Société nigérienne au capital de 3 500 000 000 F CFA dont le Siège social et la Direction générale seront à Niamey, a pour objet la mise en valeur d'un gisement d'uranium découvert en 1966-1967 par le Commissariat Français à l'Énergie Atomique. Le premier Conseil d'Administration a immédiatement pris les mesures nécessaires pour que le calendrier prévu des travaux préparatoires à l'exploitation minière et à la construction d'une usine de traitement des minerais soit respecté, dans la perspective d'un démarrage industriel au plus tard en 1980. Il est rappelé que Cominak devrait, en période de régime, produire 2 000 t/an environ d'uranium contenu dans des concentrés marchands à partir de 600 000 tonnes de minerais extraits par l'exploitation souterraine très mécanisée.

La hausse des prix du pétrole et les activités de l'A.I.E.A. en 1973-1974

Les activités de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (A.I.E.A.) ont très fortement subi l'influence des prix du pétrole brut et de la croissance de la puissance nucléaire installée qui en est résultée dans de nombreux pays, comme l'indique le rapport annuel de l'A.I.E.A. pour 1973-1974. En 1973, des centrales nucléaires d'une puissance totale de près de 60 000 MW ont été commandées, c'est-à-dire que la puissance nucléaire installée dans le monde entier, qui était estimée à 315 000 MW pour 1980, pourrait être très sensiblement plus élevée, toujours d'après le rapport. L'intérêt se porte aussi de plus en plus sur l'utilisation de l'énergie nucléaire comme source de chaleur industrielle. La hausse des prix du pétrole atteint particulièrement les pays en voie de développement où les petites centrales nucléaires (d'une puissance inférieure à celle du modèle « standard » 600-1 000 MW) pourraient être désormais concurrentielles. L'A.I.E.A. sait que si l'énergie nucléo-électrique doit répondre à ces nouveaux espoirs, un grand effort doit être fait pour résoudre les problèmes posés par l'environnement et en particulier la gestion des déchets nucléaires. Il est aussi indispensable de mieux faire connaître au public la nature réelle de ces problèmes.

Au 30 juin 1974, 95 États non dotés d'armes nucléaires avaient signé le Traité de non-prolifération (T.N.P.). 50 % des États non dotés d'armes nucléaires ont conclu avec l'Agence les accords de garanties prescrits. Ce chiffre comprend presque tous les États non dotés d'armes nucléaires qui ont des activités nucléaires de quelque ampleur.

La faiblesse des ressources financières continue de ralentir le développement des programmes communs de l'A.I.E.A. et de la F.A.O. relatifs à l'application de la science et de la technologie nucléaires pour augmenter et améliorer la production de denrées alimentaires dans le monde.

Des travaux importants sont en cours, étant donné les conséquences de la hausse des coûts de l'énergie sur le prix des engrais et le rôle crucial des engrais dans l'accroissement de la production alimentaire. Un programme commun F.A.O./A.I.E.A. a pour objet d'aider les États Membres à définir le mode le plus efficace et le plus économique d'application de ces engrais.

Des couches de flotteurs peuvent arrêter les explosions

Des essais officiels ont démontré que le temps nécessaire pour qu'une atmosphère explosive se forme au-dessus d'un liquide volatil comme le méthanol se trouve considérablement accru si l'on couvre la surface du liquide de flotteurs Allplas.

Les essais ont été réalisés en France au Centre National de Prévention et de Protection. Dans le système des flotteurs Allplas, on fait flotter une couche serrée de balles en plastique, creuses et chimiquement inertes, à la surface d'un liquide.

Les essais confirment ceux auxquels on a procédé au British National Engineering Laboratory qui ont démontré qu'une simple couche de flotteurs réduit les pertes par évaporation de 89 % et les pertes de chaleur de 70 %. D'autres essais indépendants ont également fait ressortir qu'une simple couche de flotteurs réduit l'émission de vapeur et d'odeurs de 98 %. Des essais ultérieurs réalisés au British Fire Research Station (Station britannique d'essais-laboratoire du feu) ont démontré que lorsqu'il est recouvert de quatre couches de flotteurs, il est impossible d'enflammer de l'alcool à l'aide d'une flamme nue.

Les flotteurs Allplas sont réalisés avec un diamètre de 20, 45 et 150 mm. Pour les tests, on a employé des flotteurs de 45 mm de diamètre.

Les flotteurs Allplas peuvent être obtenus auprès de : Sietam S.A., 42-48, avenue du Président-Kennedy, B.P. 27, 91 Chatillon, France.

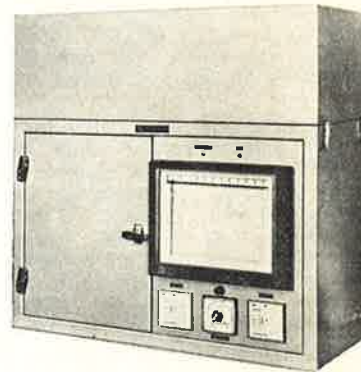
Analyseur d'oxydes d'azote dans l'air ambiant

Cet appareil utilise la détection photométrique de la radiation émise lors de la réaction chimiluminescente du monoxyde d'azote avec l'ozone. Il effectue en un cycle d'une minute la mesure de NO et celle de NO₂ après réduction catalytique à basse température. Des sorties mémorisées permettent d'effectuer automatiquement la différence entre ces deux mesures. Le tube photomultiplicateur associé à la chambre de réaction est enfermé dans une enceinte dont la température est régulée à + 5 °C

par effet Peltier; le bruit de fond et le courant d'obscurité sont ainsi limités à un niveau tel qu'un minimum détectable de 0,002 ppm peut être atteint pour une pression de fonctionnement de 120 mm de Hg.

La mesure des traces d'impuretés dans les gaz rares

Un chromatographe gazeux (dénommé Trace Gas Analyser ou analyseur de gaz ultrasensible) faisant appel à une chambre d'ionisation à basse tension comme détecteur, vient d'être mis au point par la Division Gaz Spéciaux de la Société British Oxygen Co. Ltd. (Deer Park Road, Londres SW 19)



Block Diagram of the Trace Gas Analyser

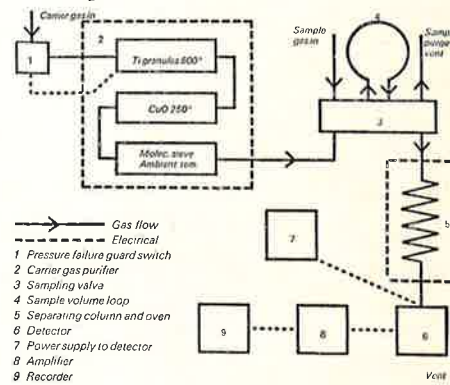
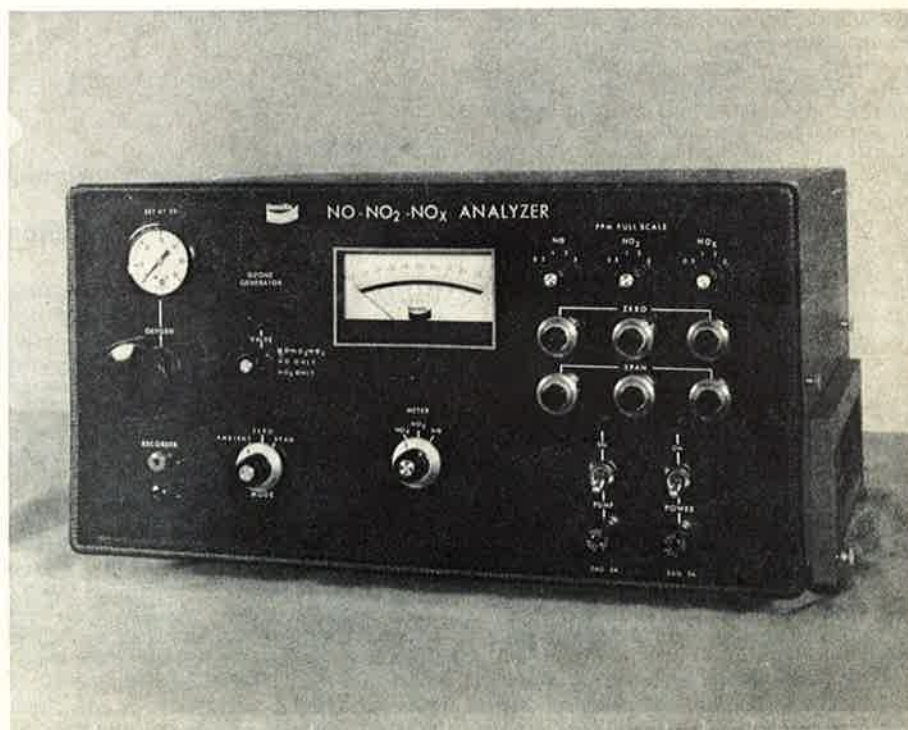


Fig 2



pour déceler dans les gaz inertes (en général de l'hélium et de l'argon) la présence d'impuretés de l'ordre de 0,5 à 100 volumes par million. Ce chromatographe peut facilement être adapté à la détermination de traces infinitésimales d'impuretés dans les gaz inertes plus lourds et dans l'azote, l'oxygène et le gaz carbonique. Il peut aussi bien être employé à l'usine qu'au laboratoire, pour surveiller périodiquement les écoulements gazeux et faire apparaître les concentrations d'impuretés sur un cadran monté sur un panneau de commande.

Pour de plus amples renseignements s'adresser à : The British Oxygen Company Limited, Special Gases, Deer Park Road, Londres SW19 3UF, Angleterre.

Une première de l'industrie française à Taiwan

Le 15 mars 1974, a été signé à Taïpeh, entre la Compagnie Centrale d'Études Industrielles, filiale de la Compagnie Lebon et la China Phosphate Industry Corporation, un contrat pour l'étude, la fourniture du matériel et la supervision du montage d'un complexe de production de 400 t/j d'acide sulfurique, de 100 t/j d'acide phosphorique et de 90 t/j de phosphate bicalcique, situé au port de Kaosiung dans le sud-ouest de l'île.

C'est la première fois qu'une société française signe un contrat portant sur une réalisation industrielle d'ensemble à Taiwan (Formose).

Le montant du contrat est d'environ 80 000 000 de F. L'un des principaux fournisseurs de C.O.C.E.I. est la Société P.E.C. Engineering qui apporte les procédés pour la production d'acide phosphorique et de phosphate bicalcique. Le montage financier a été réalisé avec l'assistance de la Société Ciave, filiale de la Banque Worms.

Le délai prévu pour la fin du montage de cette usine est de 21 mois.

La pétrochimie au Moyen-Orient : 15 milliards de dollars à investir

Devant la Société anglaise des Industries chimiques, un expert a estimé à 15 milliards de dollars les investissements que les États du Proche et du Moyen-Orient se proposent de faire pour exploiter à la source les gisements pétroliers et gaziers dont ils disposent. Cette somme tient compte des projets de raffinerie de pétrole et d'équipements pour la production d'éthylène, d'ammoniac, de polyéthylène, de P.V.C., etc. Si toutes ces installations devaient se réaliser, il pourrait en résulter dans quelques années une surproduction de produits pétrochimiques, succédant à la pénurie actuelle.

Un produit chimique pour empêcher la photocopie de documents

En vaporisant un produit chimique sur des documents et des imprimés que l'on désire garder secrets, il est désormais possible d'en empêcher toute photocopie. Il s'agit d'un liquide diffusé par aérosol et qui contient un produit fluorescent. C'est une entreprise spécialisée dans la fabrication d'appareils à photocopier qui a mis au point ce produit.

Les bactéries ne veulent travailler qu'en laboratoire !

Alors que certains pesticides commencent à manquer aux États-Unis par suite de

pénurie de matières premières, des chercheurs de l'Université de Cornell (Ithaca, N.Y.) viennent de trouver une solution au problème de la non biodégradabilité du DDT, interdit dans de nombreux pays, du fait de sa trop longue persistance.

Une cinquantaine de microorganismes, trouvés près de l'embouchure d'un fleuve, se sont avérés propres à dégrader le DDT en l'espace de deux à trois semaines : par ailleurs, un champignon, connu pour métaboliser le DDT, le dégraderait en deux produits exempts de chlore, solubles dans l'eau. Cette découverte extrêmement importante permettrait d'envisager le réemploi d'un pesticide très efficace et peu coûteux ; elle se heurte toutefois à un phénomène encore inexplicable : les bactéries ne sont efficaces qu'en laboratoire mais les essais en pleine nature sont demeurés jusqu'ici sans résultat.

L'ordinateur au service des coloristes

En combinant un ordinateur et un système optique raffiné, une entreprise suisse de colorants (Sandoz) peut désormais analyser et recomposer des mélanges de couleurs avec une exactitude proche de la perfection. Jusqu'ici, relativement empirique et fonction de la qualité de l'œil des coloristes, cette opération d'analyse des composants d'une couleur était longue et ardue. Elle sera désormais rapide et plus sûre.

Dans une première phase, des appareils optiques mesurent l'intensité et la composition des coloris à examiner, indications qui sont ensuite transmises à un ordinateur lequel dispose en mémoire de toutes les connaissances fondamentales sur les colorants et leurs combinaisons. La machine peut alors calculer très rapidement quelles couleurs, et en quelles quantités, doivent être mélangées pour restituer un coloris pareil à l'échantillon d'origine, qui apparaisse identique non seulement à la lumière du jour mais aussi à la lumière artificielle. Mis au point en Allemagne, ce système d'analyse peut fonctionner grâce aux indications techniques et scientifiques fondamentales propriété de l'entreprise suisse qui ont été réunies par les spécialistes physico-chimistes de sa division de colorants.

1 gramme de produit agrochimique par mètre carré de sol cultivé

4 860 tonnes de produits pour la protection des plantes ont été utilisées en Suisse en 1972, représentant une valeur totale de 69,5 millions de francs, soit 1,5 % de la valeur totale de la production indigène de matières premières alimentaires (6,6 milliards de francs).

Par secteur, cette dépense se répartit ainsi : 16 millions environ pour l'arboriculture, autant pour la viticulture et pour les grandes cultures, 7 pour l'horticulture et 2,7 pour les traitements du sol. 50 à 60 % des produits utilisés furent des herbicides, 25 à 30 % des fongicides, 5 à 6 % des insecticides et 10 à 15 % des produits divers.

Si l'on compare la quantité totale des produits utilisés en 1972 à la superficie cultivée, on trouve, par mètre carré, environ 5 grammes de produit « formulé », c'est-à-dire environ 1 gramme de substance active.

La dynamite va-t-elle disparaître ?

Inventée en 1866 par le chimiste suédois Alfred Nobel, la dynamite est composée

de nitroglycérine et d'une substance absorbante qui rend l'explosif stable. Ce produit demeure toujours utilisé dans le monde entier dans le génie civil en raison de sa puissance, mais il ne représente plus aujourd'hui que 10 % du marché mondial des 113 000 tonnes d'explosifs « consommés » par an.

Si son prix de fabrication est nettement plus élevé que celui de ses concurrents, ce sont surtout des raisons de sécurité dans la fabrication et l'emploi de la dynamite qui ont conduit le plus grand producteur du monde (Du Pont de Nemours) à annoncer qu'il renonçait à cette fabrication pour lui préférer un explosif moins délicat.

Le déclin de la dynamite s'est amorcé dans les années 1950, à la suite d'une découverte dramatiquement fortuite : des navires chargés de produits ammo-nitrés explosèrent dans les ports de Brest et de Texas-City.

L'enquête sur les origines de ces accidents révéla que le nitrate d'ammonium, en présence de mazout et en milieu humide, constituait un explosif très efficace : les nitrates-fuels, aujourd'hui très utilisés.

De nombreuses recherches chimiques permirent la mise au point d'autres explosifs, relativement peu sensibles aux chocs et plus facilement amorçables. Ils contribuèrent à détrôner la dynamite, dont les spécialistes pensent que, malgré ses qualités de puissance, elle vit probablement ses dernières années d'existence.

Le rôle du journalisme scientifique dans la société moderne

Le rôle du journalisme scientifique dans la société moderne : tel est le thème d'un séminaire qui a réuni à Salzbourg, du 24 au 26 avril, à l'initiative de l'Union européenne des associations de journalistes scientifiques, des journalistes scientifiques venant de neuf pays européens (Allemagne fédérale, Autriche, Belgique, Espagne, France, Grande-Bretagne, Italie, Pays-Bas, Suisse).

A l'issue de cette rencontre, une déclaration a été adoptée dont nous donnons ici quelques extraits :

1. La science et la technologie influencent de plus en plus profondément les conditions de vie et de développement de la société. Et cependant, le fossé s'accroît entre la science et le public car la recherche devient de plus en plus hermétique pour l'homme de la rue, qui perçoit mal ce qu'elle peut lui apporter ; hermétique pour l'homme politique, qui cependant doit décider des options en matière de politique scientifique ; hermétique aussi pour l'homme de science souvent confiné dans son extrême spécialisation.

2. Aujourd'hui, vulgariser la science n'est pas suffisant : la dimension et le coût de l'entreprise scientifique et l'exploitation bonne ou mauvaise de ses résultats font du journaliste scientifique un observateur, un interprète et un critique du développement scientifique. Dans notre monde, le journaliste scientifique doit être aussi l'interlocuteur du savant et de l'homme politique.

3. Sur la base de ces considérations, les journalistes réunis à Salzbourg demandent au public, aux gouvernements et aux organisations politiques, aux savants, aux éditeurs de presse et aux responsables de télévision et de radio, que soient prises des mesures concrètes pour l'amélioration de l'information dans les « mass-media » : l'accès aux sources d'information doit être assuré dans les ministères, les administrations, les instituts de recherche, les universités, les industries ;

la connaissance approfondie des décisions politiques et de leurs développements ne

peut être obtenue que si les hommes politiques assurent démocratiquement l'information nécessaire;

la recherche scientifique ne doit plus être menée dans une tour d'ivoire, et les savants doivent s'ouvrir à l'information vers le grand public;

le journaliste scientifique doit avoir la possibilité de bénéficier d'une formation permanente;

les associations de journalistes scientifiques assurent aussi cette formation permanente des journalistes, elles doivent de ce fait être aidées largement dans ces activités; il est nécessaire de développer la place de l'information scientifique dans les mass-media.

L'Union européenne des associations de journalistes scientifiques, qui groupe 900 membres, tout en reconnaissant les efforts déjà entrepris, veillera à ce que des mesures concrètes soient prises par toutes les parties intéressées pour satisfaire les demandes exprimées dans cette déclaration.

Nouvelles des Communautés européennes

Cuisson par rayonnements H.F.

La nouvelle méthode de cuisson des aliments par rayonnements à haute fréquence (notamment dans les fours à micro-ondes) est susceptible de provoquer des effets nocifs sur l'organisme humain, bien qu'un certain nombre de ces effets soient encore discutés sur le plan scientifique.

S'inspirant de l'expérience acquise en matière de protection contre les rayonnements ionisants, les services de la Commission européenne sont en train de mettre au point, en collaboration avec un groupe d'experts, un projet de recommandation visant la protection des consommateurs contre les risques liés à l'utilisation des micro-ondes. Cette recommandation, qui devrait être adressée prochainement par la Commission européenne aux États membres, facilitera l'harmonisation des législations dans un domaine dans lequel la situation, sur le plan réglementaire, est loin d'être satisfaisante et comparable dans les différents pays de la Communauté. (Rappelons que, par ailleurs, le Conseil de ministres de la Communauté a adopté l'année dernière une directive qui prévoit l'établissement de normes de sécurité pour certains appareils électriques, dont les fours à micro-ondes; ces normes sont relatives, entre autres, à la radiation émise).

Comité scientifique de l'alimentation

Au cours de sa séance inaugurale, le 21 juin 1974, le Comité scientifique de l'alimentation humaine institué par la Commission européenne a élu à sa présidence M. le Professeur Truhaut, membre de l'Académie nationale de médecine. Au cours de cette réunion, deux demandes d'avis ont été présentées au Comité par les services de la Commission européenne : la première sur le taux maximum admissible de mercure dans l'alimentation et notamment dans les produits de la pêche, la seconde sur les effets de la consommation d'huile de colza sur l'organisme humain.

Poussières d'amiante

L'inhalation de poussières d'amiante que l'on peut trouver dans l'environnement, notamment en raison de l'utilisation de l'amiante dans les garnitures de freins des automobiles, présente des risques non négligeables pour la santé humaine. En raison de l'importance de ce problème, la Commission européenne a commencé dans le courant de l'année 1973 une étude portant sur les niveaux mesurés de cette substance dans l'air et dans l'eau et sur leurs implications sanitaires éventuelles. La Commission se propose par ailleurs de faire entreprendre des recherches sur les effets de l'amiante sur la santé humaine.

Désulfuration des combustibles

Dans une résolution qu'il vient d'adopter, le Parlement européen invite la Commission européenne à proposer des mesures visant la désulfuration de tous les combustibles (ou de leurs gaz résiduels) destinés tant aux producteurs qu'aux consommateurs. Le Parlement souhaite également que la Commission présente des propositions de directive astreignant les États membres à n'autoriser la construction de nouvelles centrales électriques et de raffineries de pétrole que si elles remplissent les conditions d'une désulfuration efficace et suffisante des combustibles. Rappelons que la Commission européenne a déjà proposé au Conseil de ministres d'adopter une directive visant la réduction de la teneur en soufre dans le gas-oil.

Les conservations des produits alimentaires par les techniques d'irradiation

Les dégâts occasionnés aux produits alimentaires pendant leur stockage, leur transport ou, de façon plus générale, pendant la période de leur commercialisation, sont essentiellement provoqués par le développement de microbes, bactéries, moisissures, levures, etc. L'irradiation des produits alimentaires permet, notamment, soit d'éliminer cette flore bactérienne, soit d'empêcher sa multiplication. Pour certains produits et dans certains cas particuliers de commercialisation (produits très périssables supportant difficilement le transport par exemple), il semble que les techniques d'irradiation constituent la méthode la plus indiquée pour fournir aux consommateurs un produit de qualité. Actuellement, les pouvoirs publics surveillent très étroitement la consommation des produits irradiés; mais, depuis ces dernières années, un nombre de plus en plus grand de pays autorisent la consommation de ces produits, en fonction des progrès accomplis par les nombreuses recherches effectuées sur les méthodes d'irradiation, leur efficacité et leur innocuité.

La commercialisation des denrées alimentaires irradiées doit faire l'objet d'une information suffisante des consommateurs et tenir compte des exigences de la protection sanitaire. C'est pourquoi la Commission européenne prépare actuellement un rapport sur les résultats d'un colloque international sur l'identification des denrées alimentaires irradiées qu'elle a organisé l'année dernière à Karlsruhe. Ce colloque a permis de faire le bilan des recherches

effectuées depuis 1967 dans la Communauté européenne sur l'identification de denrées alimentaires irradiées, recherches qui ont déjà abouti, pour certains produits, à des méthodes pratiques permettant cette identification. Par ailleurs, le Conseil de ministres de la Communauté doit approuver, avant le 1^{er} janvier 1977, une proposition de directive qui lui a été présentée par la Commission européenne sur l'irradiation des denrées alimentaires.

L'homme et les pesticides

Plus de 200 participants venant de 18 pays et de 8 organisations internationales ont pris part au Colloque européen sur les problèmes posés par la contamination de l'homme et de son milieu par les pesticides et les composés organohalogénés persistants, organisé à Luxembourg du 14 au 16 mai par la Commission européenne. Les participants ont notamment mis l'accent sur les troubles provoqués par les pesticides sur l'équilibre biologique et sur la nécessité d'une détermination scientifique des normes sanitaires et écologiques pour limiter et contrôler les effets nocifs de ces substances.

Dosage de l'oxygène moléculaire

Afin d'améliorer les méthodes de mesure de l'oxygène actuellement pratiquées dans l'industrie, la médecine, les laboratoires de recherche, et dans le cadre de la protection de l'environnement, un symposium sur « la mesure de l'oxygène moléculaire », organisé par le Conseil danois de la recherche scientifique et le bureau Eurisotop de la Commission européenne, se tiendra à Odense, au Danemark, les 26 et 27 septembre 1974. Pour de plus amples renseignements, s'adresser à M. Degn, Institut de biochimie, Université d'Odense, Niels Bohrs Alle, DK-5000 Odense.

Éducation

Des progrès importants ont été réalisés pour la mise en œuvre d'une politique européenne de l'éducation, lors de la réunion des ministres de l'éducation de la Communauté le 6 juin dernier. Le Conseil de ministres s'est montré favorable aux propositions qui lui ont été faites par la Commission européenne pour la reconnaissance mutuelle des diplômes : il a exprimé le souhait que cette reconnaissance soit envisagée de manière souple, ce qui permettrait une progression plus rapide dans la voie de l'établissement d'un système européen de reconnaissance des diplômes. Le Conseil estime que pour réaliser cet objectif, des comités consultatifs où seraient notamment représentés les milieux enseignants devraient être créés, et que des listes de diplômes reconnus équivalents en tant que tels devraient être établies. Les ministres européens de l'éducation ont, d'autre part, été d'accord pour établir entre eux une coopération étroite dans le domaine de l'éducation, et notamment dans un certain nombre de domaines prioritaires (éducation des enfants des travailleurs migrants, documentation et statistiques en matière d'éducation, mobilité des enseignants, étudiants et chercheurs, enseignement des langues, ...).

Organiciens russes au dix-neuvième siècle

Zinine (1812-1880)

Nikolaï Nikolaïevitch Zinine naît à Shusha, dans le Caucase, le 13 août 1812 (*). Orphelin de père et de mère quelques jours après sa naissance, il est élevé par une tante, qui disparaît bientôt, puis par un oncle qui meurt avant d'avoir pu faire entrer son neveu à l'École d'ingénieurs de Pétersbourg. Le jeune Nicolas est cependant trop doué pour ne pas accéder à l'enseignement supérieur. Il est admis en 1830 à l'Université de Kazan, la vieille capitale du Tataristan, où il s'oriente d'abord vers les mathématiques sous l'influence de Lobachevski, un fondateur de la géométrie non euclidienne. Mais son goût pour le laboratoire l'entraîne vite vers la chimie, branche particulièrement délaissée en Russie malgré les anciennes tentatives de Lomonosov pour la promouvoir. Zinine est bientôt en mesure de visiter les principaux centres scientifiques d'Europe, et notamment de rencontrer Liebig à Giessen, Gerhardt à Paris. De là viendront, d'une part son attrait expérimental pour la série benzénique, d'autre part son adhésion à la nouvelle notation atomique qu'il s'empressera de développer auprès de ses élèves. Revenant de son périple en 1840, le voyageur soutient à Pétersbourg une thèse résumant ses recherches auprès de Liebig sous le titre « Produits benzoïques et nouveaux dérivés dans la série du benzoyle ».

De retour à Kazan en 1841, à la trentaine, c'est donc vers la chimie organique que Zinine oriente définitivement ses recherches, bien qu'il se trouve alors occuper la chaire du minéraliste Klaus, bien connu par ses travaux sur les composés du platine et sa découverte du ruthénium. Le voici qui étudie surtout l'action réductrice du sulfure d'ammonium sur de nombreux produits nitrés, et pour commencer sur le nitrobenzène. Il obtient ainsi pour la première fois l'aniline artificielle (**). Quelque quarante ans plus tard, Hofmann écrira : « Si Zinine n'avait rien fait d'autre que de convertir le nitrobenzène en aniline, son nom devrait tout autant s'inscrire en lettres d'or dans l'histoire de la chimie. » Zinine ne va pas moins étendre sa découverte à de nombreux produits nitrés. Il prépare notamment

(*) D'après l'ancien calendrier.

(**) Zinine n'a pas reconnu formellement l'aniline dans les produits de réduction. C'est le chimiste allemand Fritsche qui annonce le fait en note additive au mémoire publié dans les *Annalen*.

par cette voie la *m*-phénylènediamine et l'aminobenzoïne. De là il passera à l'étude de quelques dérivés azo ou azoxy, puis à la série du naphthalène. Travaux patients et méritoires à l'époque où il les entreprenait.

En 1847, le Collège impérial de Médecine de Pétersbourg réserve au chimiste désormais célèbre la chaire de chimie qui vient d'y être créée. C'est dans ce poste que le nouveau titulaire donnera désormais toute sa mesure comme chef d'École. Ses premiers disciples seront Boutlerov, puis Borodine (*). Privé de moyens suffisants, mais embrasé d'une vocation irrésistible, Zinine ne se donnera pas moins avec frénésie à ses recherches.

Zinine n'a pas été seulement un chercheur habile et tenace, mais aussi un pionnier, le premier des organiciens russes. Il meurt à 68 ans, le 6 février 1880.

(*) Cf. *Pages sur Borodine. Du Laboratoire au Prince Igor* (Fanlac éd., Périgueux, 1971).

Boutlerov (1828-1886)

Fils d'officier, Alexandre Michailovich Boutlerov naît à Chistopol le 25 août 1828. Lui aussi entreprend ses études supérieures à l'Université de Kazan où il devient l'assistant de Klaus, puis de Zinine. Sa vocation organicienne s'affirme vite. Trois ans après avoir soutenu son doctorat à Moscou en 1854 — à vingt-six ans — il entreprend en Europe un voyage qui le conduit successivement à Berlin auprès de Mitscherlich, à Heidelberg auprès de Kekulé, à Paris auprès de Wurtz (*), à Londres auprès de Hofmann et de Williamson, à Munich auprès de Pettenkoffer. Comme Zinine, il est alors l'adepte des théories de Gerhardt, mais il porte un intérêt particulier aux problèmes de constitution, seulement abordés jusque là — en 1857 — par Couper et par Kekulé.

Lorsqu'il entreprend en 1861 — à trente-trois ans — son deuxième voyage en Europe, Boutlerov est déjà en mesure de présenter une communication originale où le mot de « structure » est pour la première fois prononcé. Écoutons-le.

« Je suis loin de penser que je présente ici une nouvelle théorie... Je dirai même que les vues de Couper reposaient sur un raisonnement analogue qui, toutefois, ne s'exprimait pas encore avec toute la profondeur et la clarté souhaitables...

Comme Gerhardt, je conteste qu'il soit actuellement possible de déterminer les places occupées par les atomes dans la molécule, et il me paraît très naturel que la chimie, qui n'a affaire aux composés que dans leurs transformations, ne soit pas en état de former un jugement sur la structure mécanique aussi longtemps que des recherches physiques ne seront pas venues à son aide. Mais, d'autre part, Laurent a montré qu'un pareil jugement n'était quand même pas hors de notre portée, et nul n'osera affirmer qu'il nous restera toujours inaccessible.

Nous ignorons, certes, quel rapport existe entre l'interaction chimique qu'exercent entre eux les atomes à l'intérieur de la molécule, et leurs positions réciproques. Nous ne savons même pas si, dans une molécule complexe, deux atomes chimiquement combinés sont ou ne sont pas contigus... Partons cependant de l'hypothèse que chaque atome chimique ne dispose que d'une quantité d'affinité déterminée et limitée, et

(*) Lors de ce voyage, Boutlerov deviendra l'un des premiers membres de la Société chimique de Paris, qui vient d'être fondée (1857).

désignons du nom de « structure » ce rapport chimique ou système de liaison réciproque des atomes. On peut alors dire que la nature chimique d'une molécule complexe est déterminée par la sorte et la quantité des constituants élémentaires, et par sa structure. »

Boutlerov remplace donc la notion confuse d'arrangement des atomes par celle de structure. Il souligne que les représentations proposées jusque là n'étaient rien de plus que des formules de réaction, et non pas des formules de constitution où se préciserait la position réelle des atomes.

Dans les années consécutives à sa communication, Boutlerov entreprend des travaux qui tentent d'approcher ses vues théoriques. Il convient surtout de citer parmi les résultats obtenus la brillante découverte du *t*-butanol en 1863. Le nom de Boutlerov s'attache encore à la première idée de « tautomérie », à l'occasion d'une réaction oxydante qui fournissait deux produits penténiques ne différant que par la migration d'une double liaison. La connaissance du phénomène de tautomérie est généralement attribuée à Conrad Laar (1885), mais il convient de souligner ici l'antériorité de Boutlerov.

Après avoir été l'objet de longues et pénibles polémiques, comme de revendications souvent ridicules, l'œuvre de Boutlerov eut en Russie même son heure d'apothéose. Certains s'en emparèrent par idéologie, voici quelque vingt ans, pour opposer la conception boutlerovienne de structure à celle de la résonance, « philosophie traditionnelle de la bourgeoisie américaine » (*sic*). Conclusion certes inattendue, et que nous saurions difficilement faire nôtre ! Boutlerov n'en occupe pas moins une place de haut rang dans l'histoire de la structure chimique, et ce n'est que justice de le nommer à ce titre.

L'éminent chimiste meurt à Biarritz en 1886, à cinquante-huit ans.

Markonikov (1838-1904)

Fils d'un ancien officier des services impériaux, devenu ensuite un noble campagnard,

Vladimir Vasilievich Markonikov naît le 10 décembre 1838 aux environs de Nijni-Novgorod. Bien que tardives, ses études scolaires s'achèvent sur d'enviables succès qui justifient son inscription, à dix-huit ans, à la Faculté des sciences de l'Université de Kazan, où il va débiter dans le métier d'organicien sous la houlette de Boutlerov. La chimie carbonée vit alors, on le sait, l'un des épisodes les plus passionnants de son histoire. Les nouvelles théories de Gerhardt, de Couper et de Kekulé ont bouleversé les notions classiques. Ces théories sont précisément celles que Boutlerov enseigne d'emblée à ses élèves.

Suivant l'exemple de ses anciens, Markonikov entreprend en 1865-1866 son propre périple européen. Il se rend d'abord à Heidelberg où il assiste aux conférences privées d'Erlenmeyer, de Kopp et de Kirchoff. Il se rend ensuite à Berlin, auprès de Baeyer, puis à Leipzig, auprès de Kolbe. De retour à Kazan en 1867, le voici bientôt nanti de sa thèse et, en 1870, succédant déjà à Boutlerov, lui-même appelé à Pétersbourg. Après un sérieux différend qui l'oppose au « curateur », il choisit de partir pour l'Université d'Odessa, où il reste deux ans, puis pour Moscou où on lui confie, en 1873, la direction de l'Institut de chimie. Pour peu de temps, à la vérité. Les réformes et la surveillance autoritaires qui ont brutalement surgi en 1881 dans les universités russes ne peuvent guère convenir à un homme

indépendant, qui ne s'incline donc pas. Ses ruades fréquentes et graves seront finalement sanctionnées par une mise à la retraite d'office, pour insubordination. Au lendemain d'un émouvant jubilé scientifique célébré par de nombreux élèves ou amis et marqué de témoignages d'estime venus de plusieurs pays, d'Amérique notamment, la mort surprend soudain Markonikov, le 11 février 1904, à 66 ans. Comment ne pas le souligner ici, un trait marquant de l'œuvre laissée par le brillant élève de Boutlerov a été d'entrevoir, comme conséquence de la théorie structurale, que l'isomérisation de position était solidaire d'une action exercée par l'un ou l'autre des atomes préexistant dans

la molécule, autrement dit de l'influence « orientante » de ces atomes. C'est ce que l'on appelle, aujourd'hui encore, la « règle de Markonikov », sans cesse vérifiée par l'expérience depuis qu'elle fut formulée. Sur le plan préparatif, Markonikov n'avait pas moins fait preuve d'une exceptionnelle maîtrise dans le fractionnement des huiles de naphte. Ses travaux dans ce domaine avaient même pris une ampleur inattendue le conduisant, notamment, à la découverte des « naphènes » et à une synthèse originale de ces hydrocarbures.

Chemicus

Conférences de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette

Mardi 15 octobre 1974 à 16 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. le Docteur Neuss (Research Advisor, The Lilly Research Laboratories, Indianapolis, U.S.A.) :

Microbiological conversion of Vinca alkaloids.
Jeudi 24 octobre 1974, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. le Professeur R. U. Lemieux (Dep. of Chemistry, The University of Alberta, Edmonton, Canada) :
Synthèses et propriétés conformationnelles d'un antigène avec spécificité pour le groupe sanguin humain Le^a.

Colloque sur la R.M.N. de haute résolution

La Société Bruker Spectrospin S.A. organise, du 14 au 19 octobre 1974, un colloque portant sur la Résonance Magnétique Nucléaire de haute résolution.

A l'occasion de ce colloque, il sera édité un résumé complet des conférences plénières et communications présentées.

Toute personne intéressée par ce document de travail peut l'obtenir gratuitement en écrivant à Bruker Spectrospin S.A., 34, rue de l'Industrie, 67160 Wissembourg.

Communiqué de l'A.F.D.A.C.

Documentation automatique en chimie-A.F.D.A.C.

La documentation connaît une mutation avec l'apparition des techniques de recherche en conversationnel. Dans un avenir assez proche, les chercheurs eux-mêmes auront à les utiliser.

A cet effet, l'A.F.D.A.C. (Association Française de Documentation Automatique en Chimie) organise pour ses adhérents une session de formation à la documentation automatique et en particulier aux *Chemical Abstracts*, destinée aux documentalistes et aux chercheurs, les 21 et 22 octobre 1974, à l'Union des Industries Chimiques (U.I.C.), 64, avenue Marceau, 75008 Paris.

Quelques places peuvent être réservées aux représentants de laboratoires ou d'entreprises désireux de s'informer sur les possibilités de la documentation automatique.

Le programme comprend l'analyse détaillée du fonds C.A.S.; la recherche rétrospective en conversationnel; démonstration sur terminal; la diffusion sélective: exemples de profils; les codes structuraux fragmentaires et topologiques: perspectives.

Pour les personnes ayant déjà une bonne connaissance des techniques documentaires, des journées de spécialisation auront lieu le 23 octobre 1974 à l'U.I.C. sur la rédaction des profils documentaires et le 28 octobre (ou le 25 novembre 1974) à l'A.F.D.A.C., sur la recherche rétrospective en conversationnel (système S.D.C./O.R.B.I.T.). Pour tous renseignements, prière de s'adresser à: A.F.D.A.C., 88, avenue Kléber, 75116 Paris. Tél.: 553-65-19+.

Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les réunions ont lieu dans la salle de conférences (rez-de-chaussée) du Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, Paris 5^e.
Mardi 12 novembre 1974, M. Nguyen Trong Anh :

Rôle du contrôle frontalier dans l'induction asymétrique.

Mardi 26 novembre 1974, Mlle A. M. Touzin :
Synthèses de tétracyclines. Résultats récents.

La pollution des eaux par le mercure

L'Association Nationale pour la Protection des Eaux organise le jeudi 21 novembre 1974, à 9 h 30, à l'Institut Océanographique de Paris, 195, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, une journée d'étude sur ce thème.

Séminaires de chimie de l'état solide 1974-1975

Couches minces, émaux et vernis

Première journée d'études vendredi 13 décembre 1974, à 9 heures, dans la salle des conférences du C.N.R.S., 15 quai Anatole-France, Paris, 7^e (accès libre).
9 heures, J. J. Brissot et R. Martres (Laboratoires d'électronique et de physique appliquée, Limeil-Brévannes) :

Films minces de polymères organiques pour la détection d'images infrarouge.
10 heures, A. Laugier (Laboratoire de physique de la matière, I.N.S.A., Lyon) :

Équilibre des phases dans les systèmes multicomposants semiconducteurs. Application à l'épitaxie en phase liquide des composés ternaires et quaternaires.
11 heures, Pause.

11 h 30, J. M. Desvignes et H. Le Gall (Équipe de magnétisme et d'optique des solides, C.N.R.S., Meudon) :

Épitaxie en phase liquide et caractérisation de couches minces magnétiques.

14 h 30, J. Cornet (Laboratoires d'électro-
nique et de physique appliquée, Limeil-
Brévannes) :

*Préparation, caractérisation et propriétés
de couches minces Ge_mFe_{1-m} pour stockage
optique de l'information.*

15 h 30, Pause.

16 heures, J. J. Hantzpergue et J. C. Remy
(Laboratoire de physicochimie minérale et
de thermodynamique, Université d'Angers) :
*Caractérisation des films diélectriques amor-
phes obtenus par pulvérisation cathodique
réactive des métaux du groupe IV principal
en atmosphère d'azote.*

17 heures, J. Salardenne, Y. Danto et
S. Barrière (Laboratoire de recherches en
électrotechnique et physique du solide,
Université de Bordeaux I) :

*Caractérisation physique et conduction élec-
trique de couches minces isolantes.*

Semaine d'étude de chimie organique

La 12^e Semaine d'Étude de Chimie Orga-
nique (S.E.C.O. XII) aura lieu du 7 au
12 avril 1975 au Château du Mas à Saint-
Yrieix-la-Perche (Haute-Vienne).

Les S.E.C.O. sont destinées aux jeunes
chercheurs, chargés ou attachés de recher-
ches, maîtres-assistants ou assistants, cher-
cheurs de même niveau du secteur public
ou du secteur privé.

Elles leur permettent d'échanger, dans une
atmosphère détendue, leurs idées et celles
de leur groupe de travail, sur divers problèmes
d'actualité, ainsi que de nouer des relations
fécondes entre chercheurs de laboratoires
différents, universitaires ou industriels.

Le nombre des participants est limité à une
quarantaine, non compris les conférenciers,
les invités et les membres du Comité d'orga-
nisation. Le choix des candidats doit per-
mettre la représentation de toutes les
branches de la chimie organique et de tous
les Centres de recherche ou Universités.

Pour faciliter cette répartition et la connais-
sance de chacun, il est demandé de joindre
aux demandes de participation un bref aperçu
des activités et centres d'intérêts 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} décembre 1974 à
M. Guy Casteignau, Laboratoire de chimie
générale et analytique, U.E.R. des Sciences,
123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges.
Les candidats seront informés, courant
décembre de la décision du Comité d'orga-
nisation.

Conférence E.U.C.H.E.M. de stéréochimie

La 10^e Conférence européenne de stéréo-
chimie aura lieu au Bürgenstock, près de
Lucerne (Suisse) du 27 avril au 3 mai 1975.
Le nombre de participants à cette réunion
est limité. Les demandes d'inscription doivent
être adressées avant le 15 janvier 1975
au Président : Professeur J. Dale, Department
of Chemistry, University of Oslo, Blindern,
Oslo, Norvège.

Huitième symposium international sur la chromatographie et l'électrophorèse

La « Società Italiana di Scienze Farma-
ceutiche », la Société Belge des Sciences
Pharmaceutiques en collaboration avec la

Société Belge de Chimie Clinique organisent
les 28, 29 et 30 mai 1975 le 8^e Symposium
sur la chromatographie et l'électrophorèse.
Ce Symposium sera axé sur trois sujets
principaux : analyses séquentielles des poly-
mères naturels; métabolites des médi-
caments; détecteurs spécifiques.

Les communications en dehors de ces
trois thèmes seront acceptées en nombre
limité. Les inscriptions sont reçues jusqu'au
1^{er} avril 1975. Les participants désirant
faire une communication sont priés de
s'inscrire avant le 1^{er} janvier 1975.

Les langues officielles du Symposium sont
le français, le néerlandais, l'anglais et
l'allemand.

Une exposition scientifique aura lieu pen-
dant les trois journées.

Tous les renseignements s'obtiennent au
Secrétariat de la Société Belge des Sciences
Pharmaceutiques, 11, rue Archimède, 1040
Bruxelles.

Symposium international sur la chimie hétérocyclique minérale

Le 1^{er} Symposium international sur la
chimie hétérocyclique minérale (ou inorga-
nique) aura lieu, sous le patronage de la
Faculté des Sciences de Besançon
(25 Doubs), aux Salines Royales d'Arc-
et-Senans, près de Besançon, du 16 au
19 juin 1975.

Plusieurs conférences, par des spécialistes
de renommée internationale, sont prévues.
Les communications, groupées par thèmes,
dureront une vingtaine de minutes chacune.
Nous demandons aux personnes désirant
participer à cette réunion de bien vouloir
se mettre en rapport, dans les meilleurs
délais, avec :

M. H. Garcia-Fernandez, C.N.R.S. Bât. F,
1, place Aristide-Briand, 92190 Bellevue
ou M. G. Robert, Faculté des Sciences,
Laboratoire d'électrochimie, 25030 Besançon
Cedex.

Conférence internationale de thermodynamique chimique

Cette Conférence se tiendra à Montpellier
du 26 au 30 août 1975.

Les thèmes discutés seront les suivants :

1. Thermochimie.
 2. Thermophysique (spécialement capacité
thermique).
 3. Thermodynamique aux hautes tempé-
ratures.
 4. Thermodynamique à hautes pressions.
 5. Thermodynamique des systèmes d'intérêt
biochimique.
 6. Thermodynamique des mélanges fluides.
 7. Thermodynamique des surfaces.
 8. Problèmes de thermodynamique liés à la
production, à l'accumulation et à la conver-
sion de l'énergie.
 9. Développements significatifs (nouveaux)
des techniques expérimentales et de l'appa-
reillage en thermodynamique chimique.
 10. Enseignement de la thermodynamique
chimique.
- Pour tous renseignements complémentaires
s'adresser à M. Marc Laffitte, Secrétariat
de la 4^e Conférence internationale de
thermodynamique chimique, 26, rue du
141^e R.I.A., 13003 Marseille (France).

II^e Symposium européen sur la combustion

Organisé par les Sections européennes du
Combustion Institute, ce Symposium se
tiendra du 1^{er} au 5 septembre 1975, à
l'Université d'Orléans-la-Source. Le pro-
gramme, axé sur la combustion dans ses
aspects cinétiques fondamentaux et indus-
triels, propose les thèmes suivants : éco-
nomie de l'énergie, hydrogène, cinétique

chimique dans les flammes, régimes de
combustion, déflagrations, détonations,
recherches en matière d'incendie, nuisances
et pollution. Les personnes désirant proposer
une communication sont priées d'envoyer
leur proposition avant le 31 décembre 1974
(maximum 2 000 mots). Les manuscrits
devront être envoyés à l'adresse suivante :
M. R. Delbourgo, Secrétaire Général de la
Section française, Directeur du C.R.C.C.H.T.-
C.N.R.S., 45045 Orléans Cedex.
Pour tous renseignements : Secrétariat du
Symposium, même adresse.

Groupe d'Étude de Chimie Organique (G.E.C.O.)

La quinzième réunion du G.E.C.O. s'est
tenue du 3 au 9 septembre 1974 au château
de Locguénolé (Morbihan).

Une soixantaine de personnes, dont une
dizaine d'étrangers y ont participé. Le pro-
gramme comportait 10 conférences :

B. Bogdanovic : *Les synthèses asymétriques
avec l'aide des catalyseurs homogènes de
nickel.*

B. Castro : *Activation sélective des alcools
primaires et secondaires par l'intermédiaire
des sels d'alcoxytrisdiméthylaminophospho-
nium.*

P. Crabbe : *Progrès récents dans la synthèse
de nouvelles prostaglandines.*

P. Deslongchamps : *L'importance de la
conformation de l'intermédiaire tétraédrique
dans l'hydrolyse des esters et des amides.*

J. C. Jacquesy : *Nouvelles réactions spéci-
fiques en milieux hyperacides.*

M. Karplus : *Structure and function of
hemoglobin.*

A. Lattes : *Composés organomercuriques
et leur application à la synthèse d'amines
et d'hétérocycles.*

L. Stehelin : *Un essai de prospective :
présentation du rapport sur les frontières
de la chimie moléculaire.*

J. M. Surzur : *Réactivité des radicaux
aminés : réaction de polycyclisation.*

H. E. Zimmerman : *Mechanistic and explo-
ratory organic photochemistry.*

Le Comité d'organisation de G.E.C.O. XVI
qui aura lieu en septembre 1975 est composé
de MM. P. Courtot, A. Gaudemer, J. C. Jac-
quesy et J. Reisse. Les candidatures sont
à envoyer à :

M. P. Courtot, Université de Bretagne
Occidentale, Département de chimie, 6, ave-
nue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex avant
le 31 décembre 1974.

V^e Colloque international sur la dynamique des gaz, des explosions et des systèmes réactifs

Le V^e Colloque international sur la dyna-
mique des gaz des explosions et des systèmes
réactifs, organisé sous les auspices de
l'Académie Internationale d'Astronautique,
se tiendra à l'Institut Universitaire de Techno-
logie de l'Université d'Orléans, à Bourges
du 8 au 10 (ou 11) septembre 1975.
Une attention toute particulière sera portée
d'une part à l'action du rayonnement sur la
dynamique des gaz et d'autre part aux effets
des combustions sur l'environnement. En
conséquence, outre les communications
concernant les explosions, les détonations
et les ondes de choc en milieux réactifs,
celles concernant l'interaction du rayonne-
ment et de la dynamique des fluides, et
le rôle de cette dernière dans la formation,
l'émission et la dispersion des polluants
dans les moteurs et propulseurs seront
particulièrement sollicitées.

Les informations concernant le Colloque
pourront être obtenues soit auprès du
Secrétariat de l'Académie Internationale
d'Astronautique (Mlle Helen van Gelder),
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, soit

auprès du Secrétariat du Colloque (Professeur J. Brossard), Institut Universitaire de Technologie, 61, avenue de-Lattre-de-Tassigny, 18014 Bourges, France, ou bien en s'adressant aux membres du Comité chargé du Programme.

On notera que les dates du Colloque ont été choisies de manière à permettre aux participants de prendre part au II^e Symposium Européen sur la Combustion qui se tiendra à l'Université d'Orléans du 1^{er} au 5 septembre 1975.

VI^e Congrès international de la catalyse

Ce Congrès, organisé sous l'égide de l'I.U.P.A.C. et de « The Chemical Society », se tiendra du 12 au 16 juillet 1976 à l'Imperial College de Londres.

Les propositions de communications doivent être envoyées au Comité d'organisation avant le 1^{er} mai 1975.

Pour toute correspondance écrire à : Sixth International Congress on Catalysis. Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London, England W1V 0BN.

Stages de formation continue

Stages organisés par l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Au cours de l'année 1975, les thèmes suivants seront abordés :

L'agitation. Le mélangeage : 29-30 avril 1975.

Les biocides organo-phosphorés : 14-15 mai 1975.

Les phénomènes tensio-actifs. Le lavage : 11-12-13 juin 1975.

Le dimensionnement et le contrôle des stations d'épuration industrielles et urbaines : 17-18-19 septembre 1975.

Analyses et procédés de traitements des eaux potables et usées : 14-15-16-17-18 avril 1975.

Initiation aux méthodes électrochimiques : 9-10-11-12-13 juin 1975.

Initiation aux méthodes chromatographiques : 11-12-13 juin 1975.

Initiation aux spectroscopies atomique et de flamme : 12-13 juin 1975.

Bactériologie générale et applications : 22-23-24-25-26 septembre 1975.

Technologie chimique : 17-18-19-20-21 novembre 1975.

Introduction à la chimie organique : 3-4-5-6-7 février 1975.

Chimie analytique. Aperçu sur l'ensemble des méthodes classiques : 3-4-5-6-7 mars 1975.

Conditions d'emploi des produits chimiques : 6-7-8-9-10 octobre 1975.

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.

Stages organisés à l'Université de Bordeaux I dans le cadre de la maîtrise des sciences et techniques

Spectrométries de vibrations infrarouge et Raman : 2-20 décembre 1974.

Spectrométrie électronique optique des atomes et des molécules : 2-20 décembre 1974.

Mesures électriques et magnétiques : 6-25 janvier 1975.

Chromatographie : 3-21 mars 1975.

Méthodes d'investigation en sciences des matériaux : 7-26 avril 1975.

Méthodes d'analyse des solides à l'aide des rayons X : 5-24 mai 1975.

Résonance magnétique nucléaire : 15 septembre-4 octobre 1975.

Pour tous renseignements, s'adresser à : Mlle Eychenié, Université de Bordeaux I, Service Formation Continue, Centre de Recherches Paul-Pascal, 33405 Talence. Tél. (56) 80.65.50.

Stages organisés en 1975 par l'Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique Industrielle

Chimie organique moderne : 18-19-20 février, 18-19-20 mars, 22-23-24 avril, 13-14-15 mai 1975.

Rôle du solvant en chimie organique : 21-22-23-24 avril 1975.

Introduction à la chimie des complexes des métaux de transition. Application à la catalyse homogène : 3-4-5-6 mars 1975.

Les plans d'expérience : 10-11-12-13-14 mars 1975.

Initiation à la chimie des radicaux libres : 24-25-26-27-28 novembre 1975.

Méthodes modernes de spectroscopie moléculaire : 1-2-3-4-5 décembre 1975.

Méthodes d'étude et de détermination expérimentale des mécanismes de réaction en chimie organique : 8-9-10-11-12 décembre 1975.

Pour tous renseignements s'adresser à : Institut de Pétrochimie et de Synthèse Organique, rue Henri-Poincaré, 13013 Marseille. Tél. : 98.33.89.

Appel d'offres pour l'action complémentaire coordonnée « Chimie analytique 1975 »

I. Objectifs du Comité

Dans de nombreux secteurs de l'activité scientifique ou technique, la solution des problèmes rencontrés passe par la résolution de questions analytiques portant sur la composition et la caractérisation de matériaux.

Le rôle du Comité « Chimie analytique » consiste à entreprendre toute action à caractère incitatif propre :

1. à favoriser la solution de ces problèmes (action à court terme, exemple : analyse en ligne d'un constituant d'un effluent de flottation) ;

2. à promouvoir la mise au point de méthodes analytiques plus performantes (action à moyen terme, exemple : potentiométrie par électrodes indicatrices spécifiques) ;

3. à promouvoir des études plus *fondamentales* et *applicables* ultérieurement en chimie analytique, en permettant la mise au point de nouvelles méthodes ou le perfectionnement des anciennes (action à long terme, exemple : étude des équilibres d'extraction par des éthers-couronnes en présence de complexants variés).

II. Domaines d'études

En ce qui concerne les questions à résoudre, le Comité souhaite connaître aussi bien celles émanant du domaine traditionnel de la chimie que celles émanant d'autres domaines tels que les domaines agricoles et alimentaires, la métallurgie, l'électronique, les travaux publics, les industries de transformation, le domaine biomédical, etc..., considérant avec un égal intérêt, le côté industriel et le côté recherche de ces domaines.

Quant aux solutions, le Comité est intéressé

également par les méthodes chimiques, physiques ou biochimiques.

III. Critères de sélection

Le Comité étudiera les dossiers de demande d'aide sous un angle différent selon qu'ils répondent aux divers objectifs définis dans le premier paragraphe, les critères de sélection étant respectivement pour les points 1, 2 et 3 :

1. le caractère concret et réel des problèmes à résoudre, le caractère d'innovation des solutions proposées ;
2. le caractère d'innovation, l'ampleur de l'amélioration envisagée, les possibilités d'automatisation des méthodes préconisées, leur généralité ;
3. le niveau scientifique et la probabilité de déboucher sur de nouvelles méthodes analytiques ou sur des méthodes améliorées.

Dans tous les cas, les problèmes rencontrés fréquemment, d'échantillonnage, de préparation de l'échantillon et de mise en solution automatisable ou généralisable entrent dans les préoccupations du Comité.

L'adaptation d'une méthode bien connue dans un domaine à un autre domaine, sera retenue dans la mesure où ce n'est pas une simple transposition, sans innovation. La concertation entre des équipes complémentaires sur le plan discipline scientifique ou entre des équipes industrielles et universitaires est fortement souhaitée par le Comité.

Dans le cas particulier des problèmes à court terme à résoudre, deux cas peuvent se présenter :

a. le demandeur, outre la définition de son problème propose un projet d'étude et une équipe ou une association. Le Comité examine alors la demande de subvention au vu des critères définis ci-dessus ;

b. le demandeur définit seulement son problème, le Comité s'efforce de trouver des équipes interdisciplinaires ou non, susceptibles de présenter un projet en association éventuelle avec le demandeur. D'un point de vue pratique, les points suivants doivent être soulignés :

En cas de concertation, les regroupements de plusieurs équipes doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, notamment sur les questions de propriété industrielle.

La D.G.R.S.T. insiste sur les difficultés de reclassement des chercheurs sous contrat à l'échéance de celui-ci et sur le fait qu'elle n'a pas pour mission de permettre le financement d'équipements lourds.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 20 décembre 1974, date limite à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Chimie analytique ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : (Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78)

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307 ;

M. Fleury, poste 307 ;

Mme Kovacs, Assistante D.G.R.S.T., poste 384.

Remarque :

Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai

Appel d'offres 1975 du Comité « Matériaux macromoléculaires »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique poursuit son action dans le domaine des matériaux macromoléculaires.

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.

Le Comité se propose, pour l'année 1975, de consacrer une part importante de son budget aux travaux relevant d'un nombre limité de thèmes de recherche énumérés ci-dessous :

I. Matériaux macromoléculaires d'isolation

1. Isolation thermique : habitat et transports (fourniture sur demande d'un document d'orientation).
2. Isolation électrique.

II. Polymères liquides et oligomères réactifs

Conditions de mise en œuvre.
Propriétés.

III. Matériaux macromoléculaires imperméables

Étude de corrélation entre la structure du solide macromoléculaire et la perméabilité (y compris les méthodes d'investigation correspondantes : morphologie, structure...). Recherche de formulations originales et de nouvelles méthodes de mise en œuvre.

IV. Matériaux transparents polymériques

Synthèse de matériaux ou de revêtements nouveaux présentant, outre leurs qualités optiques, une résistance à l'abrasion, au vieillissement, au choc...
Caractérisation et mise en œuvre.

En dehors de ces axes, le Comité examinera avec intérêt toute proposition originale concernant le comportement ou la mise en œuvre de matériaux macromoléculaires intéressant les secteurs de consommation tels que : habitat, génie civil, transport, habillement... 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 conduite 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 regroupements 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.

Observations

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 3 janvier 1975, date limite, à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Matériaux macromoléculaires ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : (Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78)

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307 ;
M. Derai, Chargé de mission, D.G.R.S.T., poste 384 ;
Mlle Dain, Assistante, D.G.R.S.T., poste 385.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

Appel d'offres 1975 du Comité de l'action concertée « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires »

Le Comité se propose de soutenir les travaux consacrés à l'étude des techniques de séparation utilisant des polymères ou des substances de poids moléculaire élevé. Son intérêt s'étend à tout système (cellule, module...) dont le fonctionnement est fondé sur les propriétés de ces composés et qui puisse être incorporé dans une installation de fractionnement ou de séparation opérant avec ou sans destruction partielle du mélange à traiter. Toutefois, il ne retiendra que les propositions qui envisageront une méthode conçue pour être employée à l'échelle préparative, c'est-à-dire orientée vers l'isolement ou la purification d'un produit destiné à une opération ultérieure d'utilité indiscutable.

Le Comité entend aider toute recherche d'ordre général concernant les relations entre structure et propriétés dans le domaine des méthodes de fractionnement utilisant des espèces macromoléculaires. Il souhaite en outre concourir à la mise au point de nouveaux procédés en favorisant une concertation entre les spécialistes des polymères, les équipes et les organismes compétents en matière de fractionnement, en les associant éventuellement à des utilisateurs potentiels qui se trouveraient actuellement confrontés à des problèmes de séparation difficiles à résoudre par les méthodes conventionnelles.

Le Comité tient à marquer les limites de sa compétence en précisant qu'il n'est pas habilité à examiner les projets qui concerneraient manifestement des techniques analytiques, les propositions dont la réalisation exigerait une expérimentation clinique importante, les offres orientées vers la mise au point de pellicules imperméables destinées à l'emballage ou au conditionnement, ainsi que les soumissions qui relèveraient d'une action globale liée à la lutte contre la pollution. Toutefois, sur ce dernier point, il se réserve d'intervenir en encourageant des recherches prospectives sur de nouveaux procédés permettant de traiter les effluents et d'en éliminer des produits toxiques et dangereux ou d'en extraire des espèces valorisables ou recherchées du fait de la pénurie des matières premières. Il examinerait, par exemple, avec attention, les sugges-

tions qui concerneraient l'enrichissement de certains rejets d'origine hydro-métallurgique. Le Comité ne souhaite pas, cette année, dresser une liste de sujets préférentiels parce qu'il désire conserver sa pleine liberté pour apprécier toute proposition spontanée, pourvu qu'elle soit scientifiquement ou techniquement recevable et qu'elle corresponde aux objectifs généraux précédemment définis. Il indique seulement ci-après, dans une énumération *non exhaustive*, un certain nombre de thèmes qui rassemblent actuellement plusieurs contractants et pour lesquels il a donc déjà pu jouer son rôle de coordinateur.

Thème : Membranes artificielles

Il s'agit d'un domaine d'activité que le Comité a déjà largement subventionné au cours de ces dernières années. Il souhaite poursuivre son action dans cette direction, mais n'y consacrer que des moyens raisonnablement limités. Il soutiendra les orientations qui paraissent actuellement les plus prometteuses. Il s'intéresserait par exemple aux parois sélectives qui, introduites dans un module de fractionnement, permettraient d'économiser de l'énergie en réduisant l'importance relative de la fraction qui change d'état physique pendant l'opération.

Thème : Résines absorbantes sélectives

Ce domaine est aussi un point d'intérêt assez ancien pour le Comité qui évitera donc d'encourager des recherches individuelles à objectif trop limité à moins qu'elles ne présentent un très haut degré d'originalité. Il soutiendra plutôt les projets orientés vers un but précis et associant des partenaires de compétences complémentaires. Le Comité pourrait éventuellement s'intéresser à des propositions relatives aux tamis moléculaires. Toutefois, il en examinera très attentivement le caractère novateur et cherchera à apprécier exactement dans quelle mesure la solution proposée pourrait s'introduire dans une production industrielle déjà très complète.

Thème : Chromatographie préparative par absorption, partage ou affinité

A cause de sa grande sélectivité, la chromatographie est une technique qui a déjà retenu l'attention du Comité.

Dans ce domaine, il appréciera plus particulièrement les projets qui présenteront un intérêt indiscutablement préparatif, la quantité minimale de substance isolée conférant ce qualificatif dépendant évidemment de la nature du produit considéré, de la fin qu'on lui destine et de la valeur ajoutée correspondant à son extraction ou à sa purification.

C'est ainsi que le Comité a déjà, à plusieurs reprises, manifesté son intérêt pour la chromatographie d'affinité et qu'il souhaite exercer une action de coordination dans cette direction.

Thème : Couplage entre réaction chimique et processus diffusionnel

Il s'agit d'un sujet sur lequel le Comité a déjà tenté d'inciter à la réflexion. On peut en effet considérer que la fixation d'une molécule réactive sur un substrat macromoléculaire change sa vitesse de diffusion et modifie éventuellement son comportement dans une transformation chimique ultérieure. Symétriquement, une réaction chimique totalement ou partiel-

lement réversible peut ralentir ou accélérer un processus de transport en perturbant localement les concentrations d'un système contenant plusieurs constituants.

Certains contractants se sont déjà engagés dans cette voie qui peut apparaître sous des aspects divers. On peut citer par exemple : la chromatographie réactive, dans laquelle la phase stationnaire réagit chimiquement avec l'un des constituants du mélange à fractionner ;

le transport facilité ;

les gels macromoléculaires régulateurs qui interviennent dans les générateurs électriques chimiques en permettant de contrôler la diffusion des espèces actives vers les électrodes et dont on envisage l'emploi dans la confection d'électrodes composites. Le Comité tient à préciser qu'il n'est pas actuellement habilité à concéder des recherches orientées vers la mise au point de résines analogues à celles de Merrifield et qui seraient principalement destinées à intervenir ultérieurement dans une réaction de synthèse chimique.

Thème : Action superficielle des espèces macromoléculaires

Dans la mesure où elles permettraient d'accroître l'efficacité d'un procédé de fractionnement préparatif, des propositions fondées sur l'utilisation des propriétés superficielles des substances macromoléculaires pourraient retenir l'attention du Comité.

Ce sujet n'est actuellement traité que par un très petit nombre de contractants et le Comité recevra avec intérêt des suggestions originales.

A l'intérieur de ces divers cadres de recherche, le Comité tente de faciliter la concertation entre des équipes respectivement préoccupées par la production et la caractérisation du matériau macromoléculaire actif, par la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en cause, par la construction de cellules ou de modules de conception ingénieuse, par l'optimisation de procédés nouveaux et par l'évaluation des possibilités d'utilisation effective des nouvelles techniques envisagées. Il considère en effet qu'une action est bien engagée quand elle est suffisamment pluridisciplinaire et qu'elle associe des groupes dont les compétences se complètent.

Enfin le Comité rappelle que les cinq thèmes indiqués ci-dessus ne constituent *aucunement* une liste limitative. Il examinera attentivement toute proposition originale bien argumentée pourvu qu'elle se situe dans le domaine qui est impliqué par la désignation même de l'Action Concertée et à l'intérieur des limites qui ont été définies dans le préambule du présent appel d'offres. Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 16 décembre 1974, date limite, à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : (Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78)

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307 ;

M. Derai, Chargé de Mission, D.G.R.S.T., poste 384 ;

Mlle Dain, Assistante, D.G.R.S.T., poste 385.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du

Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

Appel d'offres 1975 du Comité « Polymères nouveaux et améliorés »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique poursuit son action dans le domaine des polymères.

L'Action concertée « Polymères nouveaux et améliorés » a pour objectif général de promouvoir des travaux consacrés à l'obtention et à l'étude de polymères présentant des propriétés et des caractéristiques nouvelles.

Pour 1975, le Comité a décidé de retenir plus particulièrement un nombre limité de thèmes de recherches, énumérés ci-dessous, auxquels il affectera une part importante de son budget :

1. Thermodurcissables de type phénoplastes et aminoplastes

Étude du mécanisme de la réaction de condensation : aspect cinétique, identification des intermédiaires...

Caractérisation du polymère : étude de la structure tridimensionnelle. Étude des relations entre structure et propriétés. Étude des interactions avec les charges et les supports.

(En raison du grand nombre de travaux empiriques déjà effectués dans ce domaine et de la nature complexe du problème, seuls pourront être retenus les projets apportant des solutions originales.)

2. Polymères et oligomères réactifs (en particulier sous forme liquide.)

Méthodes de préparation des prépolymères : étude des mécanismes, étude cinétique, caractérisation.

Utilisation de ces prépolymères pour l'obtention de systèmes séquencés ou réticulés. Caractérisation de ces derniers.

3. Polymères photoréticulables et photoréticulation

(Reprographie, encres d'imprimerie, adhésifs, revêtements).

Étude de problèmes généraux intéressant la photoréticulation, tels que : photoamorage ; obtention de structures réticulables adaptées.

Étude de cas particuliers présentant un impact industriel incontestable.

4. Synthèse de polymères présentant une résistance au feu améliorée

5. Polymères synthétiques à applications biologiques et médicales

Implants chirurgicaux, polymères hémocompatibles, polymères à usage phyto-sanitaire et pharmaceutique.

Remarque

Ce thème de recherches, nouveau pour le Comité « Polymères nouveaux et améliorés », figurait auparavant dans l'appel d'offres du Comité « Génie biologique et médical ». En raison du caractère pluridisciplinaire

de cet axe de recherche, seules pourront être prises en considération, des propositions faisant apparaître une concertation entre spécialistes des polymères et biologistes.

En dehors de ces axes, et dans le cadre des objectifs généraux de l'action concertée, le Comité examinera avec grand intérêt toute proposition à caractère prospectif et particulièrement originale.

Observations

Cette Action Concertée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant, si possible, un impact industriel.

Il convient de rappeler qu'une préoccupation constante du Comité est de voir les laboratoires de compétences complémentaires regrouper leurs idées et leurs efforts sur un *programme commun* où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche).

Il est important de rappeler que ces regroupements doivent s'opérer spontanément et qu'ils doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 10 décembre 1974, date limite, à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Polymères nouveaux et améliorés ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307 ;

M. Derai, 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.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

La vie universitaire

Nominations

Par décret en date du 26 juillet 1974, le titre de professeur titulaire à titre personnel est conféré à M. Guy Turco (Nice), à compter du 1^{er} octobre 1973.

Par décret en date du 31 juillet 1974, le titre de professeur sans chaire est conféré, à compter du 1^{er} janvier 1974, aux maîtres de conférences des Universités dont les noms suivent :

M. Jean-Marie Leroy (E.N.S.C. de Lille),
Mlle Marguerite Devaud (I.N.S.C.I.R., Rouen).

Par décret en date du 9 août 1974, le titre de professeur honoraire des Universités est conféré à M. Jean-François Barriol, ancien professeur de l'Université de Nancy I

Informations S.C.F.

50 Réunions

Division de chimie analytique : Journée du Groupe
de thermodynamique expérimentale,
du vendredi 8 novembre 1974, à Marseille

Section de Lyon : séance du mercredi 30 octobre 1974
à Villeurbanne

Section d'Orléans : séance du jeudi 14 novembre 1974

50 Communiqués

Division de chimie analytique
Division de l'enseignement de la chimie
Journées des Sections du sud de la S.C.F.
Section de l'ouest

51 Nouveaux Membres

52 Demandes et offres diverses

Réunions

Division de chimie analytique

Groupe de thermodynamique expérimentale

Le Groupe de thermodynamique expérimentale et la Section de Marseille-Nice de la Société Chimique de France, organisent, à Marseille, le 8 novembre 1974 une journée de travail sur le thème suivant :

Étude des diagrammes d'équilibre liquide-solide.

Cette journée débutera par une conférence de M. R. Cohen-Adad qui traitera des *Problèmes posés par l'étude et l'exploitation des diagrammes d'équilibre liquide-solide dans le cas d'un système binaire eau-sel.*

Les personnes intéressées par cette réunion voudront bien contacter Mme L. Carbonnel, Laboratoire de chimie, U.E.R.P. Luminy, 13288 Marseille Cedex 2. Tél. 41-15-40 (91) poste 37-48.

Le titre, le nom des auteurs et le résumé (15 lignes) des communications devront parvenir à Mme Carbonnel avant le 15 octobre 1974.

Section de Lyon

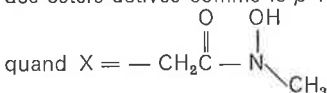
Séance du mercredi 30 octobre 1974

Cette réunion se tiendra le 30 octobre 1974, à 17 h 30, dans l'amphithéâtre de chimie de l'I.N.S.A., 20, avenue Albert-Einstein à Villeurbanne, sous la présidence de M. Teichner.

Au cours de cette réunion, M. Burwell (Northwestern University, Evanston, Illinois, U.S.A.) fera (en français) une conférence intitulée : *Modification de gels de silice comme adsorbants et catalyseurs.*

On peut modifier chimiquement les gels de silice pour former des catalyseurs et des adsorbants sélectifs. La réaction du gel avec $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ est particulièrement intéressante car elle donne, en effet, un gel dont certains groupements silanols sont remplacés par $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$. Si l'on injecte un gaz dans un flux d'hélium qui traverse une courte colonne d'un gel ainsi modifié, le gaz s'adsorbe ou il ne s'adsorbe pas. S'il y a adsorption, au cours du réchauffement du gel jusqu'à 200 °C, une désorption est observée ou elle ne l'est pas. Ainsi, dans le cas où $\text{X} = -\text{NH}_2$ est à la température de 25 °C, CO , C_2H_2 , N_2 , O_2 et H_2S traversent la colonne sans s'adsorber. CO_2 et SO_2 au contraire s'adsorbent. Tandis que CO_2 désorbe à -100 °C, SO_2 ne se désorbe pas jusqu'à 200 °C. Si $\text{X} = -\text{NH}_3^+\text{Br}^-$, SO_2 seul s'adsorbe mais, cette fois, se désorbe à -85 °C. Le complexe d'adsorption est l'ion SO_3Br^- . Un gel portant des groupes $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}\text{SO}_4^{2-}$ et après activation à 180 °C n'adsorbe pas CO_2 mais bien C_2H_4 et CO (désorption à -100 °C). Lorsque X est le groupement N-imidazolyle, coordonné au tétraphénylporphyrine ($\text{Fe}(\text{II})$), le gel ainsi modifié adsorbe alors O_2 et CO à -120 °C. Ces gaz désorbent lorsque la température s'élève à respectivement -70 et -50 °C.

Le gel avec $\text{X} = \text{N-imidazolyle}$ est un catalyseur pour l'hydrolyse des esters activés comme le *p*-nitrophényl acétate. Il en est de même



Section d'Orléans

Séance du jeudi 14 novembre 1974

M. J. J. Fripiat (Université de Louvain et C.N.R.S. Orléans) présentera, à 17 heures, dans l'amphithéâtre n° 3 de l'U.E.R. des sciences fondamentales et appliquées, la conférence intitulée : *Dynamique des molécules en phase adsorbée.*

La méthode des impulsions en résonance magnétique nucléaire permet de mesurer les temps de corrélation des mouvements qui caractérisent les molécules en phase adsorbée.

Dans le cas particulier des molécules qui contiennent un proton mobile, il est aussi possible de mettre en évidence les échanges avec des protons appartenant à la surface du solide.

La conjugaison de ces méthodes permet de distinguer le temps de résidence d'une molécule sur un site d'adsorption du temps de vie du proton dans cette molécule.

Deux exemples illustrent cet exposé. D'une part on étudie le méthanol adsorbé sur gel de silice et d'autre part l'eau occluse dans l'espace interlamellaire des smectites.

On montre que les déductions tirées de l'application de la R.M.N. se vérifient par d'autres techniques telles que l'infrarouge ou la diffusion de neutrons.

Communiqués

Division de chimie analytique

32^e Congrès du G.A.M.S.

Le 32^e Congrès du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse (G.A.M.S.) se tiendra du 9 au 13 décembre 1974 au Parc des Expositions de la Porte de Versailles. Il est organisé en collaboration avec la Société Chimique de France et la Société de Chimie Industrielle et avec le concours de l'Association du Salon du Laboratoire.

Pour obtenir le programme et le bulletin d'inscription, s'adresser au G.A.M.S., 10, rue du Delta, 75009 Paris (tél. 285-39-13 et 285-39-52).

Table ronde du vendredi 13 décembre

Sur l'enseignement des méthodes physiques d'analyse

Une table ronde sur *l'enseignement des méthodes physiques d'analyse* se tiendra le vendredi 13 décembre, à partir de 14 heures 15, au Parc des Expositions de la Porte de Versailles (Palais Sud). Elle est organisée par le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques (G.A.M.S.) et les Divisions de chimie analytique et de l'enseignement de la chimie de la S.C.F.

Les questions posées sont :

Les méthodes physiques d'analyse sont-elles suffisamment enseignées actuellement dans les formations existantes ? Quelles sont les connaissances générales que cet enseignement requiert ?

Ces méthodes peuvent-elles faire l'objet d'un enseignement spécialisé ? à quel niveau ? Quels sont les rôles respectifs de la formation initiale et de la formation permanente ?

Quels sont les débouchés actuels pour les spécialistes ?

La table ronde, présidée par M. Lascombe (Université de Bordeaux), réunira une dizaine de personnalités choisies à la fois parmi les industriels et les universitaires.

La participation à cette manifestation (entrée libre) ne nécessite pas l'inscription au Congrès du G.A.M.S.

Stage de chromatographie en phase liquide

Le Laboratoire de chimie analytique (E.S.C.I.L.) de l'Université de Lyon I (MM. Lamotte et Porthault) organise un stage de chromatographie en phase liquide à haute performance, la semaine du 3 au 7 février 1975.

Ce stage fait suite à la dernière session d'été du 24-27 juin 1974. Il sera organisé dans le même esprit, et grâce au concours de l'équipe de chromatographie du laboratoire et de divers constructeurs. Seront alternés : exposés, discussions et manipulations selon le programme qui suit.

Il doit permettre d'acquérir à la fois des notions de base théoriques et pratiques pour s'initier et se perfectionner dans cette technique en plein développement.

Les frais de participation à cette session peuvent être déduits de la taxe payée pour la formation permanente. Le nombre de places est limité. Pour tout renseignement complémentaire, contacter le Laboratoire de chimie analytique III, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne.

Le programme du stage est le suivant :

A. Exposés suivis de discussions

1. Présentation de la chromatographie en phase liquide. Généralités, différents types de chromatographie, paramètres fondamentaux.

2. Présentation de l'appareillage utilisé.

Discussion des principales fonctions.

Pompe, injection, détection.

3. Les phases stationnaires.

4. Les techniques de remplissage.

5. Étude des principaux paramètres agissant sur l'efficacité d'une colonne.

6. La chromatographie d'adsorption.

7. La chromatographie de partage.

8. La chromatographie d'échange d'ions.

9. Le gradient de solvant.

10. La recherche du système chromatographique.

B. Travaux pratiques

Ils sont réalisés sur des appareils commercialisés de différentes provenances et des appareils réalisés au laboratoire.

Plusieurs séries de manipulations en chromatographie d'adsorption, chromatographie de partage, chromatographie d'échange d'ions sur divers exemples permettant d'étudier les caractéristiques propres de ces techniques (divers types de phases stationnaires, facteurs géométriques, comment agir sur la rétention, sur la sélectivité, influence du débit...).

Par ailleurs un poste de manipulation permet de se familiariser avec l'importance du remplissage et de l'injection dans l'emploi de phase à fine granulométrie.

Groupe d'étude de la chromatographie

Dans le cadre de la Division de chimie analytique, le Groupe d'étude de la chromatographie organise les jeudi 24 et vendredi 25 avril 1975, des Journées de chromatographie en phase liquide.

Les thèmes suivants ont été retenus :

- Chromatographie et analyse fonctionnelle.
- Chromatographie d'affinité.
- Nouveaux supports chromatographiques à structure définie (chromatographie sous haute pression exceptée).
- Chromatographie à haute performance (moyenne et haute pression). Une séance réservée à la présentation de communications portant sur d'autres sujets de chromatographie en phase liquide est également prévue.

Les personnes désirant présenter des communications correspondant aux thèmes retenus ou pour la séance de communications libres sont priées de faire parvenir rapidement et au plus tard le 15 janvier 1975, à l'un des Animateurs du Groupe (M. Munier R. L., Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, 75015 Paris; Mlle Laroche C., Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris), le titre et le résumé (moins de 15 lignes dactylographiées) de la communication proposée.

Journées de calorimétrie et d'analyse thermique

Organisées par l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique et le Groupe de thermodynamique expérimentale de la S.C.F., ces journées se tiendront à Grenoble les 22 et 23 mai 1975. Le programme (3 sessions) est le suivant :

- Calorimétrie et analyse calorimétrique différentielle à basse température $T < 200 \text{ K}$: Chaleurs spécifiques, transitions, polymorphisme... à l'état solide. Études thermodynamiques, adsorption, etc... Techniques expérimentales.
- Étude des phases condensées à haute température : Détermination des données thermodynamiques, mesures de chaleur spécifique, diagrammes de phase, etc... Techniques expérimentales.
- Communications libres : Calorimétrie et analyse thermique différentielle. Pour tous renseignements : Secrétariat des Journées de calorimétrie et analyse thermique 1975, Service des basses températures, D.T.C.E., C.E.N. Grenoble, B.P. 85 Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex.

Groupe des méthodes électrochimiques d'analyse

Table ronde du 3 mai 1974

Une Table ronde réunissant treize spécialistes a été organisée à Strasbourg sur les problèmes d'appareillage en électrochimie. Chaque discussion a été précédée d'un exposé liminaire. Il est projeté d'organiser d'autres Tables rondes en 1975. Pour tous renseignements, s'adresser à M. Gross, Laboratoire d'électrochimie et de chimie physique, Institut de Chimie, B.P. 296, F 67008 Strasbourg Cedex ou à M. Plichon, Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. La réunion du 3 mai 1974 a porté sur les thèmes suivants : *Vitesse de réponse et puissance d'appareils comportant un amplificateur opérationnel* (M. Chevalet). *Schémas électriques équivalents en cinétique électrochimique* (Schummann). *Acquisition et enregistrement de résultats expérimentaux, en temps réel ou en valeur moyenne* (M. Quarin). *Détection synchrone en mesure d'impédances et conversion courant-tension en régime transitoire* (M. Fombon).

Division de l'enseignement de la chimie

Assemblée annuelle de Nancy

Les principaux points abordés, lors de la Table ronde qui s'est tenue le jeudi 29 mai, ont porté :

- Sur la façon d'assurer la diffusion de documents didactiques, pédagogiques, ou d'informations par le canal de *L'actualité chimique*. En effet, après la disparition de *Unichimie*, il convient de poursuivre l'action que ce journal menait dans l'enseignement secondaire. Les articles qui n'ont pu y paraître seront publiés dès la rentrée universitaire dans *L'actualité chimique*. Dans cette perspective, un soin attentif sera apporté dans l'avenir, pour contrôler les articles de la rubrique enseignement. On veillera, en particulier, à ce que les notions soient introduites graduellement à partir d'un niveau assez élémentaire, que les articles ne soient pas trop longs, etc... Il conviendrait également que les mises au point sur les sujets spécialisés soient plus accessibles et plus ouvertes sur l'industrie. Ainsi conçu, l'intérêt de ce mensuel vis-à-vis des enseignants du secondaire, qui pourrait ainsi rester en contact avec les développements récents de la chimie, n'interférera pas avec le *B.U.P.* Il a également été suggéré qu'un numéro

spécial annuel puisse être consacré essentiellement à des problèmes d'enseignement, regroupant par exemple les communications présentées aux diverses réunions de la Division.

- Sur l'opportunité de modifier la réunion annuelle des enseignants du premier cycle, en l'étendant à l'étude des problèmes concernant la chimie dans le deuxième cycle ou le secondaire et éventuellement à d'autres problèmes touchant des disciplines voisines. C'était là une possibilité envisagée et un souhait émis par les participants de la treizième rencontre d'Angers, que ces rencontres soient, en somme, des rencontres « des enseignants de la chimie ». Il est apparu prématuré à la plupart des participants à la table ronde de s'engager dès l'année prochaine dans cette voie. En effet, il semble plus réaliste, dans la situation actuelle de tenter de faire le point sur les D.U.E.G., par exemple en définissant les objectifs de niveau et contenu minima des filières du premier cycle. Pour cela, on disposera de l'expérience d'une année complète de fonctionnement des D.U.E.G. dans les différentes universités. Ce travail nécessite de collecter des informations au plan national, à la fois sur le niveau initial moyen des étudiants et sur le contenu des enseignements et leur répartition. On pourrait ainsi définir un cadre permettant aux enseignants de se situer par rapport à une moyenne nationale, tout en conservant leur autonomie. Il est clair que le travail est important et nécessitera l'appui de nombreux collègues. Il doit être préparé, puis discuté, et l'occasion pourrait en être fournie lors de la quatorzième rencontre des enseignants. Enfin, il semble souhaitable de recenser les problèmes actuels et futurs au niveau du deuxième cycle pour préparer l'avenir.

3. Sur des problèmes :

- concernant l'enseignement dans le second degré, problèmes généraux comme la nécessité de commencer l'étude des sciences physiques le plus tôt possible de façon expérimentale et particulière comme les programmes de terminale scientifique,
- concernant les maîtrises sciences et techniques, leur recrutement et leur avenir.

Je souhaite que ce bref compte rendu suscite, de la part de tous, en particulier de ceux qui n'ont pu assister à l'Assemblée générale, commentaires et suggestions.

R. Guillaumont

Journées des Sections du sud de la S.C.F.

La réunion annuelle des Sections du sud de la Société Chimique de France aura lieu à la Faculté des Sciences de Nice, les 5 et 6 décembre 1974. Les personnes intéressées sont priées de faire parvenir aux organisateurs la fiche d'inscription avant le 5 novembre 1974 (elle se trouve dans ce numéro de « *L'Actualité* »). Cette manifestation, ouverte à tous les chimistes intéressés, acceptera des communications couvrant tous les domaines de la chimie. Pour tous renseignements nécessaires, s'adresser à : M. Aimé Cambon, Laboratoire de chimie structurale, I.M.S.P., Faculté des Sciences, Campus Valrose, 06034 Nice Cedex (Tél. 84.60.29. P. 340). Ces journées auront lieu simultanément avec la réunion d'étude sur la chimie des aziridines 1974.

Section de l'ouest

Appel de candidatures pour les élections des Membres du bureau (1975-1976)

En vue de préparer les élections, les personnes intéressées sont priées de poser leur candidature avant le 28 octobre 1974 auprès de J. E. Guerchais, U.E.R. des Sciences, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le-Gorgeu, 29283 Brest Cedex. Le bureau comprendra un président à Nantes (permutation circulaire) et trois vice-présidents représentant chacune des trois autres villes (Angers, Brest, Rennes). Pour tenir compte du nombre de membres de la Section, si un organicien a été élu précédemment on choisira de préférence un membre des Divisions de chimie analytique, chimie physique et minérale, ou inversement. Les Membres du bureau 1973-1974 ne sont pas rééligibles. Le secrétaire et le trésorier seront choisis par le nouveau président, de préférence dans sa ville par souci d'efficacité.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Audouard Yves, ingénieur (MM. Lamotte et Porthault).
Blanc Alain, ingénieur (MM. Dou et Gallo).
Mlle Boutin Nicole (MM. Cambon et Riess).
MM. Brom Christian, technicien chimiste (MM. Michel et Pannetier).
Chambenois Daniel (MM. Martinet et Mousset).

Cohen Nissim Claude, ingénieur de recherches (M. Bucourt et Mme Farthouat).
Davous Philippe, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).
Davoust Daniel (MM. Giraud et Bodo).
Djehri Nasserddine (MM. Juillet et Teichner).
Dostert Philippe, (MM. Michel et Pannetier).
Mme Dreulle Paule (MM. Michel et Pannetier).
Milles Dubois Micheline (MM. Lalande et Cazaux).
Dvolaitzky Maya (MM. Fouquey et Collet).
MM. Florentin Dominique, assistant (MM. Roques et Zaluski).
Fullsack Joseph, professeur (MM. Streith et Donnet).
Gardrat Christian, ingénieur ch. (M. Lalande et Mme Montaudon).
Guillemet Jean, maître assistant (Mme Lumbroso-Bader et M. Lautié).
Gustin Jean-Louis, ingénieur (MM. Noack et Portes).
Henry Robert, assistant (M. et Mme Gelin).
Horvath Stéphane, ingénieur chimiste (M. Mastagli et Mlle Lagrange).
Hubaut Robert, assistant (M. Simalty et Mme Viout).
Mlle Josse Claudine, chimiste (MM. Jeannot et Cariou).
MM. Datta Kamallesh (MM. Gallo et Roussel).
Keuk Boun Pong (MM. Courtois et Mauzé).
Laforie Pierre, professeur agrégé (MM. Caulllet et Dupré).
Lagarde Robert (MM. Donnet et Lahaye).
Laguerre Albert, maître ès sciences (M. Soulier et Mlle Farines).
Mlle Lamazouère Anne-Marie, maître assistant (MM. Bertrand et Sotiropoulos).
MM. Laurenço Claude (MM. Normant et Burgada).
Le Guern Daniel, docteur ingénieur (MM. Morel et Faucaud).
Loiseau André-Michel, (MM. Luft et Delattre).
Lozano-Teruel José (MM. Michel et Pannetier).
Malacria Max, docteur ès sciences (MM. Bertrand et Grimaldi).
Mesplède Jacques, assistant (MM. Vittori et Porthault).

Mighri Zine (MM. Rumpf et David).
Mlle Millet Christine (M. Tirouflet et Mme Degrand).
MM. Musante Yves, ingénieur (MM. Ganivet et Porthault).
Omar Ashraf, ingénieur chimiste (MM. Michel et Pannetier).
Mme Péra Marie-Hélène, assistant (M. Luu Duc et Mme Fillion).
MM. Pfeffer Michel (MM. Rohmer et Dehand).
Picotin Gérard, assistant (MM. Potier et Mascherpa).
Mme Piscioti Françoise (MM. Calas et Dunogues).
Mlle Poc Marie-Martine, assistant (Mme Machtinger et M. Vedel).
Mme Pottier Éliane, assistant (MM. Savidan et Devillier).
MM. Rabaron Alain, maître assistant (MM. Plat et Mehri).
Raulin François, ingénieur (MM. Buvet et Perichon).
Mlle Rebuffat Sylvie (MM. Giraud et Bodo).
MM. Renon Henri, professeur (MM. Ducros et Dugleux).
Reynaud Camille, maître assistant (MM. Vuillard et Bardolle).
Robert Dominique (MM. Cambon et Riess).
Rouchouse Alain (MM. Porthault et Vittorri).
Mlle Roulleau Maud, chargée de recherches (Mme Machtinger et M. Vedel).
MM. Sadeghi Nasser, maître de conférences (MM. Rollet et Michaud).
Savrdra Jaroslav (MM. Bricas et Azerad).
Suzanne Alain, ingénieur (MM. Lamotte et Porthault).
Théophanides Théophile, professeur agrégé (MM. Poilblanc et Hugel).
Toupance Gérard, ingénieur (MM. Buvet et Périchon).
Vermeersch Gaston, assistant (M. Caplain et Mme Febvay-Garot).
Viostat Bernard, docteur ès sciences (M. Lefebvre et Mme Cadiot).
Vitse Pierre, maître de conférences (MM. Potier et Mascherpa).
Mmes Villardry Pierrette (MM. Michel et Pannetier).
Willson Michèle (MM. Mathis et Mlle Gonçalves).
M. Yu Liang Tsé, chargé de recherches (MM. Buvet et Périchon).
Mlle Zibra Houria, assistant (MM. Quéméneur et Bachelier).

Demandes et offres diverses

Pour service documentation, recherchons technicien ou technicienne chimiste, niveau B.T.S. ou D.U.T., connaissant l'anglais et si possible l'allemand. Une formation de documentaliste est souhaitable mais non obligatoire. Lieu de travail environ 50 km nord de Paris. Écrire Soc. Chim. n° 205.

Possibilités pour Ing. ou Doct. 3^e cycle (Chim. Org.), Chim. organo métal. de préparer un Doct. ès-Sci. sous contrat, Sud de la France, Écrire et envoyer curriculum vitæ à la Soc. Chim., N° 206.

Ing. chim., 35 ans, doct. 3^e cycle 10 ans expérience labo. industrie, méthodes phys. analyse, caoutchouc et élastomères, mousses polyuréthane (formulation, mise en œuvre), essai des matériaux, cherche sit. respons. + avenir, rech. appl., mise au point fabrication, contrôle, assistance technique écrire à : Soc. Chim. F. N° 207.

Société alimentaire, leader dans sa branche, recherche ingénieur agro., ou équivalent, ayant expér. dans domaine extrusion. Dans le cadre d'une équipe, il sera chargé, en particulier de la mise au point de produits nouveaux. Écrire Soc. Chim. n° 208.

À vendre :
Chemisches Zentralblatt, années 1925 à 1961 avec tables annuelles et General-register V (1917-1921) et VI (1922-1924), 331 volumes reliés.
Theilheimer, Synthet. Meth. org. Chem., volumes 1 à 28 (1946-1974).
Bull. Soc. Chim. Fr., 1941 à 1973.
Archiv der Pharmazie, 1950 à 1971.
Journal of Pharmacy and Pharmacology, volumes 1 à 25 (1949 à 1973).
Life Sciences, volumes 1 à 14 (1962 à 1974).
Biochemical Pharmacology, du n° 11 du volume 21 au n° 7 du volume 23 (du 1-6-1972 au 1-4-1974). Écrire Soc. Chim. n° 209.

À vendre :
Évaporateur sous vide J.E.E. 4 B avec accessoires J.E.E. R.T.S., acheté en 1972, état neuf. S'adresser Carnaud Basse-Indre, Sce « Approvisionnements », 65, avenue Édouard-Vaillant 92103 Boulogne-sur-Seine. Tél. 604.91.11

Jeune homme 30 ans, diplômes études supérieures de chimie, certificat du C.N.A.M., 5 ans 1/2 d'expérience, recherche situation technicien chimiste. Écrire à Y. Meinel, 93, rue du Général de Gaulle, 78740 Vaux-sur-Seine.

Ing. Chim. 28 ans, spécialiste chimie organique, diplômé I.A.E., 1 an expér. profes. - anglais, espagnol, disp. imméd., cherche emploi, en production, recherches et développements, contrôle ou analyses. Paris, province ou étranger. Écrire : A. Nouaille, 16, avenue Saint-Louis, La Varenne-Saint-Hilaire (94210).

J.F., Docteur ès-sciences, 3^e Cycle, Chimie, 28 ans, 3 ans expérience labo synthèse organique, spectrométrie de R.M.N., H.I. et 13 C, chromatographie, détermination de structures par étude des spectres de R.M.N., I.R., masse, protections et modifications de groupes hydroxyles dans les sucres. Références : Recherches pharmaceutiques, cherche emploi dans laboratoires pharmaceutiques ou cosmétiques. Paris, province ou étranger, connaissance parfaite anglais-italien. Écrire : F. Nouaille, 16, avenue Saint-Louis, La Varenne-Saint-Hilaire (94210).

Technicien chim. 26 ans, dipl. I.U.T. et Certif. ch. org. recherche emploi. Expérience : 3 ans ch. org., R.M.N. (pratique, théorie), 1 an synthèse organo-métallique, hydrogénations catalytiques, I.R., rayons X. Anglais, allemand lus. Écrire à M. Dobricourt, 11, rue Henri-Dunant, 93100 Montreuil.

**Réunion annuelle des Sections du sud
de la Société Chimique de France
Nice 5-6 décembre 1974**

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 Nice les 5 et 6 décembre 1974, accompagné de personne(s).

demande la réservation d'une chambre d'hôtel pour	nuit du 4	Oui	Non*
personne(s)	nuit du 5	Oui	Non*
	nuit du 6	Oui	Non*

Hôtel 3 étoiles *

Hôtel 2 étoiles *

Hôtel 1 étoile *

Présentera une communication, en collaboration avec MM.

.....

.....

(Faire parvenir un résumé de la communication en 150 exemplaires photocopiés, format 21 × 29,7, avant le 5 novembre).

* Rayer les mentions inutiles.

(1) En lettres capitales.

Renvoyer cette fiche remplie à M. Aimé Cambon, I.M.S.P., Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06034 Nice.

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.

COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1974 DES MEMBRES DE LA S.C.F.F.

PERSONNES PHYSIQUES (*)

(**)

- Cotisation individuelle
Souscription à l'Actualité Chimique F 75
- Cotisation complémentaire pour les couples F 25
- Souscription au Bulletin (tarif préférentiel réservé
aux Membres)
- Type A (partie chimie analytique, chimie
physique et chimie minérale) F 75
- Type B (partie chimie organique et bio-
chimie) F 75
- Type C (les deux parties du Bulletin) F 150
- Supplément pour les Membres résidant à l'étranger
(frais d'envoi des périodiques) F 50

Total à verserF

PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (*)

- Résidant en France F 500
- Résidant à l'Étranger F 600

(*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(**) Les étudiants de 3^e cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 50) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F.F., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnée du versement correspondant (chèque bancaire à l'ordre de la Société Chimique de France ou virement postal, pour le compte 280-28 PARIS).



**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE
POUR LES MEMBRES
DE LA S.C.F.**

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 _____
Nouvelle référence _____



**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE
POUR LES ABONNÉS
DE « L'ACTUALITÉ CHIMIQUE »**

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle « L'actualité chimique » doit 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 _____
Nouvelle référence _____





Le C.N.R.S.

a entrepris de donner une image de la science telle qu'elle s'élabore dans les laboratoires français.

1973 Images de la Chimie

Supplément au courrier n° 12 du C.N.R.S.

— met en lumière quelques aspects des réalisations et découvertes faites au cours de ces deux dernières années dans les secteurs de la chimie au sein des quelques 150 laboratoires du C.N.R.S. ou associés à lui,

— s'adresse :

Aux étudiants ayant à faire le choix d'une carrière scientifique,

Aux scientifiques de toutes disciplines, industriels ou universitaires voulant juger de l'apport possible d'un secteur qui leur est plus ou moins familier.

Au sommaire :

Introduction par M. J. Cantacuzène, Directeur Scientifique du C.N.R.S. pour le secteur de la Chimie.

I — Chimie des matériaux

8 articles sur les solides minéraux, les métaux, les polymères solides.

II — Chimie moléculaire

11 articles sur les méthodes de synthèse, l'analyse structurale, la cinétique et chemins réactionnels, la dynamique moléculaire.

III — Interactions et interfaces

9 articles sur la chimie analytique, la radio et la photo-chimie, les interactions moléculaires, l'électrochimie.

Commande aux Éditions du C.N.R.S. selon code joint.

Éditions du CNRS

15 quai Anatole France. 75700 Paris

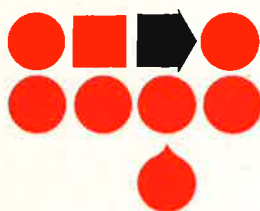
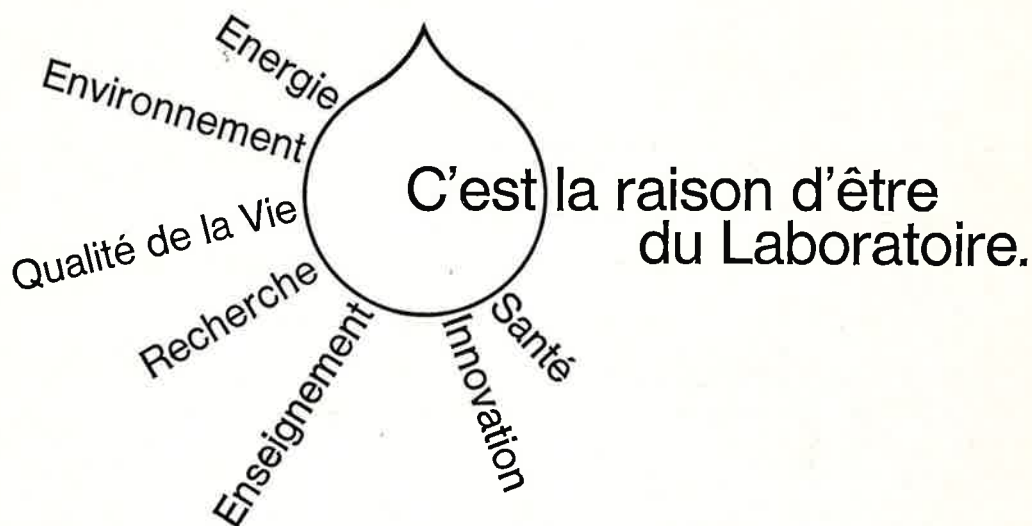
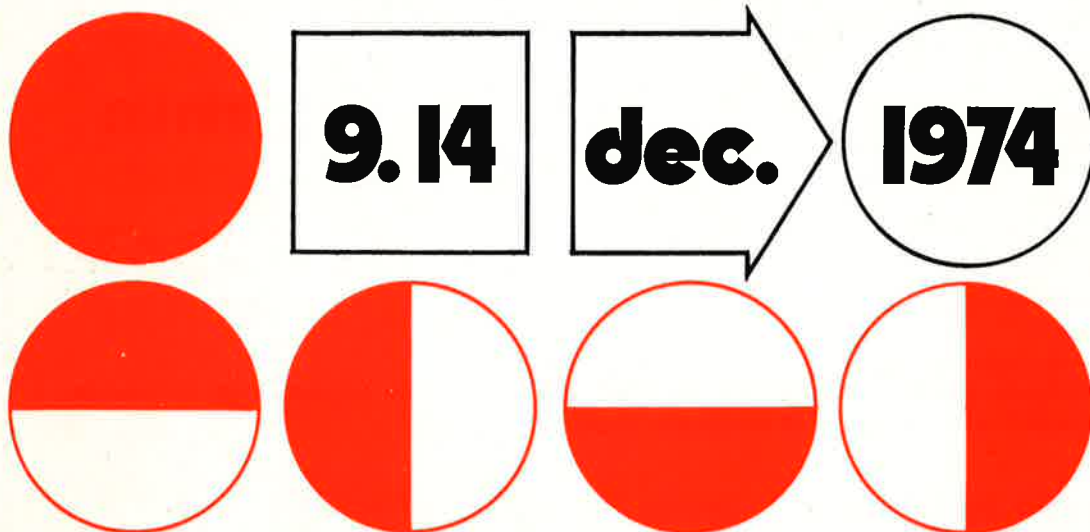
CCP. Paris 9061-11 - Tél. 555-92-25

M _____
profession _____
adresse _____
achète le livre _____

chez son libraire
à défaut aux Éditions du CNRS (chèque joint)
et demande votre documentation
 Sciences humaines
 Sciences exactes et naturelles
 Trésor de la langue Française
 Revue de l'Art

salon du laboratoire 1974

Paris, porte de Versailles



La 65^e Exposition de Physique a lieu conjointement avec le Salon du Laboratoire. L'entrée des deux expositions est commune.

Le groupement pour l'avancement des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques tiendra son 32^e Congrès aux mêmes lieux et dates que ce Salon.

Salon organisé par l'Association pour le Salon du Laboratoire régie par la loi de 1901
10, Avenue Hoche - 75382 PARIS CEDEX 08 - FRANCE - Tél. 622.38.00 poste 528.