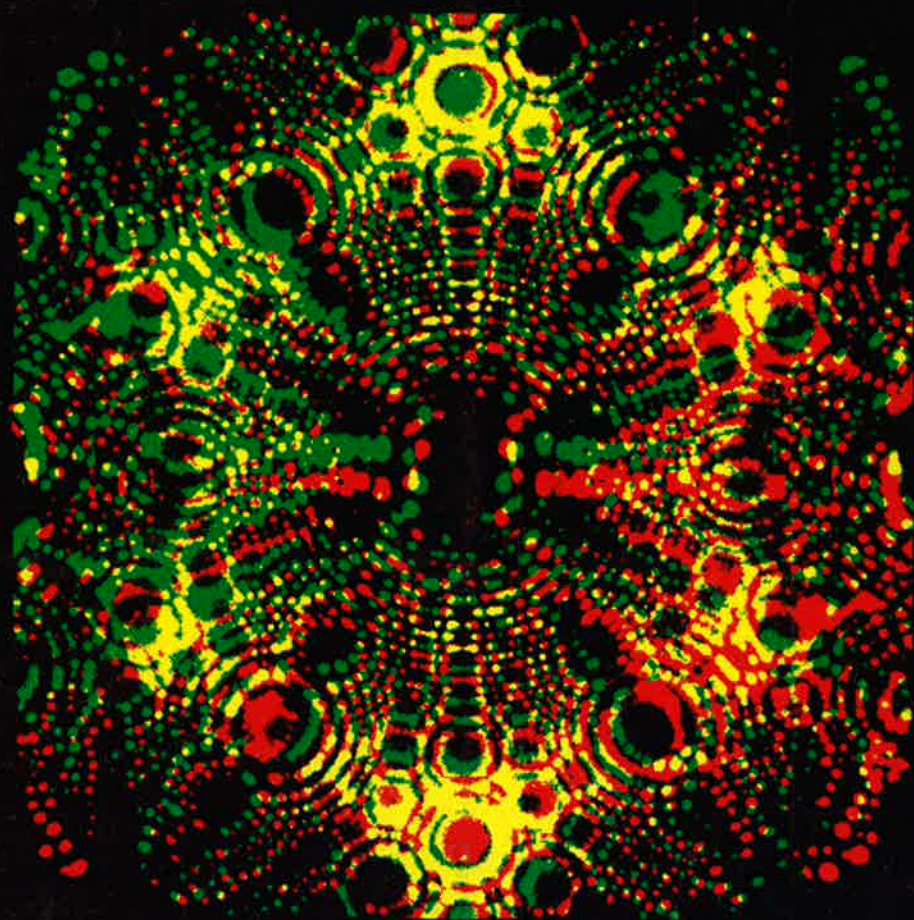
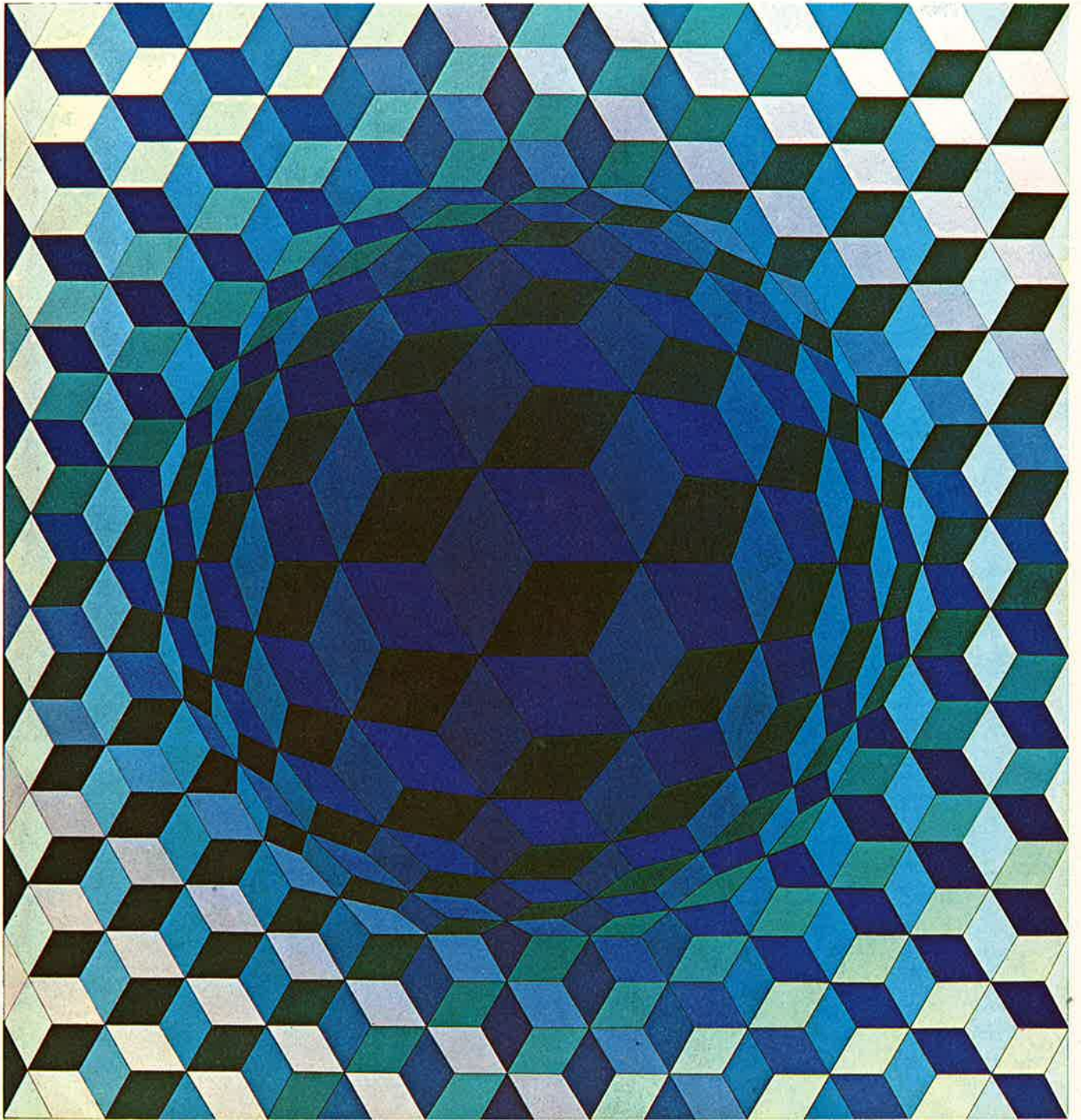


**L'actualité
chimique**

publiée
par la
Société
Chimique
de France

janvier 1974
n° 1





Vasarely : Pulsar-Blue, 1971

Sommaire

- 3 Point de vue**
Un art planétaire
par Victor Vasarely
- 9 Faisons le point**
Les « facteurs orbitaux » en chimie organique
par Nguyen-Trong Anh
- 20 La chimie et la vie**
L'ionisation atmosphérique naturelle et artificielle. Son action sur les êtres vivants
par le Dr. J. Métadier
- 26 Enseignement**
Pour une stratégie globale de l'enseignement de la chimie en France. Bilan d'une expérimentation suivie
par Maurice Gomel
L'enseignement de la chimie à Cuba
par L. Garcia, L. Brossard, N. Castanedo et F. Llanes
A propos du Congrès de Wrocław
par Henri Latreille
- 34 Économie**
Évolution récente de l'industrie chimique française (1^{re} partie)
par François Guinot
- 41 Les livres**
Analyses des livres reçus
- 45 Pages d'histoire**
La naissance des formules moléculaires en chimie organique
par Albert Kirmann
- 50 Communiqués et informations**
- 54 Informations S.C.F.**
Élections
Réunions
Communiqués S.C.F.
Compte rendu des séances des Sections régionales
Demandes et offres diverses
Sommaires des fascicules du mois de décembre 1973
du Bulletin de la S.C.F.

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 Tréfoüel
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.

Un art planétaire (*)

par Victor Vasarely



Les rapports entre artistes sont des plus complexes. Les causes en sont nombreuses : l'origine, l'âge, les niveaux d'éducation et de culture, la situation sociale et matérielle, l'appartenance idéologique, politique, le choix entre écoles et tendances, le degré de réussite (consécration, distinctions), sans parler des facteurs subjectifs, psychologiques et caractériels. Toutes ces données évoluent, se croisent, se complètent, se renforcent ou s'affaiblissent, se modifient, se contredisent, se heurtent, s'annihilent à travers l'immense paysage de la vie des arts qui se déploie dans des durées relatives.

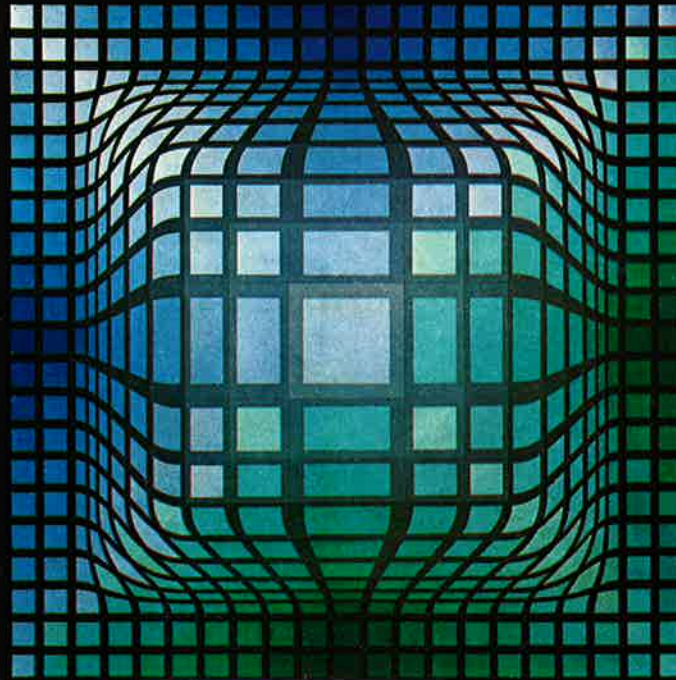
L'âge, autrement dit « la lutte des générations », constitue l'un des facteurs les plus troublants. Les artistes contemporains peuvent avoir le même âge, mais aussi un quart, une demi ou une génération de différence dans le sens ascendant ou descendant. Mais, qui est jeune ? Qui est âgé ? Un vieillard de

(*) Reproduit avec l'aimable autorisation de la revue *Preuves*. Nous remercions vivement l'éditeur Fernand Hazan, 35-37, rue de Seine, Paris-6^e, qui nous a permis de reproduire les œuvres de V. Vasarely qui illustrent ce numéro de *l'Actualité Chimique*. Elles sont extraites du livre « Vasarely » de Marc Hallain (série « Ateliers d'aujourd'hui »).

l'avant-garde fait une œuvre jeune, un jeune peintre académique fait un art de vieillard (1).

Qui sont les maîtres? Qui sont mes maîtres? Idées et sentiments fluides, incertains, s'entremêlent durant notre longue maturation. Les influences sont successives, multiples, conscientes ou non. On commence puis on recommence à concevoir, à créer inlassablement. Une voie prometteuse s'achève en cul-de-sac une autre, étriquée, s'élargit pour finir en voie triomphale. Les œuvres fêtées vieillissent, puis chutent subitement, d'autres émergent du néant et s'imposent magistralement. Car le temps passe, les « contenus » se vident au bout d'une décennie ou deux, l'éthique, l'esthétique, les fonctions, ont changé de fond en comble. Ainsi

paresseux, des drogués, des pessimistes, tout comme des êtres sains, combattifs et naturellement optimistes. Certains vivent « hier », d'autres déjà « demain ». Les uns sont des analystes, les autres ont le don de synthèse. Tel type d'homme est asocial, égocentrique, mégalomane, farouchement individualiste, l'autre généreux, humaniste, tendant vers l'universel. Pour l'un, réussite veut dire argent, succès, renommée de sa signature et de sa personne, pour l'autre, c'est l'œuvre seule qui compte. Il y en a qui « sentent » les plafonds, les fins de chapitre, les voies sans issue. Ceux-ci sacrifieront leur présent à l'avenir, seront capables d'aller au-delà, apporteront une graine nécessaire au renouveau. D'autres, victimes de leur sensibilité, amoureux de la culture et de la tradition, convaincus de l'immutabilité des sujets, des



passerons-nous de l'admiration à la révolte, enfin au dénigrement vis-à-vis de nos « maîtres » d'autant, tandis que d'autres, ignorés, s'élèveront au plus haut de notre estime. Cette cristallisation des préférences, au bout de notre formation, est-elle subjective seulement? Certes pas. Pêle-mêle, Héraclite, Descartes, Engels, Euclide, Kepler, Einstein, Lulli, Wagner, Armstrong, Ucello, Cézanne, Klee, résistent universellement aux morsures du temps.

Peut-on parler de chance au départ? Ceux qui naissent « occidentaux » partent en position de force, mais ceux qui naissent « sous-développés » peuvent avoir une formule génétique imbattable. Il existe, par nature, des

(1) Le Matisse octogénaire des collages est devenu le plus jeune de mes maîtres. Seurat, mort très jeune, le demeure perpétuellement. Quant aux jeunes qui croient être en tête, parce que jeunes, ils se rendront vite compte qu'il ne suffit pas d'exposer une bizarrerie, ou avoir une idée incongrue, pour construire une œuvre. Si une certaine idée-ambiance survit autour de Duchamp-Villon ou d'Yves Klein, leur œuvre plastique, proprement dite, reste minime.

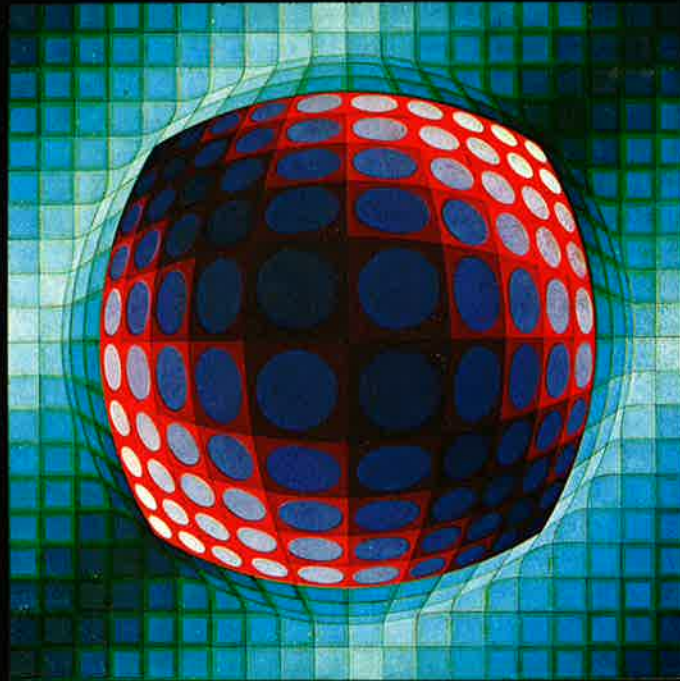
contenus et des valeurs, ne seront que des stagnants. Ces extrêmes sont cités à titre d'exemples, en fait la majorité des artistes est constituée de types intermédiaires, sorte de mélange en dosage variable de ces extrêmes, bons ou mauvais. Le dénominateur commun étant les arts plastiques, imaginons de quelle diversité se compose la faune envahissante des créateurs.

Le mobile d'action, chez tout artiste, est la certitude de son propre génie, mais l'inconnu de la voie choisie, et la lenteur de la réussite, le rendent prudent et l'obligent à l'éclectisme vis-à-vis des confrères. La constitution des salons, des groupes ou des écoles est chose fréquente. Tout s'arrange au départ puis, les différences se creusent, des ténors émergent, se contredisent, les groupes se scindent ou se désagrègent. Ainsi deviendront rivaux des collègues d'une même tendance au départ, mais déjà différemment interprétée, adversaires, de tendances parallèles ou dissemblables, enfin ennemis, de tendances opposées. L'artiste qui croit avoir dit, ou qui a déjà dit, son mot deviendra solitaire, les rapports de camaraderie

et de métier cesseront, les souvenirs mêmes tourneront à l'aigre-doux.

La culture demeure tabou. Une grande partie de l'humanité s'attache farouchement au passé par nécessité sentimentale « complexe de fixation à la mère ». Le berceau, l'église, le palais, la bibliothèque et le musée survivent en tant que symboles imprégnés sous des formes diverses, dans tout être, quel que soit son niveau d'avancement ou son origine. Préhistoire, Moyen âge, sous-développement et modernité ne sont-ils pas toujours, et partout, présents? 1 % de l'humanité, seulement, regarde le futur et constitue l'avant-garde du progrès en tout domaine. Si, dans les sciences exactes et dans la technologie, l'élimination du révolu est

Puisque les mutations fondamentales, voire les ruptures sans retour, s'attachent aux noms des précurseurs très rares, la masse des artistes évoluera à cheval entre deux mondes en conciliant, prudemment, les recettes du passé avec les trouvailles du présent. Si le Cubisme et le Dada (destructifs), le Stijl, les Puristes, et en tous cas le Bauhaus (constructifs) étaient des révolutions, le Surréalisme, la Non-Figuration, l'Abstraction Formelle, Lyrique ou Tachiste, et sans doute le Pop, ne représentent que des mouvements transitoires, ne provoquent que des engouements passagers poétiques, et non pas plastiques, et ne joueront, à la longue, qu'un rôle anecdotique. Autres considérations : dans le passé, le métier était précis. Le Maître-Artisan y excellait et le transmettait aux générations suivantes. La Modernité



automatique, les sciences humaines et les arts continuent à charrier les lourds héritages indéfiniment. D'où la sage nécessité de la révision des valeurs, et l'explication des révolutions culturelles (2).

Mais, revenons aux conflits entre artistes. L'art des sentiers battus n'est pas forcément mauvais. La diversité technique des Beaux-Arts, la sensibilité dite personnelle, enfin un talent réel, peuvent donner l'illusion du renouveau dans un genre qui a atteint, depuis longtemps, ses limites (3). Les créateurs de ces genres, retardataires et contemporains à la fois, sont encore très nombreux, et constituent des micro-univers redoutables mettant en doute l'effort des vrais novateurs. Et d'autant plus que, l'amateur, la critique, et le marchand sont toujours plus à l'aise avec eux.

(2) La majeure partie de l'humanité demeure esclave de ses dieux, de ses idoles, de ses génies, lesquels ont fait leur temps.
(3) Pensons aux réussites de Bernard Buffet jeune, et à l'œuvre mûre de Giacometti.

« libérale » a accéléré le mouvement, a élargi l'éventail des fonctions plastiques (4), a mécanisé la technique, a centuplé le nombre des artistes et, enfin, a changé leur éthique. Désormais, ils se nomment maîtres eux-mêmes. Donc, chef-d'œuvre à très lente élaboration, humilité, voire anonymat hier, production ultra-rapide, quantitative, prétention, recherche d'une réussite fulgurante par tous les moyens de la publicité, aujourd'hui. Les contours des grandes disciplines plastiques s'émeussent, des fonctions extraplastiques apparaissent dans leur sein, nous troublant et nous dépaysant. La critique d'art ne sait non plus à quel dieu se vouer. En effet, les déchets en boîtes de plexiglas, série d'objets

(4) En dehors des classifications habituelles : Beaux-Arts (peinture-sculpture-architecture), Arts Décoratifs, Arts Appliqués, Arts et Métiers, on assiste à l'élargissement considérable, quelquefois fantaisiste des disciplines parallèles : plasticiens, coloristes-conseils, stylistes, aménagistes, paysagistes, designers, et j'en passe ! On ne suit plus aveuglément la distinction de l'élite entre Grand Art et Art Mineur.
La peinture — appelée désormais « plasticité » — passe de la subordination à l'égalité avec l'architecture. « Plasti-cité » = style.

noyés dans du polyester, les montagnes empaquetées dans du nylon, les gonflages et les compressions, le Minimal-Art et le Eat-Art, le recours à la mécanique, aux servo-moteurs, à la cybernétique, au magnétisme, au néon, au laser, aux ultra-sons, aux odeurs, au gigantisme et à la négation, aux happenings (tout en constituant des expériences passionnantes) sortent, par leur caractère du domaine spécifique des arts plastiques. Ces participations et ces manifestations distrayantes, excitantes ou contestataires, n'ont que peu de rapports avec la peinture-sculpture-architecture. Elles ne s'adressent plus aux constantes esthétiques de notre être, mais tentent de nous décharger de l'angoisse des grands changements que nous vivons.

Les secondes, les minutes, les heures, les jours, les semaines, les mois, les années s'écoulent d'une réserve de futur inépuisable pour se transformer inexorablement en passé. De décennies en siècles, de siècles en millénaires, l'Histoire s'obscurcit en Préhistoire, pour s'évanouir dans la nuit des âges bio, géologiques et astraux. Le Présent n'est qu'infinitésimal or, depuis toujours, l'homme a voulu fixer, prolonger, « éterniser » ce présent, conscient de sa finalité. Conscient, aussi, de la continuité de l'Univers physique et de celle de l'humanité physico-psychique. Il crée donc des temps artificiels « durables » : ceux des coutumes, de l'éthique, des lois, des inventions, des créations et des constructions. Les micro-temps des faits divers quotidiens de la vie, subjectifs et personnels, s'entassent dans la mémoire pour survivre, embellis, dans les souvenirs. La Civilisation, l'étendue de ses Cultures (en partie mortes, en partie survivantes) émerveillent et accablent à la fois l'artiste. Rempli d'angoisse, il transpose, il compare, il fait le bilan de son propre apport, il songe au temps vécu, il s'interroge sur le temps lui restant à vivre. Il ne peut choisir, seulement accepter sa destinée d'artiste, éphémère ou « éternelle ». D'où son déchirement entre mode et style, pourtant complémentaires. L'un nourrit le quotidien, l'autre irradie durablement la qualité : bulle de savon et vitrail sont pareillement beaux, pour l'instant ou pour des siècles (5). Le choix de l'artiste « passif-poétique » ou « actif-constructif » se répercutera sur le caractère de sa création. C'est avec les mêmes matériaux de base qu'on crée du périssable ou du durable, du sensible versatile ou de l'intellectuel tenace, de l'éclatant ou du rayonnant, du facile agréable ou du grave difficilement accessible, du joyeux à fleur de peau, ou du profondément subjuguant... mode et style ? On ne peut pas opter pour l'un ou pour l'autre, seulement, tantôt pour l'un, tantôt pour l'autre (6). La nature, avec l'extrême contraste de ses paysages terrestres et océaniques, glaciaux, étouffants ou doux, grandioses ou infimes, nous fournit l'exemple.

A mon tour, je tenterai de figer le présent, de démontrer le style de notre temps, dû au « hasard et à la nécessité ». Perdu dans les « splendeurs » des Pyramides, de l'Acropole, du Forum, des Cathédrales, des Châteaux et des Palais, l'homme cultivé n'a jamais estimé les constantes du génie humain : la géométrie, les structures

(5) Si le style se perpétue trop longtemps, c'est la stagnation, si les modes se prolongent (leur propre étant de se détruire) la civilisation devient décadente.

(6) « Tournedos Henri IV » et « potée » ; « Versailles » et « Caravane-Camping » ; « Sonate pour Violon solo » et « La Java bleue » ; « Le Cid » et « L'arroseur arrosé » ; « La Sixtine » et « Juliette de mon cœur » ; « Potemkine » et « Mickey » ; « La Maïeutique » et « La tête et les jambes »...

Je constate, dans ma propre œuvre, une grande diversité. Certaines de mes compositions sont d'une rigueur extrême : sobres ou simplement plaisantes. Je m'adresse, sans doute instinctivement, à un très large éventail de préférences, allant des « connaisseurs » à tout le monde.

et les signes. Or, le rond (roue, vitesse, communication, machine, progrès), le carré (feuille, imprimerie, damier, meubles, constructions, fenêtres sur le monde), le spectre (couleurs, nuances, gammes, polychromie, joies visuelles), le solfège (chants, musique, harmonie, polyphonie, joies auditives), l'abécédaire (langues, poésie, littérature, bibliothèques, presse, toutes les connaissances), les chiffres (sciences du zéro à l'infini), sont les unités de base de toute création humaine. Du plus simple, le grain de sable, au plus complexe, le cerveau humain, l'Univers se crée à partir des constantes unitaires. Là-dessus, la descendance des artistes devrait enfin tomber d'accord ! La création était, est et sera collective ; sans Léonardo da Vinci, il n'y aurait pas eu de Cézanne, sans Cézanne, il n'y aurait pas eu Mondrian..., et ainsi de suite. Enfin, le but de toute œuvre humaine que sa gestation soit consciente ou inconsciente, ne peut être que social (7).

A qui nous adressons-nous ? Le public, la multitude, cette grande inconnue, renferme dans son sein, globalement, les types d'hommes, tels que les « cultivés », les « connaisseurs », les « amateurs », les « intéressés », les « participants », les « mordus », ceux qui sont « à la page », puis les « snobs », les « discuteurs », les « contestataires », les « hostiles », et enfin les « indifférents » : la « majorité silencieuse », avec sa fameuse fourchette qui peut faire pencher la balance, dans un sens ou dans l'autre. Toute société, dite libérale, est versatile, elle subit la publicité, la propagande, les influences, qu'elles soient d'ordre matériel, moral, politique, ou simplement celles de la mode. Il ne s'agit pas de larmoyer sur une réussite personnelle manquée. Celles-ci, pour la plupart éphémères, obtenues par débrouillardise, comptent peu... Quant aux vraies ? Le monde se console très bien avec des consécration posthumes. Entendons-nous une bonne fois : ce n'est pas l'autosatisfaction, mais l'apport à l'humanité qui compte pour tout novateur authentique. Or, la recherche, la théorie et l'œuvre de cette nature, demandent une longue maturation. Créer, cimenter, étaler les fonctions dans le style de notre époque, nécessitent, en dehors du temps et des moyens, le consentement d'une majorité publique, et le concours des administrations étatiques. Une société endormie, ou conservatrice, ou tatillonne, ou dictatoriale, ou vicieuse, fera avorter les meilleures intentions, et enfoncera ses citoyens dans un sous-développement intellectuel et artistique.

Un terme nuisible est à la mode : « la société de consommation », écœurant et bloquant la plupart des consciences. Or, pour subsister, tout être « consomme » nécessairement de l'oxygène, des calories, des vitamines, des produits industriels, des constructions, des énergies et aux niveaux plus complexes, des sciences et des arts. Ce n'est donc pas la consommation, nécessité vitale de tout être, qui est en cause, mais

(7) Je ne saurais pas m'étendre sur l'ensemble des constantes, faute de temps et de connaissances suffisantes. Parlant en lieux communs, et pour cause, je ne m'adresse pas aux gens de « haute culture », mais à la masse dite « inculte », le nouvel auditoire universel par excellence. Car, il y a crise de civilisation : La littérature, la poésie, l'opéra, les sciences humaines, reculent. Aristophane, Shakespeare, Corneille, n'intéressent plus que ceux qui ont appris par cœur leur histoire, vraie ou fausse. Il serait aberrant d'enseigner l'énorme volume de la culture passée à la masse qui n'a, ni la possibilité, ni la nécessité d'acquiescer ces connaissances mortes. Ce qui était valeur en Homère, en Cicéron, en Erasme, répété, cité, filtré, anonymisé, a fini par être assimilé par toutes les connaissances, grâce aux références des mass-media. Jamais présent ne fut plus riche que le nôtre ! Est civilisé celui qui consomme les produits physiques et psychiques du présent. S'opposer au culte du passé est le comportement de tout être qui apporte du nouveau. La fatalité veut qu'il élabore, en même temps, son propre passé.

l'aliénation du consommateur, et la façon dont on abuse de cette nécessité. J'ose préconiser la fin de l'œuvre dite « art pour art », dégénérée en marchandise, objet de spéculation. Les livres de poche, les disques, les multiples, les video-cassettes, enfin les cités polychromes constituent des étapes d'approche vers une ère où la consommation de la beauté artificielle (l'œuvre de l'homme) sera gratuite, comme l'est celle de la nature. Nous ne sommes qu'à l'aube d'une conscience universelle... A peine dix mille années d'histoire de l'homme intelligible ne constituent qu'une seconde des âges à venir.

J'aime le présent ! Horreurs et splendeurs s'alternent, changent même de place, selon l'échelle à laquelle on les perçoit. Approchons New York la nuit tombante... au-dessus du smog, la ville aux millions de fenêtres, en couleur-lumière, apparaît immatérielle, céleste... Lorsqu'on y pénètre, l'enchantement vire au cauchemar. Les désolants combinats de la Ruhr ou de la Suède, par vol nocturne, se métamorphosent en joyaux, en colliers de perles, en diadèmes. Il suffit d'un rayon de soleil couchant pour que les lugubres H.L.M. — vues en pleine vitesse d'une autoroute — se muent en mégapoles fabuleuses : tout en ivoire. La modernité a aboli l'échelle humaine et la règle d'or, a renversé la hiérarchie des valeurs, a rendu relative la beauté.

De ce qui précède, le lecteur peut, d'ores et déjà, déduire mon option qui s'appuie sur des références tangibles et contrôlables. Le long cheminement de mes recherches, avec ses détours inévitables, mais aussi avec ses jalons convaincants, est présenté depuis deux ans au Musée Didactique de Gordes, dans le Vaucluse. La conclusion de cette œuvre ne pouvait être qu'une Fondation reconnue d'utilité publique ayant un but précis : la lutte contre les nuisances visuelles dans la cité moderne. Les bâtiments de cette Fondation se construisent à Aix-en-Provence, je tenterai d'esquisser, ici, l'essentiel de son futur programme.

Nous commencerons par Donner à voir : 1. Des exemples d'intégrations « intérieures ». 2. Des exemples d'intégrations « extérieures ». 3. Des exemples de « paysages artificiels », dits de « grands ensembles ». 4. Des exemples « d'aéro-paysages » de toute la région, et cela par le truchement de nos murs-exemples et de nos expositions perpétuellement renouvelées. 5. Nous offrirons à nos visiteurs nos brochures, plaquettes, livres et documents en images. 6. Nous organiserons des conférences, colloques et séminaires, tous enregistrés sur bande magnétique, en vue d'impression et de diffusion ultérieures plus larges. Par la suite, 7. Nous présenterons nos programmes audio-visuels. 8. Grâce à notre écran électronique, nous mettrons au point une participation active du public, en lui accordant une liberté de choix esthétique. Cette action, débouchant sur la psychologie expérimentale, nous permettra l'établissement d'une vérité statistique des préférences visuelles subjectives des diverses ethnies : l'idée du « Folklore Planétaire ».

La première action de notre Fondation consistera à prouver que Sarcelles, La Courneuve, les nouveaux quartiers d'Ivry, de Pantin, de Saint-Denis (et, bien entendu, ceux du monde entier), auraient pu être bien plus humains, bien plus beaux, bien plus agréables à vivre, si l'élémentaire esthétique avait été intégrée dans leur volume avec goût et avec amour. Je décharge les architectes : ils ne sont pas fautifs, mais victimes d'un système. Pour l'instant, il faut accepter une situation de fait, en tirer les leçons, et proposer des améliorations pour des ensembles déjà existants. Voilà notre premier but le plus immédiat.

Notre deuxième action consistera d'influencer, par nos exemples, tous ceux qui ont un rôle à jouer dans les constructions à venir. Ici nous interviendrons au départ, et non après coup. La mise en place de nos dispositifs vise ce deuxième but, non moins important. Ces deux options (solutions pour les schémas existants, et propositions pour des schémas à venir) visant à l'embellissement des constructions de loin les plus nombreuses dans les paysages urbains, contribueront à rehausser le style par excellence de notre temps. De plus, en harmonisant l'environnement, elles satisferont l'un des besoins psychiques essentiels de l'humanité : le plaisir de l'œil dont elle est le plus frustrée à cause du recul de la nature.

Vu l'énormité et la diversité des problèmes que pose la construction des grands ensembles : conception tenant compte des nécessités, expropriations, autorisations, normes de salubrité, viabilités, matériaux, projets, plans, devis, prix, contrats, trames, technicité, services publics, etc..., il faut préciser notre terrain d'action. Notre objectif ne peut être que l'esthétique. Nous nous efforcerons : 1. De faire connaître notre option sur la théorie des Fonctions Plastiques. 2. De faire adopter l'idée de l'Alphabet Plastique, comportant : a) l'Unité Formelle, b) une méthode de base linéaire, c) l'application de nos onze Gammes Colorées, comportant chacune 22 Nuances, partant du blanc et aboutissant au noir, d) la Permutabilité de nos Unités Forme-Couleur, e) la manière de programmer en composition rigoureuse les structures banales, f) l'utilisation de nos Paramètres et de nos Trames expérimentées : celle du Damier, du Triangle équilatéral, du Losange, de l'Hexagone, de l'Hexagone Axonométrique et de celle de l'Octogone. 3. De réaliser la transposition d'une idée Plastique, donc purement Artistique en une idée Architectonique : a) par l'établissement de Maquettes au 1/20^e et au 1/50^e, b) par la définition de la palette choisie (ciment coloré, grès, céramique, pâte de verre, mosaïque, peinture, métaux traités, matières de synthèse, etc...) (8). Toutes ces variantes figureront intégrées dans nos murs. Quant aux maquettes, elles seront exposées d'une manière permanente et renouvelée.

Lorsque notre section édition fonctionnera, nous mettrons à la disposition des écoles primaires des jeux « Folklore Planétaire » n° 1, n° 2, n° 3 et n° 4, afin d'habituer l'œil des jeunes à la Plasticité Pure. Nos Unités Bivalentes mais Permutables, découpées en papier (222 nuances, et en toutes formes), nos Gammes et nos exemples de Permutations seront mis à la disposition des écoles spécialisées.

Nous sommes conscients que notre option — bien que primordiale — n'englobe pas la totalité des problèmes des cités. On construit des habitats « améliorés » et de « haut standing ». Les quartiers résidentiels, ceux des plages et des sports d'hiver se multiplient. D'autres réalisations ambitieuses — d'initiative privée — voient le jour : les buildings abritant banques et bureaux, les

(8) La mutation fondamentale des techniques de construction est en cours. Le métier ancestral du maçon sera progressivement remplacé par la préfabrication industrielle des unités architectoniques qui correspondent, en pratique, avec l'esprit de nos unités plastiques.

La construction est une continuité. On ne peut pas raser, d'emblée, les quartiers centenaires, seulement étendre les faubourgs et créer des villes-champignons... en largeur, en hauteur, sous terre ou sur l'eau selon les nécessités. La technologie du bâtiment se perfectionnera, l'aspect visuel changera et se diversifiera, mais les constantes fondamentales, dues au système métrique et arithmétique, demeureront. Nous sommes conscients de la pérennité des trames urbaines et des tissus cellulaires des agglomérations sociales.

grandes manifestations de l'industrie et du commerce créent leurs foires et expositions universelles aux mille pavillons. Dans tous ces cas, les moyens sont souvent énormes, l'architecte a l'embaras du choix des matériaux nobles, son œuvre peut être belle sans intervention du plasticien, ou seulement par une intervention limitée de celui-ci dans un endroit désigné d'avance. Ici, nous ne parlerons pas d'intégration, mais de décoration. Pensons, aussi, aux « compromis » indispensables, aux restaurations et aux raccords nécessités par la présence de valeureux vestiges du passé.

Après la description succincte de la spécificité de notre programme, je vais préciser une limitation que je me suis imposée, limitation qui, en réalité, n'en est pas une, voici pourquoi : les habitations à loyer modéré, les grands ensembles, véritables villes-champignons, émergent des faubourgs et submergent les paysages sous toutes les latitudes, de Mourmansk à Cape Town, de Tokyo à Los Angeles, de Rio de Janeiro à Pékin. Le « hasard et la nécessité » ont voulu que le style de notre temps se cristallise dans les nombres progressifs de ces constructions. La courbe de la démographie grimpe mondialement, le sous-développement persiste or, il faut construire pour loger. L'affrontement planétaire des idéologies contradictoires, la crise des sociétés, les guerres, qu'elles soient sanglantes ou économiques, dissimulent mal une vérité : désormais, les problèmes et leur solution ne se situent plus au niveau individuel, mais bien au niveau de la collectivité. L'individu éphémère n'est qu'une cellule, nuisible ou bienfaisante, d'un corps appelé humanité. Les besoins physiques et psychiques des hommes sont inégalement répartis. Les plus nombreux, les plus pauvres, étaient et sont encore les plus mal logés. Ces habitats « neufs » sont omniprésents, visibles de l'intérieur de la ville ancienne, visibles aux approches : par trains, par voitures, par avions. De leur enceinte, la nature a été chassée, leur structure est monotone, leur aspect est triste, souvent laid, et ils constituent une nuisance visuelle, sans exception, pour tout le monde.

L'aménagement du territoire, l'urbanisme à l'échelle des régions, la mise en place des voies de communications, les gares et aéroports, l'implantation des usines, des combinats, ouvrages de la technologie, la construction des écoles, des facultés, des universités, des musées et des stades, les problèmes du tertiaire : bureaux, services, administrations, monuments publics et de prestige, en un mot tout le prospectif architectural demande des centaines de milliers de compétence et de spécialisations. Tout en inscrivant cette liste dans notre calendrier pour un approfondissement futur, nous entendons nous consacrer, surtout, à l'amélioration plastique des Grands Ensembles qui constitueront notre spécialité. Car, mode et style sont indéfinissables dans l'immédiat, l'avant-garde débridée, fantaisiste, « scientiste », crée, en même temps, ses merveilles et ses horreurs, l'artiste rêve avant de réaliser, nous ne voulons pas discuter indéfiniment, mais agir dans l'immédiat.

Nous ne croyons pas à la baguette magique. Prétention, génie, mégalomanie, sont rayés de notre vocabulaire. Transformer la désolante grisaille quotidienne des déshérités en une ambiance de beauté et de gaieté, est une tâche, peut-être plus importante, que de construire des « merveilles », même lorsqu'il s'agit de Chandigarh ou de Brasilia.

Pour terminer, je m'efforce de dissiper un malentendu, et d'exprimer un vœu. Je parle de « ma » théorie, de « mon » alphabet, de « mes » prototypes-départ... mais, dans mon apport, je sous-entends celui des maîtres qui m'ont précédé dans la voie. La transmission de génération en génération des constantes de base, si évidentes dans les disciplines des sciences exactes, n'est point admise chez les artistes d'aujourd'hui. C'est de cela que souffre le style du présent. Je rêve d'une continuité dialectique des valeurs plastiques, de leur étalement sous toutes les latitudes, de leur diversification au niveau des ethnies, et enfin de leur acceptation à l'échelle de l'individu. Pourvu que les jeunes entendent mon appel, un certain bonheur de l'homme en dépend.

Les « facteurs orbitaux » en chimie organique *

par Nguyen Trong Anh

(Laboratoire de chimie théorique, Bâtiment 490,
Centre d'Orsay de l'Université Paris-Sud,
91405 Orsay)

La résolution de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour certains systèmes bien particuliers, par ex. une particule se déplaçant dans un champ de potentiel constant, dans un champ coulombien, etc. Pour des molécules organiques courantes, même une résolution approchée de l'équation de Schrödinger soulève de grandes difficultés. Pour cette raison, jusqu'à une date très récente (1965), les organiciens traitaient habituellement les problèmes de structure et de réactivité en faisant intervenir :
les facteurs électrostatiques : deux charges de même signe se repoussent, deux charges de signes contraires s'attirent;

les facteurs stériques : deux solides ne peuvent occuper le même espace au même moment.

Sur ce fond de Physique classique étaient « plaquées » quelques concepts quantiques ; covalence, aromaticité, résonance, contrôle stéréoelectronique... L'ensemble est bâtard mais permet cependant de rendre compte assez bien des résultats expérimentaux (1). Il reste toutefois un certain nombre de réactions qui échappent totalement à ces explications, à tel point qu'on les a surnommées des « réactions sans mécanisme » ! (2).

Ces exceptions s'expliquent très bien par les règles de Woodward-Hoffmann (3). L'existence de ces règles montre que, même pour une interprétation qualitative des mécanismes réactionnels, il est nécessaire de considérer, à côté des facteurs électrostatiques et stériques, une 3^e catégorie de facteurs qu'on peut appeler, faute d'une meilleure dénomination, les « facteurs orbitaux » (4). Ces facteurs ne peuvent se comprendre que dans le cadre de la Chimie quantique. Quand les règles de Woodward-Hoffmann s'appliquent, les facteurs stériques et électrostatiques sont négligeables devant les facteurs orbitaux. Des travaux récents ont montré que même dans des problèmes où semblent prédominer les facteurs stériques (cas des problèmes d'analyse conformationnelle) ou électrostatiques (cas des réactions ioniques), il est nécessaire de faire intervenir les facteurs orbitaux si on veut faire une analyse suffisamment fine des résultats expérimentaux (*vide infra*).

(*) Les théories exposées dans cette mise au point s'appliquent à tous les domaines de la chimie organique et sont largement utilisées en photochimie. C'est pourquoi nous les publions dans la série des articles consacrés à cette discipline.

La présente mise au point comprend 4 parties :
 Dans la première partie, nous rappellerons quelques résultats principaux de la méthode des perturbations qui est la façon la plus simple et la plus commode d'introduire les facteurs orbitaux ;
 Dans la deuxième partie, nous démontrerons les règles d'aromaticité et nous en déduirons les règles de Woodward-Hoffman pour les réactions péricycliques ;
 Les deux dernières parties traitent des cas où les facteurs orbitaux sont présents sans être nécessairement prédominants. Dans la troisième partie, nous examinerons quelques problèmes structuraux difficilement explicables par l'analyse conformationnelle classique ;
 Enfin, dans la quatrième partie, nous étudierons la théorie H.S.A.B. de Pearson qui semble être la méthode la plus commode pour tenir compte simultanément des facteurs électrostatiques et orbitaux.

Première partie : rappel de quelques résultats de la méthode des perturbations

Quand on mélange deux orbitales ϕ_A et ϕ_B d'énergies E_A et E_B , on obtient deux nouvelles orbitales, l'une ϕ_I plus stable et l'autre ϕ_{II} moins stable que les orbitales de départ. En première approximation, la stabilisation est égale à la déstabilisation. Deux cas sont à distinguer (Fig. 1) :
Cas a. Si ϕ_B et ϕ_A sont dégénérées, c'est-à-dire si $E_A = E_B$, la perturbation est dite de premier ordre. Dans ce cas, la variation d'énergie des orbitales vaut $P_{AB} = \langle \phi_A | \hat{P} | \phi_B \rangle$ où \hat{P} est l'opérateur correspondant à la perturbation, c'est-à-dire au mélange de ϕ_A et ϕ_B . Pour une très petite perturbation, P_{AB} est un infiniment petit qui est, *grosso modo*, proportionnel au recouvrement S_{AB} entre ϕ_A et ϕ_B .
Cas b. Si $E_A \neq E_B$, la perturbation devient un infiniment petit du second ordre. La variation d'énergie vaut alors en effet $P_{AB}^2 / (E_B - E_A)$. Cette formule est valable si $E_B - E_A > P_{AB}$.

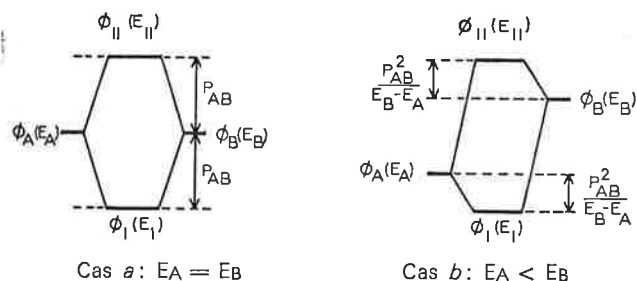


Figure 1. Mélange de deux orbitales ϕ_A et ϕ_B . Schéma énergétique.

Les orbitales ϕ_I et ϕ_{II} correspondent respectivement à une combinaison liante (recouvrement en phase) et à une combinaison antiliante (recouvrement en opposition de phase) des orbitales de départ :

$$\begin{aligned} \phi_I &= \lambda \phi_A + \mu \phi_B \\ \phi_{II} &= \mu \phi_A - \lambda \phi_B \end{aligned}$$

avec $\lambda \mu > 0$, λ et μ étant des constantes.

Des résultats précédents, on peut déduire les conséquences suivantes :

1. Une interaction à deux électrons (mélange de deux orbitales simplement occupées : fig. 2a; ou mélange d'une orbitale vide et d'une orbitale pleine : fig. 2b) stabilise le système car on abaisse l'énergie des deux électrons. Une interaction à quatre électrons en revanche ne peut pas stabiliser le système puisque l'énergie de 2 électrons, en ϕ_I , est abaissée tandis que l'énergie des 2 autres, en ϕ_{II} , est simultanément relevée. En fait, un calcul précis montre que la déstabilisation de ϕ_{II} est plus grande que la

stabilisation de ϕ_I : le mélange de 2 orbitales occupées est donc déstabilisant (fig. 2c).

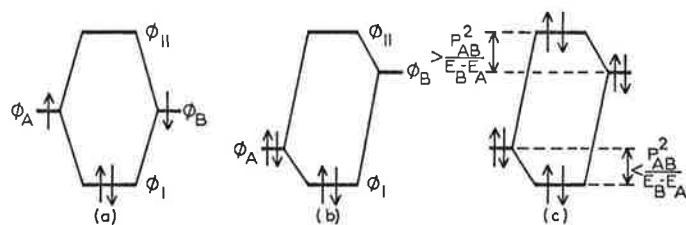


Figure 2. Interactions à 2 électrons (cas a et b) et à 4 électrons (cas c).

2. Soient trois orbitales ϕ_A , ϕ_B et ϕ_C . Supposons que ϕ_A et ϕ_B interagissent par une perturbation du 1^{er} ordre, que ϕ_A et ϕ_C interagissent par une perturbation du 2nd ordre. En d'autres termes, supposons que $E_A = E_B \neq E_C$. Si les recouvrements S_{AB} et S_{AC} ne sont pas très différents, on peut en général négliger la perturbation du second ordre devant celle du premier ordre. En effet P_{AB} est alors largement supérieur à P_{AC}^2 . Supposons maintenant que $E_A \neq E_B \neq E_C$. Supposons en outre que E_A soit plus proche de E_B que de E_C . Les perturbations de ϕ_A par ϕ_B et ϕ_C sont maintenant toutes deux du second ordre. Si les recouvrements S_{AB} et S_{AC} ne sont pas très différents, P_{AB}^2 et P_{AC}^2 auront des valeurs analogues puisque $|E_B - E_A| < |E_C - E_A|$. La perturbation de ϕ_A par ϕ_B , étant, inversement proportionnelle à $|E_B - E_A|$, est supérieure à la perturbation de ϕ_A par ϕ_C , qui est inversement proportionnelle à $|E_C - E_A|$.

D'une façon générale, plus deux orbitales sont proches en énergies, plus leur interaction est forte, à condition que leur recouvrement ne devienne pas trop petit. Un cas particulier intéressant est le suivant. Soit une réaction thermique entre deux molécules M et N. Les interactions stabilisantes sont à deux électrons et se produisent entre une orbitale occupée et une orbitale vacante : les orbitales occupées de M réagissent avec les orbitales vacantes de N, et réciproquement. Parmi les orbitales occupées de M, c'est la H.O. (plus haute O.M. occupée) qui est la plus proche des O.M. vacantes de N. Parmi les orbitales vacantes de N, c'est la B.V. (plus basse O.M. vacante) qui est la plus proche des orbitales occupées de M. Ces orbitales, H.O. et B.V., sont appelées par Fukui « orbitales frontières » (5). Il est bien évident que, sauf si les recouvrements frontaliers sont anormalement petits, la plus forte stabilisation est due aux interactions entre les orbitales frontières de M et de N (fig. 3a). Salem (6) a montré que pour une réaction photochimique entre M et

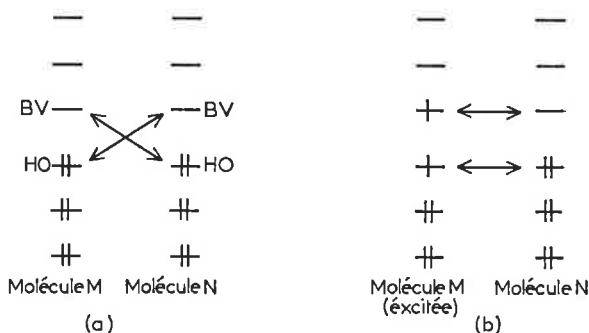


Figure 3. Les plus fortes interactions orbitales dans une réaction thermique (a) et dans une réaction photochimique (b).

N, les plus fortes interactions stabilisantes se produisent entre les orbitales simplement occupées de la molécule excitée M avec les orbitales, occupées ou vacantes, les plus proches (fig. 3b).

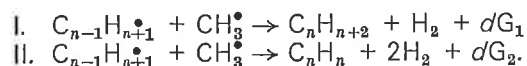
Deuxième partie : règles d'aromaticité et règles de Woodward-Hoffmann

I. Règles d'aromaticité

Nous dirons, imitant Dewar (7), qu'un annulène est *aromatique*, *non aromatique* ou *antiaromatique* s'il est plus stable, aussi stable ou moins stable que le polyène ouvert ayant le même nombre de carbones en conjugaison.

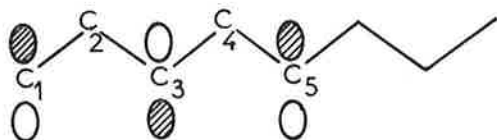
I. 1. Règle de Hückel.

Considérons l'union d'un radical conjugué linéaire $R = C_{n-1}H_{n+1}$ avec un radical méthyle CH_3 pour donner soit le polyène ouvert C_nH_{n+2} (réaction I), soit l'annulène C_nH_n (réaction II) :



Comme R est peu différent du polyène et de l'annulène, les variations d'énergie dG_1 et dG_2 peuvent être calculées par une méthode de perturbation. Chaque dG peut être décomposée en une somme de deux termes : le premier dG_σ correspondant à la variation d'énergie σ au cours de la réaction (ruptures de liaisons C—H, formation de liaisons C—C et H—H), le second dG_π correspondant à la variation d'énergie de conjugaison. Puisque nous voulons savoir si l'énergie de conjugaison cyclique est supérieure ou non à l'énergie de conjugaison du polyène ouvert, il nous suffira de comparer $dG_{\pi 1}$ et $dG_{\pi 2}$ pour savoir si l'annulène est aromatique.

Le radical R possède une orbitale π non liante dont la structure est caractéristique. Tous les coefficients des carbones de numéros pairs sont nuls. Pour les carbones impairs, les coefficients sont égaux et changent alternativement de signe :



L'interaction entre l'orbitale $2p$ du radical méthyle et les O.M. π du radical R comprend un terme du 1^{er} ordre (interaction avec l'orbitale non liante) et des termes du 2nd ordre qu'on néglige. Assimilons la perturbation P_{AB} à une variation de l'intégrale de résonance entre le méthyle et les carbones terminaux de R. Pour deux orbitales p pures, l'intégrale de résonance vaut zéro dans l'état initial et β dans l'état final. La variation est donc de β . Comme l'orbitale non liante de R est assimilable sur les carbones terminaux à des orbitales p multipliées respectivement par les coefficients c_1 et c_{n-1} on trouve :

a. Pour la formation du polyène, qui nécessite seulement la formation d'une liaison entre le carbone C_1 de R et le méthyle,

$$dG_{\pi 1} = 2c_1\beta$$

Le coefficient 2 indique que 2 électrons interviennent dans cette perturbation (un électron du méthyle et un électron de l'orbitale non liante de R).

b. Pour la formation de l'annulène, il est nécessaire de lier le méthyle aux deux carbones terminaux de R :

$$dG_{\pi 2} = c_1\beta + c_{n-1}\beta = (c_1 + c_{n-1})\beta$$

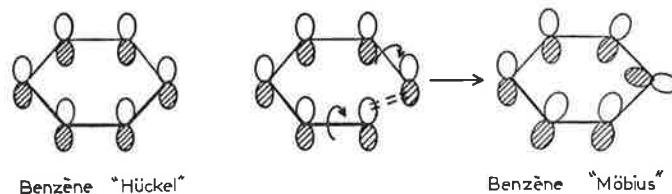
Si $n = 4q + 2$, $c_1 = c_{n-1}$ et par conséquent $dG_{\pi 2} = 2dG_{\pi 1}$. L'annulène est alors aromatique. Si

$n = 4q$, on a $c_1 = -c_{n-1}$, ce qui entraîne $dG_{\pi 2} = 0$ alors que $dG_{\pi 1} \neq 0$. L'annulène est alors antiaromatique. C'est la règle de Hückel.

I.2. Extensions de la règle de Hückel.

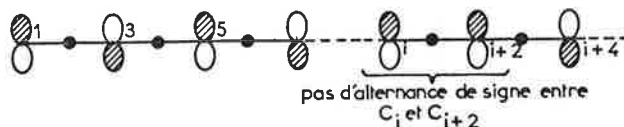
I.2. A. Cas des annulènes de Möbius, Règle de Heilbronner.

Soit un polyène conjugué C_nH_{n+2} . Nous prendrons ses orbitales $2p$ parallèles et se recouvrant en phase. En refermant la chaîne de façon que les orbitales de C_1 et C_n se recouvrent en phase, on obtient un « annulène de Hückel », aromatique pour $n = 4q + 2$, antiaromatique pour $n = 4q$. Si l'on tord la chaîne d'un demi-tour avant de la refermer, l'annulène aura la topologie d'une bande de Möbius :



Heilbronner (8) a montré qu'un annulène de Möbius est aromatique pour $4q$ électrons, antiaromatique pour $n = 4q + 2$. La démonstration de ce résultat est immédiate en utilisant toujours ces réactions formelles d'union entre un radical R et un radical méthyle.

Nous avons indiqué plus haut que dans l'orbitale non liante de R, les coefficients impairs sont égaux et changent alternativement de signes. Quand on tord la chaîne d'un demi-tour, les orbitales atomiques ne se recouvrent plus en phase : il y a une dislocation de phase, c'est-à-dire que pour 2 O.A. (par ex. celles des atomes C_i et C_{i+1}) le recouvrement se fait en opposition de phase. On démontre facilement que chaque fois qu'il y a une dislocation de phase, l'alternance de signe disparaît une fois :



Les signes des coefficients des extrémités du radical R dans l'orbitale non liante seront opposés pour $n = 4q + 2$, identiques pour $n = 4q$. La règle d'aromaticité pour les annulènes Möbius va donc être exactement opposée à la règle de Hückel. Comme l'alternance de signe dans l'orbitale non-liante disparaît autant de fois que le radical R présente de dislocations, on peut généraliser les règles de Hückel et de Heilbronner. Si le nombre de dislocations est pair, l'annulène obéit à la règle de Hückel, si ce nombre est impair, l'annulène obéit à la règle de Heilbronner.

I.2. B. Cas des annulènes Hückel à un nombre impair de chaînons.

Un radical linéaire R est un hydrocarbure alternant (9). Comme dans un tel composé, l'indice de liaison entre deux carbones de même parité est nul, la cyclisation en annulène n'entraîne aucune stabilisation : tout annulène ayant un nombre impair de chaînons est non aromatique. Cette règle n'est cependant qu'une première approximation (10).

I.2. C. Cas des ions Hückel.

On obtient un ion en enlevant ou en ajoutant un électron à l'orbitale non-liante d'un radical. En cyclisant un ion, la variation d'énergie est égale à l'énergie de cyclisation d'un radical diminuée (dans le cas d'un cation) ou augmentée

(dans le cas d'un anion) de l'énergie de perturbation d'un électron non-liant. D'après le paragraphe précédent, l'énergie de cyclisation d'un radical est nulle. Quant à l'énergie de cyclisation d'un électron non-liant, elle vaut $c_1 c_{n-1} \beta$. Cette énergie est stabilisante si c_1 et c_{n-1} ont même signe, c'est-à-dire si $n = 4q$. Le cation est alors aromatique et contient $4q-2$ électrons. L'anion est alors antiaromatique et contient $4q$ électrons. Si $n = 4q + 2$, c_1 et c_{n-1} ont des signes opposés. Le cation est antiaromatique et contient $4q$ électrons. L'anion est aromatique et contient $4q + 2$ électrons. En résumé, les ions obéissent aux mêmes règles d'aromaticité que les molécules neutres.

1.2.D. Molécules excitées.

Soient un annulène de Hückel et un annulène de Möbius contenant le même nombre d'électrons. L'un d'eux est forcément aromatique et l'autre antiaromatique. Quand on les excite dans le premier état excité, l'ordre de stabilité est-il encore le même ?

La combinaison des orbitales non-liantes du méthyle et du radical R donne, soit deux orbitales dégénérées non-liantes (cas de l'annulène antiaromatique), soit deux nouvelles orbitales, l'une liante l'autre antiliante (cas de l'annulène aromatique). Exciter l'annulène antiaromatique revient donc en première approximation à envoyer un électron non-liant dans une orbitale antiliante. Exciter l'annulène aromatique exige l'envoi d'un électron liant dans une orbitale antiliante, ce qui demande généralement plus d'énergie. Donc, l'ordre des stabilités est généralement renversé par excitation.

1.2. Cas des composés polycycliques.

Les règles de Hückel et de Heilbronner ne s'appliquent rigoureusement qu'aux monocycles. Des règles applicables aux composés polycycliques ont été proposées, mais aucune d'entre elles n'est complètement satisfaisante. Il vaut mieux étudier directement chaque cas, en écrivant formellement que le composé étudié provient de l'union de deux radicaux. Les exemples suivants montrent la puissance et les limites de cette méthode, due à Dewar (7).

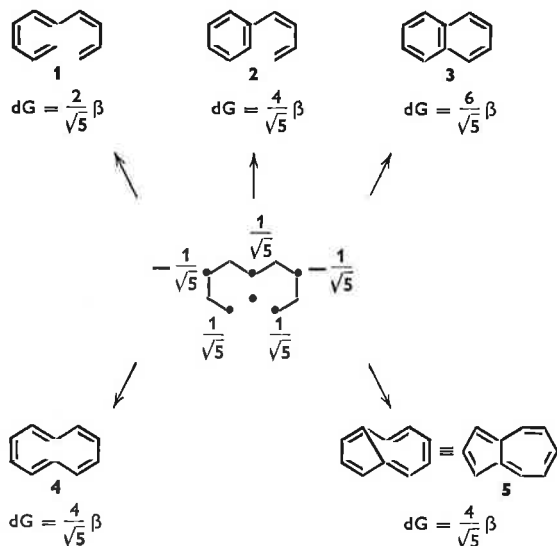
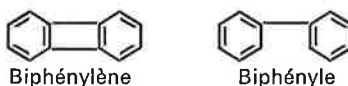


Figure 4. Comparaison de quelques systèmes conjugués en C_{10} .

Premier exemple. La figure 4 montre les diverses unions d'un méthyle et d'un radical C_9H_{11} conduisant respectivement au décapentaène **1**, au phénylbutadiène **2**, au naphtalène **3**, au cyclodécapentène **4** et à l'azulène **5**. Les coefficients de l'orbitale non-liante de R se calculent facilement. Tous les coefficients pairs sont nuls. Tous les coefficients impairs sont égaux et changent alternativement de signe et la somme de leurs carrés doit être égal à 1. Les énergies de cyclisation sont indiquées sous chaque figure. La comparaison de **3**, **4** et **5** avec **1** montre que ces trois

composés sont tous aromatiques. On peut même préciser que le naphtalène est le plus stable tandis que les deux autres ont, en première approximation, la même énergie de résonance. L'énergie de stabilisation de **3** étant supérieure à celle de **2** on en déduit que le naphtalène est non seulement aromatique dans son ensemble, mais chacun de ses cycles pris séparément est aussi aromatique. Ce résultat peut être généralisé : dans un composé polycyclique à noyaux accolés et tel que chaque carbone appartienne au plus à 2 noyaux, chaque cycle obéit à la règle de Hückel. Ainsi, dans le biphénylène, les deux noyaux extrêmes, contenant chacun 6 électrons, sont aromatiques, tandis que le noyau central contenant 4 électrons est antiaromatique. Sans



même avoir besoin de faire de calcul, on peut donc prédire que le biphénylène est moins stable que le biphényle qui n'a pas de cycle antiaromatique. C'est bien ce qui est observé : les chaleurs de formation à partir des atomes sont respectivement de 102 ev et de 109,76 ev pour le biphénylène et le diphényle.

Compte tenu du fait que l'énergie de résonance du butadiène est très faible, la comparaison des dG de **2** et de **3** suggère que le naphtalène a une énergie de résonance à peu près double de celle du benzène, ce que confirme l'expérience. Le prochain exemple montre les précautions à prendre quand on veut utiliser la méthode de Dewar de façon semi-quantitative.

Deuxième exemple. On peut considérer le benzène comme étant formé soit par l'union d'un méthyle avec un radical pentadiénylène, soit par l'union de 2 radicaux allyles (fig. 5).

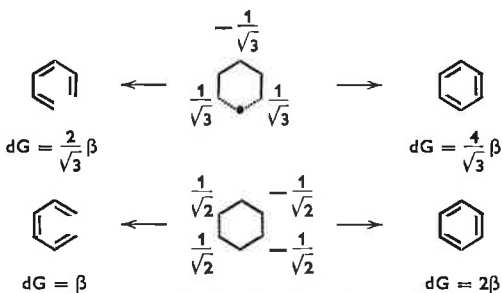


Figure 5. Deux modes de formation du benzène.

Dans le premier cas, l'énergie de résonance du benzène est de $1,15 \beta$, dans le deuxième cas, elle est de β . Il faudrait donc prendre β égale à 31 kcal dans le premier cas, à 36 kcal dans le 2nd cas. Le mode de découpage influant sur la valeur de β il faut donc faire attention quand on veut comparer les énergies de résonance de 2 molécules n'ayant pas le même nombre de carbones (biphényle et naphtalène par ex.). les découpages en radicaux étant alors forcément différents. Le prochain exemple montre que, même pour une étude qualitative concernant deux isomères, un découpage inconsidéré peut conduire à des résultats incorrects.

Troisième exemple. Soit à comparer le biphénylène et le bicyclo (6, 4, 0) dodécahexaène. On peut d'abord considérer un découpage en un radical allyle et un radical nonatétrénylène (fig. 6).

Ce découpage donne le biphénylène non aromatique. Suivant que l'union se fasse par la voie A ou par la voie B, le bicyclo(6, 4, 0) est antiaromatique ou non aromatique. L'équivoque peut être levée en remarquant que la variation dG calculée ici correspond à la perturbation du premier ordre, les termes du second ordre étant négligés. Or ces termes peuvent atteindre facilement 20 % du total. Ce total, qui représente l'énergie de résonance de la molécule, doit être le même quel que soit le mode de découpage ou d'union. La meilleure approximation correspond donc au

II. Règles de Woodward-Hoffmann

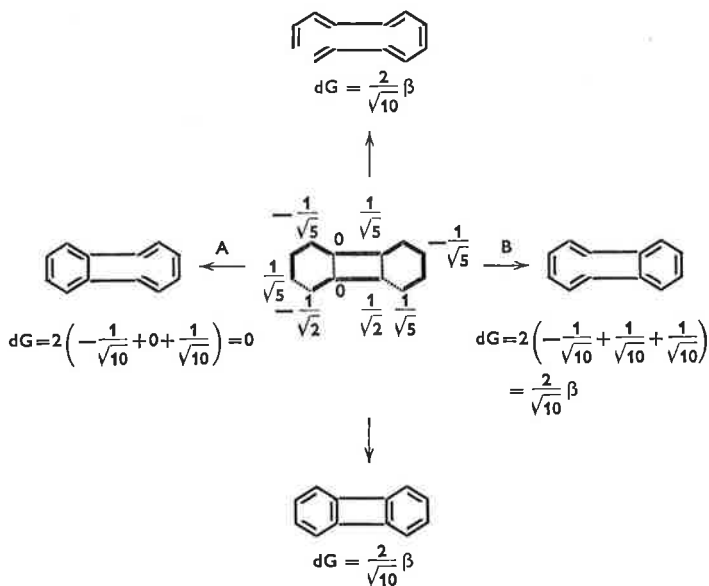


Figure 6. Union d'un radical allyle avec un radical nonatétrèneyle.

cas où le terme du premier ordre est le plus grand possible, c.-à-d. à la voie B. On en déduit que le bicyclo(6, 4, 0) est aussi non aromatique. Nous allons voir que d'autres modes de découpage donnent des résultats différents. Ainsi le découpage de la figure 7 donne l'ordre de stabilité décroissante suivant : biphenyle, biphenylène, phénylhexatriène, bicyclo(6,4,0). Le découpage de la figure 8 donne le phénylhexatriène aromatique et le bicyclo(6,4,0) non aromatique.

En résumé, les précautions à prendre pour appliquer la méthode de Dewar sont les suivantes :

1. Prendre chaque fois que possible un des radicaux du découpage égal à un méthyle.
2. Éviter de choisir un découpage tel que l'union lie un ou deux atomes ayant un coefficient nul dans l'orbitale non liante.
3. Ne pas comparer directement les dG provenant de deux découpages différents.

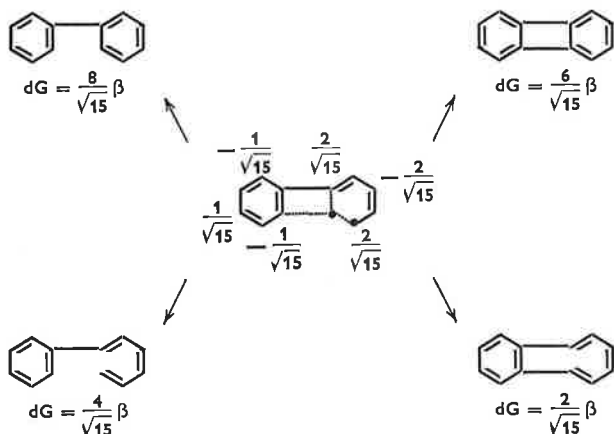


Figure 7. Union d'un méthyle et d'un radical phénylpentadiényle.

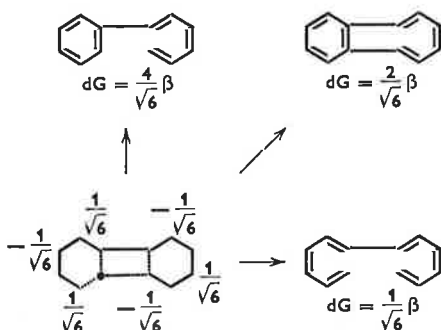


Figure 8. Union d'un méthyle et d'un radical undécapentaène.

On appelle *réactions péricycliques* les réactions possédant les trois propriétés suivantes :

1. La réaction est concertée, c'est-à-dire qu'elle se passe en une seule étape;
2. L'état de transition est cyclique : tous les atomes intervenant dans l'état de transition, et ceux-là seulement, forment un cycle dans l'état de transition;
3. Chacun des atomes fait intervenir une seule orbitale atomique au cours de la réaction.

Dans ces conditions, il paraît naturel de décrire l'état de transition à l'aide d'orbitales moléculaires construites sur ces O.A. comme base. Mais comme la structure de l'état de transition n'est pas connue, on ignore en particulier l'état d'hybridation des atomes du cycle ainsi que les distances qui les séparent. Deux approximations sont alors faites :

- a. Toutes les O.A. sont assimilées à des orbitales $2p$ du carbone;
 - b. Toutes les distances interatomiques sont prises égales, ce qui revient, dans l'approximation de Hückel, à prendre toutes les intégrales de résonance identiques.
- Avec ces simplifications, les O.M. de l'état de transition deviennent identiques à celles d'un annulène. Si l'annulène est aromatique (resp. antiaromatique), l'état de transition de la réaction, qui lui ressemble, sera de faible (resp. grande) énergie et la réaction sera facile (resp. difficile). D'où la règle de Dewar-Zimmerman (11) :
- Une réaction péricyclique est permise si son état de transition est aromatique, interdite s'il est antiaromatique.*

Cette règle résume élégamment, pour les réactions péricycliques, toutes les règles de sélection connues sous le nom des *règles de Woodward-Hoffmann*. La méthode pratique pour appliquer la règle de Dewar-Zimmerman est la suivante :

1. On cherche les atomes intervenant dans la réaction. Chacun d'eux fournit une O.A. de base et une seulement. Le choix des orbitales de base est généralement non équivoque, si on remarque les combinaisons linéaires de ces orbitales atomiques de base doivent donner les O.M. subissant un profond changement au cours de la réaction. En général, ce sont les O.M. correspondant aux liaisons formées ou rompues au cours de la réaction.
2. On compte le nombre d'électrons intervenant dans la réaction.
3. On cherche la topologie de l'état de transition. Pour cela, il est nécessaire de faire une hypothèse sur la géométrie de l'état de transition. On hachure ensuite arbitrairement un lobe d'une O.A. Les hachures sur les orbitales voisines sont faites par continuité (fig. 9). Si le nombre des recouvrements en opposition de phase (recouvrement d'un lobe blanc par un lobe hachuré) est pair, l'état de transition est de type Hückel; si ce nombre est impair, l'état de transition est de type Möbius.
4. Connaissant à la fois le nombre d'électrons et la topologie de l'annulène, il suffit d'appliquer les règles d'aromaticité de Hückel et de Heilbronner.

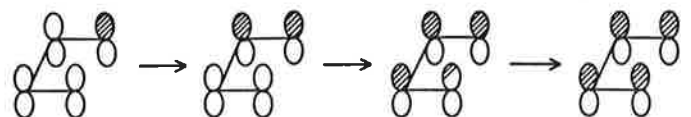


Figure 9. « Coloriage » des lobes d'un butadiène par continuité.

Nous ne donnerons pas ici d'exemples d'application de la règle de Dewar-Zimmerman, plusieurs mises au point étant déjà parues sur la question (12).

III. Quelques remarques

III. 1. Basée sur les règles d'aromaticité, la règle de Dewar-Zimmerman est soumise aux mêmes limitations. En particulier :

Elle n'est applicable rigoureusement qu'à des états de transition monocycliques. Son emploi est plus délicat pour des systèmes polycycliques.

La règle n'est pas applicable si certains atomes intervenant dans la réaction ne font pas partie du cycle. C'est le cas par exemple des réactions chélotropiques (voir réf. 3b, chapitre 8). Il faut également se montrer circonspect devant des réactions où un atome fait intervenir plus d'une orbitale, ou bien fait intervenir des orbitales *d*. En effet, on ne sait pas si les règles d'aromaticité sont encore applicables dans ces cas là.

Enfin, la règle de Dewar-Zimmerman fait jouer à tous les atomes intervenant dans la réaction le même rôle. C'est là probablement son plus grand désavantage, car on peut difficilement l'utiliser pour étudier des effets secondaires, en particulier les phénomènes d'orientation.

III. 2. Puisque les règles d'aromaticité ont été démontrées par une méthode de perturbations, on peut se demander s'il n'est pas possible de justifier directement les règles de Woodward-Hoffmann par un calcul de perturbations. C'est ce qu'ont fait plusieurs auteurs (5, 6, 13) à l'aide de l'approximation des orbitales frontières (O.F.). Plus lourde à manier dans le cas des réactions péricycliques, la méthode des O.F. permet par contre d'étudier facilement des réactions non cycliques (réactions de substitution : inversion de Walden...). Elle a été aussi très utilisée dans l'étude des phénomènes d'orientation dans les cycloadditions : orientation endo-exo (14) syn-anti (15), tête-à-tête ou tête-à-queue (16). Les effets cinétiques des substituants (17) ou des catalyseurs (18) ont été aussi interprétés par la même méthode.

III. 3. Les règles de Woodward-Hoffmann peuvent être également trouvées en utilisant les diagrammes de corrélation (3). Plus difficile d'emploi que la règle de Dewar-Zimmerman, c'est cependant une méthode plus puissante qui est particulièrement bien adaptée à l'étude des fragmentations chélotropiques ou à l'étude des réactions faisant intervenir des triples liaisons ou des orbitales *d* (19).

III. 4. Quelle que soit la méthode utilisée pour démontrer les règles de Woodward-Hoffmann (état de transition aromatique, orbitales frontières ou diagrammes de corrélation), les auteurs ont toujours supposé que *les réactions photochimiques se passent dans le premier état excité*. Cette hypothèse a été sérieusement contestée (20). Bien que plusieurs études théoriques sur la photochimie aient été récemment publiées (21-26), le problème est encore loin d'être résolu et une discussion détaillée paraît quelque peu prématurée.

Notons cependant qu'une réaction « interdite par voie thermique », au sens de Woodward-Hoffmann, peut souvent se faire par voie photochimique. En d'autres termes, même en admettant que les justifications théoriques proposées jusqu'ici soient incorrectes, *les règles de Woodward-Hoffmann gardent une grande utilité pratique en photochimie*. Il faut toutefois les utiliser avec beaucoup de prudence puisqu'on ignore encore leurs conditions exactes d'application.

Troisième partie : compétition entre facteurs stériques et facteurs orbitaux. Étude de quelques problèmes structuraux

Les règles de Woodward-Hoffmann correspondent au cas où les facteurs électrostatiques et stériques sont pratiquement inexistant devant les facteurs orbitaux. De

tels cas sont rares. Dans la plupart des problèmes étudiés par l'organicien, même si l'un des facteurs est largement prédominant, il faut tenir compte de l'intervention des autres facteurs pour comprendre certains résultats « anormaux ». Et comme la Chimie expérimentale devient de plus en plus fine, ces résultats « anormaux » deviennent de plus en plus fréquents !

Par exemple, la plupart des problèmes de structure peuvent être résolus en utilisant la règle suivante :

« Entre deux isomères ou entre deux conformères, la structure la plus stable est celle ayant le minimum de répulsions stériques. Si la molécule possède plusieurs liaisons polaires, il faut aussi minimiser les répulsions dipôle-dipôle ». On connaît de plus en plus d'exceptions à cette règle et ces exceptions deviennent des résultats tout à fait « naturels » si on fait intervenir à côté des facteurs électrostatiques et stériques, les facteurs orbitaux. En voici deux exemples.

Premier exemple : analyse conformationnelle de l'acétaldéhyde

Soit à comparer la conformation décalée D et la conformation éclipsée E de l'acétaldéhyde (fig. 10).

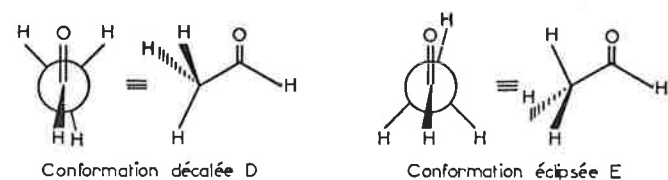


Figure 10. Deux conformations de l'acétaldéhyde.

Dans la conformation D, un hydrogène du méthyle éclipe l'hydrogène aldéhydique. Dans la conformation E, un hydrogène du méthyle éclipe le carbonyle. A première vue, la conformation D paraît la plus favorable puisque l'hydrogène aldéhydique est à la fois plus petit et plus éloigné du méthyle que l'oxygène. Il est cependant connu, en particulier par des mesures de spectroscopie de microonde, que la conformation E est plus stable que la conformation D d'environ 1 kcal/mole (27). Une interprétation orbitale vient d'être proposée par Hehre et Salem (28).

Nous allons considérer formellement que la molécule d'acétaldéhyde résulte de l'union d'un groupe méthyle CH_3 et d'un groupe aldéhyde CHO . Le méthyle possède deux orbitales de groupe π_{Me} et π_{Me}^* qui ont la bonne symétrie pour interagir avec les orbitales π du carbonyle. Trois interactions sont possibles. L'interaction (1) se produit entre les orbitales occupées π_{Me} et π_{CO} . L'interaction (2) se produit entre l'orbitale occupée π_{Me} du méthyle et l'orbitale vacante π_{CO}^* du carbonyle. Enfin l'interaction (3) se produit entre l'orbitale vacante π_{Me}^* du méthyle et l'orbitale occupée π_{CO} du carbonyle (fig. 11).

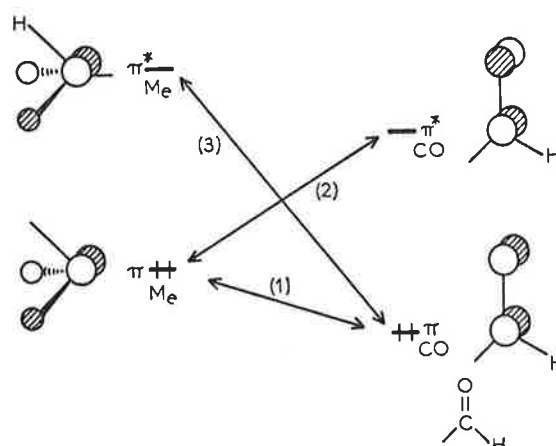


Figure 11. Principales interactions dans l'union de CH_3 et de CHO pour donner l'acétaldéhyde.

Étude de l'interaction (1).

D'après ce qui a été dit dans la première partie, l'interaction entre π_{Me} et π_{CO} va donner deux nouvelles orbitales. La première est une combinaison liante des orbitales de départ (recouvrement en phase entre les deux carbones), elle est stabilisée. La deuxième, déstabilisée par rapport aux orbitales de départ, en est une combinaison antiliante (recouvrement en opposition de phase entre les deux carbones).

La figure 12 montre une interaction secondaire entre les hydrogènes du méthyle et l'oxygène. Cette interaction existe uniquement dans la conformation D. Comme le recouvrement H — O se fait en phase, cela signifie que l'interaction ($\pi_{Me} - \pi_{CO}$) est plus forte dans la conformation D que dans la conformation E. Comme il s'agit d'une interaction entre deux orbitales occupées, le résultat net est une répulsion, plus grande dans D que dans E. L'interaction (1) favorise la forme E.

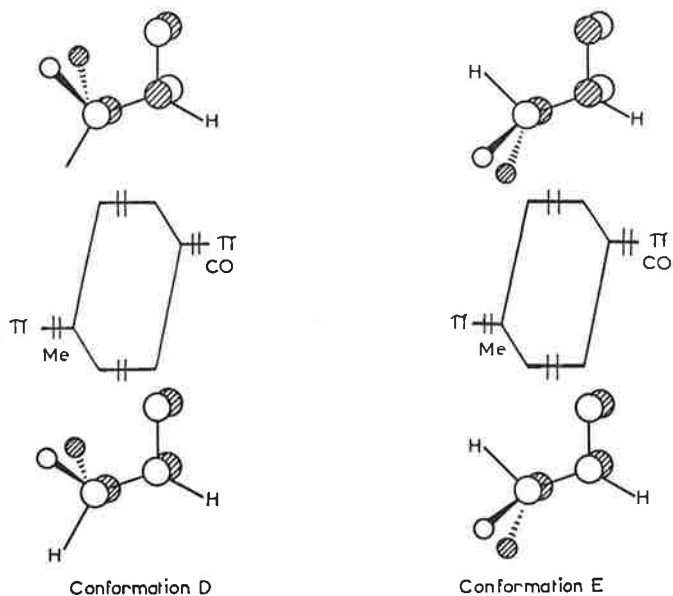


Figure 12. Interaction (1) pour les conformations D et E.

Étude de l'interaction (2).

C'est une interaction à deux électrons. Il nous suffira donc de considérer la combinaison liante de π_{Me} avec π_{CO}^* , car cette combinaison sera seule occupée dans l'état final. La figure 13 montre que le recouvrement secondaire entre l'oxygène et deux hydrogènes du méthyle est cette fois en opposition de phase. L'interaction (2) est donc plus faible pour la conformation D que pour la conformation E. Comme il s'agit d'une interaction stabilisante, cela signifie que l'interaction (2) favorise aussi la conformation E.



Figure 13. Interaction (2) pour les conformations D et E.

Étude de l'interaction (3).

De la même façon, la figure 14 montre qu'il existe dans D un recouvrement secondaire H — O en opposition de phase. L'interaction (3) est donc plus faible pour D. Comme il s'agit de nouveau d'une interaction à deux électrons, la conformation E est encore privilégiée.

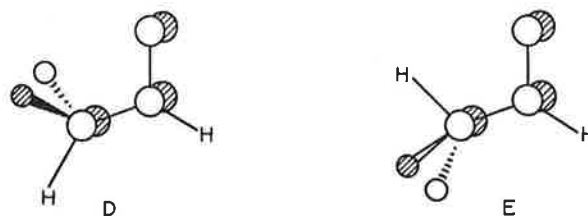


Figure 14. Interaction (3) pour les conformations D et E.

Nous nous trouvons ici dans un cas extrêmement favorable où toutes les interactions orbitales considérées favorisent la même conformation E. On n'a pas pour autant le droit d'en conclure que E sera la conformation expérimentalement la plus stable, puisque dans la discussion précédente, nous avons négligé les facteurs stériques, qui eux, favorisent vraisemblablement la conformation D. Alors de deux choses l'une. Ou nous connaissons déjà le résultat expérimental (E plus stable que D), nous pouvons conclure que les facteurs orbitales sont plus importants que les facteurs stériques pour déterminer la conformation la plus stable de l'acétaldéhyde. Ou nous ignorons le résultat expérimental et la seule chose que nous puissions alors dire est que les facteurs stériques et orbitales jouent en sens opposés. Le résultat final dépendra de l'équilibre des forces antagonistes.

A première vue, il peut paraître décevant de ne pas pouvoir conclure sans connaître le résultat expérimental. En fait, on devait s'y attendre, Comme dirait M. de la Palice, il est impossible d'obtenir des résultats quantitatifs à partir d'un raisonnement qualitatif. Si nous voulons des résultats chiffrés, il faut que nous prenions la peine de calculer la valeur des répulsions stériques et celle des interactions orbitales. L'étude qualitative de Hehre et Salem a quand même apporté un résultat important en montrant qu'il existe des facteurs qui favorisent la conformation E et que ces facteurs sont facilement compréhensibles par les théories existantes.

Remarque.

La conformation privilégiée E de l'acétaldéhyde a été interprétée en prenant pour le carbonyle des orbitales « bananes ». Cette explication paraît peu vraisemblable : elle prédirait en effet comme conformation privilégiée du propanal celle où un H éclipse le carbonyle. La théorie de Hehre et Salem prédit correctement que le méthyle éclipse le carbonyle.

Deuxième exemple : la structure anormale des 1,1-dihalogénoéthylènes et des 1,2-dihalogénoéthylènes

Il est connu que le difluoroéthylène-1,2 est plus stable sous forme cis que sous forme trans (29). Dans les 1,1-dihalogénoéthylènes, l'angle XCX vaut $114^\circ 5'$ si X = Cl et $109^\circ 3'$ si X = F. Cette valeur est nettement plus faible que l'angle valentiel d'un carbone sp^2 . Tout se passe apparemment comme si les halogènes s'attirent et cette attraction n'est explicable ni par les facteurs stériques, ni par les facteurs électrostatiques. Épiotis a récemment montré que des interactions orbitales peuvent être à l'origine d'un effet attractif (30).

Considérons le 1,2-difluoroéthylène. Les doublets libres p_z des deux fluors interagissent à travers l'espace (31) pour donner une combinaison liante et une combinaison antiliante (fig. 15). La combinaison liante est plus stable que les doublets de départ : les 2 électrons occupant cette orbitale ont un effet stabilisant sur le système, c'est-à-dire qu'ils provoquent une attraction des deux fluors. La combinaison antiliante étant déstabilisée, les électrons occupant cette orbitale provoquent une répulsion des halogènes. C'est uniquement parce que la combinaison antiliante est plus déstabilisée que la combinaison liante

n'est stabilisée, qu'on observe une répulsion nette des 2 fluors.

Si maintenant, par un moyen quelconque, on arrive à enlever des électrons à la combinaison antiliante ϕ_2 , sans toucher aux électrons de la combinaison liante ϕ_1 , on diminue l'interaction répulsive entre les fluors sans toucher à l'interaction attractive : le résultat net sera une attraction apparente des fluors. C'est ce qui se passe sous l'influence de l'orbitale π^* de la double liaison. Cette orbitale π^* , étant donné sa symétrie, ne peut se mélanger qu'avec ϕ_2 (fig. 16). Cette interaction donne 2 nouvelles orbitales dont

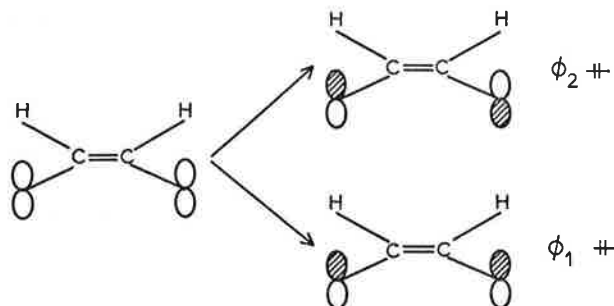


Figure 15. Interaction à travers l'espace des deux doublets libres p_z dans le *cis*-1,2-difluoroéthylène.

la plus basse sera seule occupée. Cette orbitale occupée est de la forme $\lambda\phi_2 + \mu\pi^*$, ce qui signifie que le nuage électronique, initialement localisé sur les F, recouvre maintenant toute la molécule, s'étendant aussi bien sur les C que sur les F. En d'autres termes, il y a eu transfert de charge de ϕ_2 vers π^* . D'après ce qui précède, il en résulte une attraction entre les F (*). Dans le cas du *trans*-difluoroéthylène, les doublets libres n'interagissent pratiquement pas : les combinaisons ϕ_1 et ϕ_2 ont la même énergie que les doublets de départ et l'effet d'Épiotis est inopérant.

Un raisonnement analogue permet d'interpréter les angles valentiels anormaux dans les 1,1-dihalogénoéthylènes.

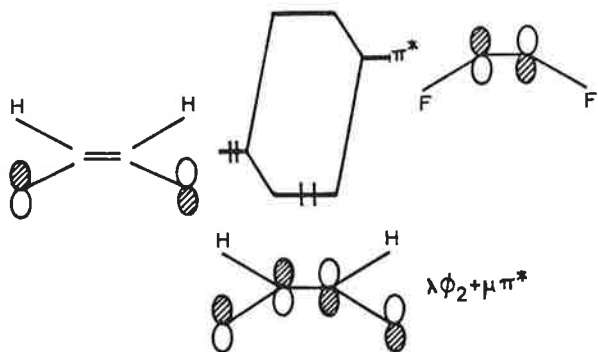


Figure 16. Interaction provoquant, d'après Epiotis, l'attraction apparente des fluors.

Ici encore, nous devons insister sur le fait que la théorie d'Épiotis ne permet pas de prédire que le *cis*-difluoroéthylène est plus stable que son isomère *trans*, ou que l'angle XCX dans les 1,1-dihalogénoéthylènes est anormalement faible. Elle permet cependant de montrer l'existence d'un facteur attractif entre deux halogènes, alors que les théories classiques, basées sur les facteurs stériques ou électrostatiques ne pouvaient prédire que des effets répulsifs.

Signalons enfin pour terminer que des problèmes conformationnels sont traités par une méthode perturbative dans les références (32-35).

(*) D'autres interactions orbitales conduisant à des effets attractifs sont possibles. Une étude plus détaillée est donnée dans l'article d'Épiotis. Notre but ici est simplement de montrer qu'il existe au moins une interaction attractive.

Quatrième partie : compétition entre facteurs orbitaux et électrostatiques. Théorie HSAB de Pearson

Nous venons de voir que l'introduction des facteurs orbitaux permet de mieux comprendre certains problèmes de structure. Nous allons voir qu'une analyse fine des réactions ioniques ne peut non plus se faire en négligeant les facteurs orbitaux. Ce point de vue sera illustré à l'aide de la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) de Pearson.

1. Théorie de Pearson

D'après Lewis, un acide et une base sont respectivement accepteur et donneur de doublet d'électrons. Un réactif nucléophile est donc analogue à une base de Lewis et un réactif électrophile est analogue à un acide de Lewis. Au sens large, toute réaction ionique est donc équivalente à une réaction de salification.

Cependant, savoir qu'un acide neutralise une base est au fond assez banal pour le chimiste. Ce qui est beaucoup plus intéressant, et aussi beaucoup moins évident, c'est la prédiction du résultat d'une compétition. Étant donné un acide A mis en présence de 2 bases B_1 et B_2 , peut-on prédire avec laquelle des 2 l'acide va se combiner préférentiellement? Si A réagit surtout avec B_1 , on dira que B_1 est une base *plus forte* que B_2 . La force relative de 2 acides se définit de façon analogue. Si on pouvait mesurer les forces des acides et des bases, on pourrait prédire le résultat de n'importe quelle compétition entre 2 acides ou 2 bases. Dans le système d'Arrhenius, les échelles de forces sont uniques, puisqu'on utilise H^+ et HO^- respectivement comme acide et base de référence. Dans le système de Brønsted, le proton jouant un rôle privilégié permet une classification non équivoque des bases. Comme un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est plus faible, les forces relatives de 2 acides peuvent se déduire des forces relatives de leurs bases conjuguées. Dans le système de Lewis, il n'y a pas de référence naturelle. Il y a autant d'échelles de forces qu'il y a de références possibles, et on n'a aucune raison de préférer une référence à une autre. Il n'y a pas non plus aucune raison d'attendre une coïncidence même approximative des différentes échelles de forces. En fait, il arrive souvent qu'en changeant de référence, on observe des inversions de forces relatives. Ainsi, par rapport à H^+ , NH_3 est une base plus faible que HO^- . Par rapport à Ag^+ , l'ordre est inversé puisque $AgOH$ est un électrolyte fort tandis que $Ag(NH_3)_2^+$ est un complexe stable.

Puisqu'on ne peut pas établir une échelle unique de forces indépendante de la référence, cela veut dire que la réactivité d'un acide ou d'une base de Lewis ne peut pas être caractérisée complètement à l'aide d'un seul paramètre, la « force ». Il paraît donc naturel d'essayer avec 2 paramètres. Des multiples tentatives faites en ce sens, la plus intéressante paraît être celle de Pearson (36). Dans la théorie de Pearson, chaque acide (base) est caractérisé par 2 paramètres : sa force et sa *dureté*. On utilise aussi la notion opposée de la dureté, qu'on appelle assez naturellement la *mollesse* : au lieu de dire qu'un acide est peu dur, on dira qu'il est mou. Il faut bien noter que la dureté et la mollesse correspondent à un seul et même paramètre.

1. A. Critères structuraux de dureté d'un réactif.

Un acide est dur s'il est fortement électropositif, peu polarisable et difficile à réduire. Inversement, un acide est

mou s'il est peu électropositif, très polarisable et facile à réduire.

En d'autres termes, un acide dur porte souvent une charge nette importante (forte électropositivité) et possède des orbitales de petit volume puisqu'elles sont peu polarisables. Réduire un composé, c'est lui céder des électrons, qui ne peuvent se mettre que dans des orbitales vides. Puisqu'un acide dur est difficilement réductible, ses orbitales vacantes sont donc hautes en énergie. On peut déduire de la même façon qu'un acide mou porte généralement une charge positive faible, possède des orbitales diffuses et des orbitales vacantes basses en énergie. On note aussi que la dureté croît avec le rapport charge/volume.

Une base est dure si elle est fortement électronégative, peu polarisable et difficile à oxyder. Une base est molle si elle est peu électronégative, très polarisable et facile à oxyder.

Un raisonnement analogue à celui fait précédemment montre qu'une base dure porte souvent une charge négative importante, possède des orbitales de petite taille et des orbitales occupées basses en énergie. Par contre, une base molle porte une charge négative faible, possède des orbitales de grosse taille et des orbitales occupées hautes en énergie.

I. B. Interprétation physique des concepts de dureté et de mollesse.

L'examen des critères de dureté définis dans la section précédente montre qu'une interaction entre deux réactifs durs doit être de type ionique et une interaction entre deux réactifs mous doit être de type covalent. Considérons en effet un acide et une base durs. En général, ces 2 composés portent des charges opposées importantes : leur attraction coulombienne sera forte. Leurs orbitales étant de petite taille, elles ne peuvent se recouvrir que faiblement. La stabilisation par recouvrement est donc négligeable, d'autant plus que les orbitales vacantes de l'acide sont très hautes et que les orbitales occupées de la base sont très basses. La liaison formée entre l'acide et la base a donc un caractère essentiellement ionique.

Prenons maintenant deux réactifs mous. En général, les charges nettes sont faibles et par suite, l'attraction coulombienne entre les partenaires est minime. Par contre la stabilisation covalente est ici très forte car les orbitales des 2 réactifs d'une part sont proches en énergies (les orbitales vacantes de l'acide sont basses et les orbitales occupées de la base sont hautes) et d'autre part se recouvrent bien, étant de tailles importantes. La liaison acide-base dans ce cas est essentiellement covalente.

Ce raisonnement qualitatif a été justifié de façon plus rigoureuse par Klopman (37). Cet auteur a montré que l'énergie d'interaction entre 2 réactifs A et B peut, en 1^{re} approximation, être assimilée à une somme de deux termes. Le premier provient de l'interaction ionique entre espèces chargées, le second est une interaction covalente due à la formation d'une liaison entre les 2 réactifs. Quand le premier terme l'emporte, la réaction est dite *sous contrôle de charge*. Ceci se produit justement quand les 2 réactifs sont durs. Si maintenant la H.O. de la base est très proche en énergie de la B.V. de l'acide, leur interaction est importante et le terme covalent devient prépondérant. La réaction est alors dite *sous contrôle frontalier*. C'est justement le cas quand les réactifs sont tous deux mous. Klopman a également montré que si un réactif est dur et l'autre mou, les 2 termes (terme de charge et terme frontalier) sont tous 2 faibles et la réaction est peu favorable. On retrouve ainsi la règle empirique de Pearson : « *Un réactif dur se combine de préférence avec un autre réactif dur. Un réactif mou se combine de préférence avec un réactif mou* ».

Pour les applications pratiques de la théorie de Pearson, on utilise la règle précédente, complétée par la *règle de*

symbiose, qui est très utile pour étudier la stabilité des molécules et des complexes :

« Soit un atome central entouré d'un certain nombre de ligands. Si les ligands sont des bases (acides) de forces voisines, les structures les plus stables correspondent à celles où les ligands sont tous mous ou tous durs. »

Cette règle pourrait se justifier qualitativement de la manière suivante. Supposons que l'atome central soit n -coordonné et que les $n - 1$ premiers ligands soient mous. Pour que le complexe soit le plus stable possible, on doit hybrider l'atome central de façon à obtenir $n - 1$ orbitales de valence capables de donner les meilleures liaisons covalentes possibles avec les premiers ligands. La n^{e} et dernière orbitale est alors aussi une orbitale hybride, directionnelle, apte à former une liaison covalente : le dernier ligand sera donc de préférence mou. De façon analogue, si les $n - 1$ premiers ligands sont durs, les premières liaisons sont essentiellement ioniques, l'atome central devient chargé et aura tendance à ne faire que des liaisons ioniques : le dernier ligand sera de préférence dur.

II. Applications de la théorie de Pearson

Avant de passer aux exemples (qui sont pour la plupart tirés de la référence 36b), précisons les conditions d'application de la théorie de Pearson. Nous avons indiqué que la théorie HSAB revient en principe à caractériser chaque base et chaque acide par 2 paramètres : la force et la dureté. Malheureusement, la force est une notion bien peu précise. Habituellement, la force d'un acide est définie comme sa réactivité envers une certaine base de référence. Mais, au sens de Pearson, la réactivité d'un composé englobe à la fois la force et la dureté. C'est là une difficulté théorique importante qui constitue sans doute le plus grave défaut de la théorie de Pearson.

Heureusement, la situation est moins grave en pratique. Bien qu'il n'y ait pas d'échelle de forces universelle, on peut presque toujours classer un acide ou une base dans l'un des 3 groupes : fort, moyen, faible. Quelle que soit la base de référence, l'acide sulfurique est plus fort que le phénol qui est à son tour un acide plus fort que l'acétone. Les inversions de forces relatives dues à un changement de référence ne se produisent généralement qu'à l'intérieur de chacun des 3 groupes, ou à la rigueur entre 2 groupes voisins : fort avec moyen, moyen avec faible. Puisque la « force » au sens classique englobe implicitement la dureté, on ne doit faire intervenir explicitement la dureté que quand les inversions sont possibles. C'est seulement à des composés de « forces voisines », c'est-à-dire appartenant à un même groupe qu'on doit appliquer la théorie de Pearson.

Une autre façon de s'en sortir, c'est d'assimiler la force au contrôle de charge et la dureté au contrôle frontalier. Ceci revient à dire que les réactions ioniques doivent être interprétées en faisant intervenir simultanément les facteurs électrostatiques (contrôle de charge) et les facteurs orbitaux (contrôle frontalier).

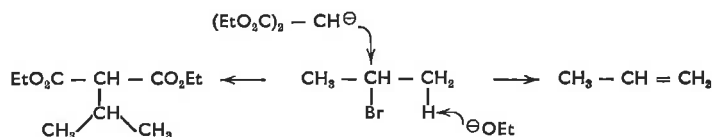
Malgré son caractère très qualitatif, le concept des acides et bases durs et mous s'est montré extrêmement fécond. Les quelques exemples ci-dessous, qui ne forment pas une liste exhaustive, montrent la variété des problèmes auxquels cette théorie est applicable.

Premier exemple : Comparaison de la stabilité de molécules.

Considérons la famille de composés : CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 . La règle de symbiose permet de prévoir que le méthane et le tétrachlorure de carbone sont chimiquement les plus inertes de la série. En effet, ces structures sont les plus stables puisque le carbone central est entouré de quatre ligands de même nature.

Deuxième exemple : Compétition entre deux réactions possibles.

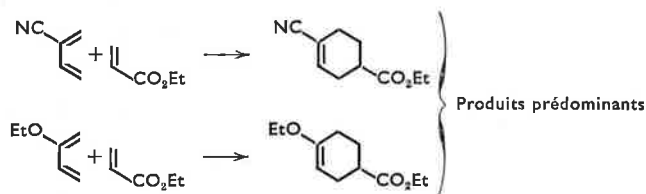
Quand on traite un halogénure d'alcoyle par une base, il peut subir soit une substitution, soit une élimination. Ainsi le bromure de propyle traité par le malonate de sodium donne le dérivé substitué. Sous l'action de l'éthylate de sodium, il donne le propène :



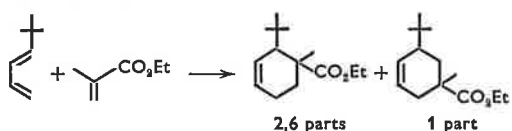
Ces résultats peuvent s'interpréter simplement à l'aide de la règle de Pearson. Comparons d'abord les réactifs. L'oxygène, électronégatif, est plus dur que le carbone, atome neutre. Dans l'éthylate, le doublet est porté par un oxygène, il a une énergie faible. Dans le malonate, le carbanion est conjugué : le doublet est porté par une orbitale du carbone contenant beaucoup de caractère p , son énergie est grande. Pour ces 2 raisons, il paraît raisonnable de penser que le malonate est un réactif plus mou que l'éthylate. Comparons maintenant les sites d'attaque. Dans la réaction de substitution, l'attaque se fait sur le carbone porteur du brome, c'est-à-dire sur une orbitale sp^3 . Dans la réaction d'élimination, l'attaque se fait sur un hydrogène du carbone terminal, c'est-à-dire sur une orbitale $1s$, plus petite, plus dure. Donc, une base dure provoquera l'élimination et une base molle la substitution.

Troisième exemple : Compétition entre 2 chemins réactionnels.

Une cycloaddition entre 2 réactifs dissymétriques peut conduire *a priori* à 2 adduits résultant respectivement de la cycloaddition tête-à-tête et de la cycloaddition tête-à-queue. Ces 2 composés ne se forment pas en quantités égales et il s'agit de prédire la structure du produit majoritaire. L'orientation de la cycloaddition ne dépend pas des facteurs électrostatiques puisque la réaction entre l'acrylate d'éthyle et le cyanobutadiène ou l'éthoxybutadiène donne des composés majoritaires de même structure (cyclohexène disubstitué 1,4) :



L'orientation ne dépend pas non plus des facteurs stériques puisque dans la réaction suivante, le produit majoritaire est aussi le produit le plus encombré :

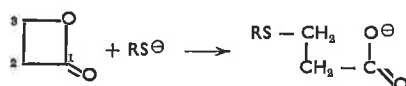


Remarquons maintenant que, comme la réaction se fait entre 2 composés dissymétriques, l'état de transition est très probablement dissymétrique aussi : une des 2 liaisons σ se formera avant l'autre. Si on arrive à prédire, sur les 4 possibilités, quelle est la liaison σ qui a la plus forte probabilité de se former en premier, on résout du même coup le problème de l'orientation. Puisque les cycloadditions

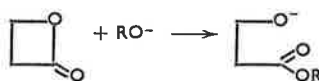
obéissent aux règles de Woodward-Hoffmann, ce sont des réactions sous contrôle frontalier. La première liaison devra donc se faire entre les atomes les plus mous des deux réactifs. Ces atomes sont généralement ceux possédant les plus gros coefficients dans les orbitales frontières (16).

Quatrième exemple : Compétition entre deux sites réactionnels.

Quand on traite la β -propiolactone par un thiolate RS^- , on obtient un thioéther-carboxylate :



Quand on la traite par un alcoolate RO^- , on obtient un ester-alcoolate :



De nouveau comparons la dureté des réactifs et des sites d'attaque. Le soufre étant plus gros et moins électronégatif, RS^- doit être plus mou que RO^- . Sur la lactone, le carbone C-1, lié à 2 atomes d'oxygène, doit être plus dur que le carbone C-3 qui n'est lié qu'à un seul oxygène. La règle de Pearson prévoit donc une attaque sur C-1 par RO^- et une attaque sur C-3 par RS^- .

Un autre problème de régiosélectivité est celui de la compétition entre les additions 1,2 et 1,4 sur un carbonyle conjugué. On trouve qu'en général, la charge en C-2 est plus forte que la charge en C-4. D'autre part, dans la B.V., le coefficient en C-2 est généralement plus petit que le coefficient en C-4. Les deux effets vont dans le même sens : C-2 est le site dur et C-4 le site mou sur un carbonyle conjugué. On en déduit qu'un réactif dur donne de préférence l'addition 1,2 et un réactif mou l'addition 1,4. L'accord avec l'expérience est excellent (38).

Conclusion

Nous avons vu dans cette mise au point que l'intervention des facteurs orbitaux permet d'étudier un très grand nombre de problèmes en Chimie Organique. Ce qui justifie l'importance attribuée à ces facteurs, c'est d'une part le bon accord entre les prédictions théoriques et l'expérience, d'autre part la *généralité* de la méthode. En effet, l'accord avec l'expérience est une condition nécessaire pour toute théorie, mais ce n'est pas une condition suffisante. En limitant suffisamment les expériences, on pourrait se permettre les plus grandes fantaisies.

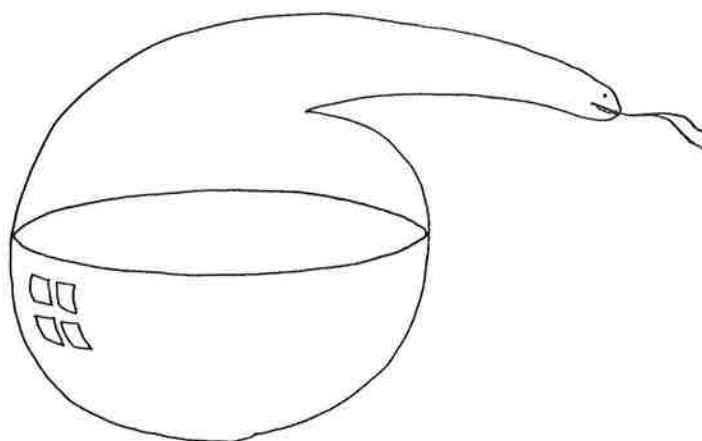
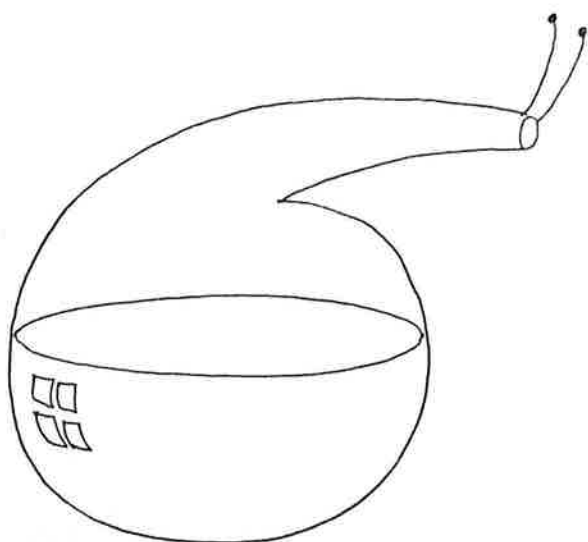
Ainsi, dans l'antiquité, les Chinois croyaient que le ciel et la terre étaient plats. Entre les deux, « il n'y a pas de parois pour limiter le monde; il a y simplement aux huit extrémités de la terre (aux 4 points cardinaux et aux 4 points intermédiaires) des piliers qui soutiennent le ciel, le séparent d'elle, et l'empêchent de tomber. A l'origine, ces piliers étaient égaux, et le ciel et la terre étaient parallèles; mais à la suite d'un cataclysme, où le pilier Nord-Ouest, le mont Pou-tcheou, fut renversé, le ciel et la terre tombèrent l'un vers l'autre de ce côté; depuis ce temps, le ciel penche vers le Nord-Ouest et la terre vers le Sud-Est » (39). Cette théorie de l'Univers est en excellent accord avec l'expérience : il suffit de se placer en Chine pour constater que tous les fleuves coulent de l'Ouest à l'Est et que les astres « coulent » chaque nuit d'Est en Ouest ! Pour en revenir à la Chimie, le fait d'introduire les facteurs orbitaux pour compléter les facteurs stériques et

électrostatiques, n'est au fond qu'une manière qualitative mais simple d'introduire systématiquement la Mécanique Quantique dans le raisonnement chimique. Ce qui explique à la fois son importance et ses limites.

Bibliographie

- (1) E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinehart et Winston, N.Y., 1959;
- R. Breslow, *Organic Reaction Mechanism* Benjamin, N.Y., 1966.
- (2) S. J. Rhoads, in « *Molecular Rearrangements* », P. de Mayo Ed., Vol. I, p. 655, Interscience, N.Y., 1963.
- (3) a) R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, 1970.
- b) Nguyễn Trong Anh, *Les règles de Woodward-Hoffmann*, Ediscience, Paris, 1970.
- (4) K. B. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5324.
- (5) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 57.
- (6) L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 543, 553; *Chem. in Britain*, 1969, **5**, 449.
- (7) M. J. S. Dewar, *The M. O. Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, N.Y., 1969, Chap. 6.
- (8) E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.*, 1964, 1923.
- (9) Réf. 7, p. 199-205.
- (10) Le travail de G. Vincow, H. J. Dauben Jr, F. R. Hunter et W. V. Volland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 2823, suggère que les annulènes Hückel à $4n + 3$ électrons sont aromatiques.
- (11) M. J. S. Dewar, *Tetrahedron*, 1966, Suppl. 8, Part I, 75; H. E. Zimmerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 1564.
- (12) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem. Intern.*, Ed., 1971, **10**, 761
- b) H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 272; Voir aussi 3b.
- (13) R. G. Pearson, *Chem. Eng. News*, 1970, **48**, 66; *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 152.
- (14) R. Hoffmann et R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **87**, 4388.
- (15) Nguyễn Trong Anh, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 3227.
- (16) O. Eisenstein, J. M. Lefour et Nguyễn Trong Anh, *Chem. Comm.*, 1971, 969; J. Bastide, N. El Ghandour et O. Henri-Rousseau, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 4225.
- (17) O. Eisenstein et Nguyễn Anh, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 1191; *Bull. Soc. Chim.*, 1973, 2721 et 2723;
- R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 2721; K. N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8953.
- (18) K. N. Houk, *ibid.*, 1973, **95**, 4094; Nguyễn Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 3259.
- (19) F. D. Mango et J. H. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2484.
- (20) W. Th. A. M. Van der Lugt et L. J. Oosterhoff, *Chem. Comm.*, 1968, 1235; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6042.
- (21) Th. Förster, *Pure Appl. Chem.*, 1970, **24**, 443; *Ber. Bunsen-Gesellschaft für Physik. Chem.*, 1972, **76**, 9621; *Pure Appl. Chem.*, 1973, **34**, 227.
- (22) R. C. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 7187.
- (23) J. Michl, *Mol. Photochem.*, 1972, **4**, 243, 257, 287.
- (24) L. Salem, W. G. Dauben et N. J. Turro, *J. Chim. Phys.*, 1973, **70**, 694.
- (25) J. Langlet et J. P. Malrieu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 7254.
- (26) L. Salem, à paraître.
- (27) R. W. Kilb, C. C. Lin et E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1695.
- (28) W. J. Hehre et L. Salem, *Chem. Comm.*, 1973, 754.
- (29) W. A. Sheppard et C. M. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*, Benjamin, N.Y., 1969.
- (30) N. D. Epiotis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3087.
- (31) R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.*, 1971, **4**, 1.
- (32) R. Hoffmann, C. C. Levin et R. A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 629.
- (33) R. Hoffmann et R. A. Olofson, *ibid.*, 1966, **88**, 943.
- (34) R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre et L. Salem, *ibid.*, 1972, **94**, 6221,
- (35) S. David, O. Eisenstein, W. J. Hehre, L. Salem et R. Hoffmann, *ibid.*, 1973, 3806.
- (36) R. G. Pearson, *J. Chem. Ed.*, 1968, **45**, 581, 643, J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, 3871.
- (37) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 223.
- (38) O. Eisenstein, J. M. Lefour, C. Minot, Nguyễn Trong Anh et G. Soussan, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274**, 1310; J. Bottin, O. Eisenstein, C. Minot et Nguyễn Trong Anh, *Tetrahedron Letters*, 1972, 3015; B. Deschamps, Nguyễn Trong Anh et J. Seyden-Penne, *ibid.*, 1973, 527.
- (39) H. Maspero, *La Chine Antique*, P.U.F., 1965, p. 10.
- (40) Signalons pour terminer qu'on peut trouver de nombreux exemples illustrant l'importance des facteurs orbitaux dans la mise au point récente de R. F. Hudson, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1973, **12**, 36

CORNUES DE ZAU



L'ionisation atmosphérique naturelle et artificielle Son action sur les êtres vivants

par le Dr J. Métadier

*(Ancien professeur de physique à la Faculté de
médecine de Tours,
Président de l'Institut international d'ionologie)*

L'électricité atmosphérique, depuis sa découverte par Franklin semblait être liée uniquement à l'orage. Lemonier, en 1752, découvrit que, même en l'absence d'orage, l'atmosphère était le siège d'un champ électrique continu. Par tous les temps, il existe en chaque point de l'atmosphère un potentiel. Théoriquement, toute surface parallèle au sol est une surface équipotentielle. En réalité, le potentiel varie non seulement avec l'altitude, mais aussi avec le lieu et le temps, dans les deux sens de ce mot : durée et état de l'atmosphère.

C'est seulement en 1899 que Elster et Geitel découvrirent dans l'air des charges libres : les ions atmosphériques. Ils sont la cause de la décharge spontanée de tout conducteur chargé et isolé (les feuilles de l'électroscope par exemple). Ils donnent à l'air sa conductivité qui est fonction de leur mobilité, elle-même fonction de leur grosseur et de courants divers : turbulence de l'air, mouvement brownien (pour les petits ions), convections, champ électrique, etc. Sous l'influence du champ, en air calme, les ions négatifs se dirigent vers le haut (car le sol est négatif) et les ions positifs vers le bas.

Sources naturelles

Les molécules (et les rares atomes) des gaz atmosphériques subissent les influences ionisantes suivantes :

Tout d'abord, celle des gaz radioactifs qui se dégagent des roches; les rayons ultraviolets du Soleil; les rayons cosmiques; les décharges orageuses qui sont plus importantes qu'on pourrait le croire : selon Brookes, il y a, pour l'ensemble du globe, 44 000 orages par jour, soit 36 000 éclairs par heure; énergie énorme, sans compter celle des décharges silencieuses !

Vient ensuite, l'effet Lénard : ionisation par projection et dispersion de gouttelettes d'eau, comme cela se produit dans les cascades, les jets d'eau, les vagues qui se brisent et donnent des embruns, les aérosols, etc. La pluie est ionisée, mais il ne semble pas, contrairement à ce qu'on affirme souvent, que ce soit dû à l'effet Lénard, mais plutôt parce que les gouttes

de pluie se forment autour de « noyaux » qui sont des ions.

Telles sont les principales sources naturelles. Nous verrons plus loin les procédés utilisés pour ioniser l'air artificiellement.

On voit que des ions sont créés dans l'atmosphère continuellement, mais il en disparaît non moins continuellement, soit par recombinaison (collision entre un ion positif et un ion négatif), soit par adsorption sur un corpuscule quelconque : goutte d'eau, grain de fumée ou de poussière et toute surface, soit encore par la respiration des êtres vivants.

Concentrations

De ces deux phénomènes contraires, création et annihilation, résulte un équilibre statistique très variable, car il dépend, on le voit, de nombreux facteurs eux-mêmes fluctuants. Voici quelques chiffres qui donnent une idée de la concentration moyenne par cm^3 : en pleine campagne, on trouve de 800 à 1 600 ions, exception faite pour certains lieux privilégiés, tels que la forêt, certaines stations climatiques où la concentration atteint 3 000 et 4 000, près des cascades où elle peut être de 10 000 et même beaucoup plus. Dans les rues des grandes villes, la concentration par cm^3 n'est plus que de 150 à 350 selon l'heure, le quartier, etc. Enfin, dans les locaux à fenêtres fermées, elle tombe à quelques dizaines seulement. Elle ne peut pas tomber plus bas à cause des rayons cosmiques qui exercent leur action ionisante à travers toits et murs.

Dans une atmosphère fortement polluée, comme c'est le cas de certains « smogs », la concentration des seuls ions positifs peut s'élever à 30 000 par cm^3 et même plus !

Il faut remarquer que toutes ces quantités d'ions sont infimes en comparaison du nombre de molécules neutres dans le même volume d'air, soit $2,7 \cdot 10^{19}$. Disons tout de suite que cette constatation a fait nier, à priori, toute influence des ions atmosphériques sur les organismes vivants ! C'était oublier que le mâle du papillon *Bombyx mori* détecte l'odeur de l'hormone de la femelle à la concentration de 250 molécules par cm^3 et que l'œil humain décèle un seul photon !

Les ions se différencient donc entre eux par leur polarité électrique. Ils se différencient aussi par leur grosseur et, naturellement, par leur support chimique.

Leur grosseur s'étale d'une manière continue sur un vaste « spectre ». On distingue : les « gros ions » (dits de Langevin) qui vont de 0,03 à 0,10 μ , les ions « intermédiaires », de 0,003 à 0,03 μ , les « petits ions » qui vont de la grosseur de l'atome à 0,003 μ .

Toutes ces charges libres sont animées dans l'atmosphère de mouvements divers. Ces mouvements dépendent du champ électrique, et de leur masse. Dans un champ de 1 v cm^{-1} , les gros ions ont une vitesse d'environ 0,005 cm s^{-1} ; les ions intermédiaires parcourent 0,5 cm s^{-1} et les petits ions : 1 cm s^{-1} .

De ces différences de mobilité, résultent des durées de « vie » différentes, puisque les risques de collision (et de recombinaison) croissent avec la mobilité. Les petits ions sont donc plus « fragiles » que les gros. Disons tout de suite que ce fait est fâcheux, parce que les gros ions ont, en général une influence défavorable sur la santé.

Chimie des ions

Elle est très complexe et difficile à étudier. On voudra bien nous excuser de n'en dire ici qu'un mot.

Tous les gaz de l'air sont susceptibles d'être ionisés,

et chacun d'eux peut l'être positivement ou négativement. Néanmoins, chaque gaz a sa propre tendance pour une certaine polarité. Nous ne nous occuperons ici que de la formation des ions négatifs, qui sont importants à plus d'un titre.

D'après V. A. Mohnen, N_2 , CO_2 , Ar, H_2 , H_2O ne forment pas d'ions négatifs stables, mais ces ions quoique instables participent à des processus de constitution d'amas moléculaires et aussi de réactions en chaîne et, finalement jouent un rôle important. Ci-dessous, à titre d'exemple, nous donnons, d'après ce travail théorique de V. A. Mohnen, une liste de réactions possibles. Elles font intervenir 2 corps ou 3 corps, ou des transferts de charges négatives, des réactions entre ions négatifs et des molécules neutres. Ne figurent pas dans cette énumération, les processus de détachement d'électrons ou de recombinaison. Mohnen, en effet, n'avait en vue dans ce travail que d'expliquer la formation des ions négatifs, qui jouent, en biologie, un rôle particulièrement important.

1. $\text{O}_2 + \text{M} + e \rightarrow \text{O}_2^- + \text{M}$
avec $\text{M} = \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$.
2. $\text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_4^- + \text{M}$.
3. $\text{O}_2^- + \text{O}_2 (\Delta g) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + e$.
4. $\text{O}_2^- + \text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_4^- + \text{M}$.
5. $\text{O}_4^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_4^- + \text{O}_2$.
6. $\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2\text{H}_2\text{O}^- + \text{O}_2$.
7. $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2\text{H}_2\text{O}^- + \text{M}$, ou :
8. $\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_n + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_{n+1} + \text{M}$
avec $n \leq 5$.
9. $\text{CO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O}) + \text{M}$.
10. $\text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})_n + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})_{n+1} + \text{M}$
avec $n \leq 4$.
11. $\text{NO}_2 + e \rightarrow \text{NO}_2^-$.
12. $\text{NO}_2 + e + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{M}$
avec $\text{M} = \text{O}_2$ ou N_2 .
13. $\text{NO} + e + \text{M} \rightarrow \text{NO}^- + \text{M}$.
14. $\text{O}_3 + e \rightarrow \text{O}^- + \text{O}_2$.
15. $\text{O}_3 + e \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$.
16. $\text{O}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$.
17. $\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$.
18. $\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3$.
19. $\text{NO}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{NO}$.
20. $\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$.
21. $\text{O}_3^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2$.
22. $\text{CO}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{CO}_2$.
23. $\text{CO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{CO}_2$.
24. $\text{O}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}_2$.
25. $\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^-$.
26. $\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2^-$.
27. $\text{O}^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{NO}_2^-$.
28. $\text{CO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{M}$.
29. $\text{CO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_n + \text{M} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_{n+1} + \text{M}$.
30. $\text{NO}_2^- + (\text{H}_2\text{O}) + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2^- (\text{H}_2\text{O})_2 + \text{M}$.
31. $\text{NO}_2^- (\text{H}_2\text{O})_n + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2^- (\text{H}_2\text{O})_{n+1} + \text{M}$.
32. $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{M}$.
33. $\text{NO}_2^- (\text{H}_2\text{O}) + \text{NO} \rightarrow \text{HN}_2\text{O}_4^- + \text{H}$.
34. $\text{O}_2^- (\text{H}_2\text{O})_n + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_4^- (\text{H}_2\text{O})_n$
avec $n \leq 3$.

La capture par des éléments neutres d'électrons thermalisés pour former des ions négatifs conduit uniquement à la formation de O_2^- par la réaction de type 1. Les constantes de temps pour les réactions de ce type sont trop élevées pour donner des quantités appréciables d'ions négatifs ainsi formés. La réaction 3 peut être éliminée, parce que la concentration de $\text{O}_2 (\Delta g)$, même en atmosphère polluée, ne dépasse pas 10^{11} molécules par cm^3 . O_2^- va immédiatement donner O_4^- selon la réaction 2, bien que O_4^- puisse s'hydrater (7) ou s'associer à CO_2 pour former CO_4^- (6). O_4^- et O_2^- peuvent exister dans un équilibre de concentration

approchant de $O_4^-/O_2^- > 8$ (Conway et Nesbitt, 1968) dans les conditions de pression et de température normales. O_4^- forme alors $O_2^-(H_2O)$ (6). A cause de la concentration de la vapeur d'eau dans la troposphère, la réaction 5 ne peut pas se produire, mais elle le peut dans la stratosphère. La vapeur d'eau joue un rôle important dans la détermination des réactions. C'est ainsi que $O^-(H_2O)$ donne finalement $O_2^-(H_2O)_n$, $n = 4$ correspondant à l'ion le plus stable (réaction 8).

Le nombre de molécules d'eau attachées à O_2^- change à chaque collision avec les molécules de gaz environnants, ce qui amène un équilibre de distribution de n ayant son maximum pour trois ou quatre. On sait aussi (Pack et Phelps, 1966) que CO_4^- est un ion très stable rencontré dans les mélanges de O_2 et CO_2 . Bien qu'on ne sache rien de l'affinité pour l'électron de $CO_2^-(H_2O)_n$, on peut penser qu'elle est inférieure à celle de $CO_4^-(H_2O)_n$.

Mohnen pense que $CO_4^-(H_2O)_n$ peut être formé par les réactions 9 et 10, mais aussi par les réactions de type 34. La formation de l'amas terminal ionisé $O_2^-(H_2O)_n$ est obtenu en moins de 1 μs , tandis que les réactions de type 34 sont en concurrence avec les réactions de type 8, ce qui ne permet qu'un accroissement très lent de la concentration en $CO_4^-(H_2O)$.

Il faut encore noter que les constituants mineurs de l'atmosphère : O_3 , NO_2 , N_2O , NO , etc. ne participent pas au mécanisme de la formation des ions négatifs finals de la troposphère. Pour qu'il y ait participation, il faut que la concentration en vapeur d'eau tombe à moins de 9.10^{-15} par cm^3 . Mais il est possible que les ions négatifs terminaux décrits ci-dessus réagissent avec des quantités infimes de gaz électronégatifs présents dans les atmosphères polluées.

N'ayant pas l'intention ici de traiter de la chimie des ions, nous n'avons résumé les recherches théoriques ci-dessus qu'à titre d'exemple. Nous allons maintenant donner un exposé très bref — toujours à titre d'exemple — d'un travail expérimental — qui est d'un grand intérêt.

Si, pour certaines recherches (les pertes des diélectriques, par exemple), la connaissance des caractéristiques physiques des ions est suffisante, elle ne l'est plus quand il s'agit de connaître leur nature exacte et, notamment, leur réactivité chimique. Or, l'identification des ions présente de nombreuses difficultés, par exemple : la valeur élevée de la pression atmosphérique au sol empêche la spectrométrie de masse. Il y a aussi la nature complexe de l'air, l'infime durée de vie des espèces de charges opposées due à leur recombinaison, etc.

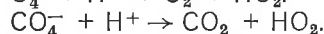
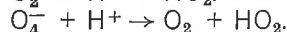
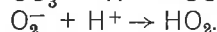
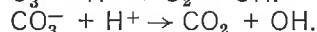
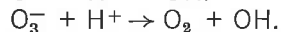
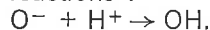
Une méthode chimique intéressante par sa simplicité a été élaborée et mise en œuvre par des chimistes français du C.N.R.S. : Michel Lecuiller, Renée Julien et Jacques Pucheault. Ils l'ont appliquée dans l'oxygène à la pression atmosphérique, en faisant passer une décharge entre une pointe négative et le plan d'une solution aqueuse acide.

Dans ce type de décharge, au delà d'une certaine distance (de l'ordre d'une dizaine de rayons de courbure de la pointe), la faible valeur du champ ne permet plus l'ionisation; la multiplication et la recombinaison entre les ions négatifs qui vont vers le plan et les ions positifs qui vont vers la pointe deviennent négligeables. Près de la zone du plan (liquide) où s'effectue l'analyse, subsistent seuls les ions négatifs qui se sont thermalisés.

Le choix de l'atmosphère d'oxygène va de soi, puisqu'il est le constituant électronégatif de beaucoup le plus important. Il est probable que dans l'air les ions négatifs proviennent toujours, plus ou moins, de ceux formés originellement avec ce gaz.

Le fait d'opérer à la pression barométrique évite la détente qui serait nécessaire pour le spectromètre de masse.

Dans ces conditions, les ions principalement formés sont : O^- , O_2^- , O_3^- , O_4^- . Du fait d'impuretés, il peut se former aussi : CO_3^- et CO_4^- . Dans la solution, ces ions donnent naissance aux radicaux OH et HO_2 , selon les réactions :



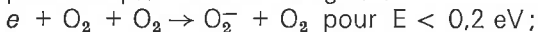
La méthode consiste à déterminer quantitativement ces deux radicaux. Cette détermination est effectuée par la technique des solutés basée sur les propriétés oxydo-réductrices des radicaux vis-à-vis de certains systèmes. Le soluté principalement utilisé est le sulfate ferreux en milieu sulfurique.

Les résultats sont les suivants :

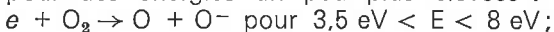
« Deux régimes de décharge ont été mis en évidence : pour une valeur du courant inférieure à un certain seuil (dont la hauteur semble dépendre du rayon de courbure de la pointe, seuls des ions d'un certain type (O^- , O_3^- , CO_3^-) sont formés, tandis qu'au-dessus de ce seuil, des ions d'un autre type (O_2^- , O_4^- , CO_4^-) apparaissent au détriment des premiers et le nombre des espèces neutres oxydantes décroît brusquement. »

Les processus primaires seraient principalement dus à des collisions au voisinage de la pointe entre des électrons de diverses énergies et les molécules du gaz le plus abondant, l'oxygène. On peut distinguer :

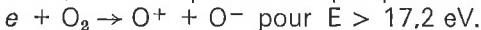
pour les plus faibles énergies :



pour des énergies un peu plus élevées :

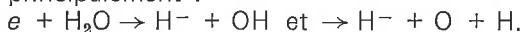


enfin, on a la production par paires :



De plus, le ralentissement d'ions suffisamment énergétiques produit des excitations avec formation d'espèces plus ou moins stables, telles que $O_2(^1\Delta g)$ ou $O_2(^1\Delta g^+)$.

On peut négliger les actions primaires sur N_2 et CO_2 qui sont peu nombreux, mais on ne peut pas négliger la formation d'ions sur la vapeur d'eau, ions H^- principalement :



Des processus secondaires assument ensuite la transformation de ces entités primaires en produits plus stables qui permettent le transfert de charges sur l'anode.

En résumé, Lecuiller, Julien et Pucheault donnent un tableau qui présente l'ensemble des réactions en tenant compte de leurs constantes de vitesse. Elles conduisent aux deux types d'ions cités plus haut : O^- , O_3^- , CO_3^- formant en solution des radicaux OH et O_2^- , O_4^- , CO_4^- , $N_2O_2^-$ formant des radicaux HO_2 .

Il faut remarquer que les processus primaires peuvent dépendre des conditions expérimentales (forme des électrodes, valeur locale du champ, etc.) et que d'autres possibilités existent de passer de l'un à l'autre groupe. Finalement, ces auteurs interprètent ces faits comme suit : avant leur thermalisation, les électrons émis par la pointe cathodique disparaissent en grande partie, par attachement dissociatif : $e + O_2 \rightarrow O^- + O^-$. La formation d'ions O^- ne pouvant avoir lieu qu'au stade thermique, les processus primaires conduiraient ainsi à l'apparition d'atomes O , de molécules excitées à vie relativement longue et d'ions O_2^- (les ions positifs étant immédiatement captés par la cathode).

Pour les faibles courants, les atomes O et les ions O^- ,

en concentrations relativement faibles, auraient toutes chances de réagir d'abord avec l'oxygène. Les ions parvenant à l'anode seraient donc O_3^- , O_3^- , CO^- plus ou moins hydratés et de nombreuses espèces neutres (O_3 ou O_2^*) y seraient entraînés par le vent électrique. Pour les courants plus élevés, les espèces primaires O , O^- et O_2^* (en plus grandes concentrations) pourraient, au contraire, réagir entre elles; les électrons lents libérés s'attachant selon : $e + O_2 \rightarrow O_2^-$, d'où l'apparition des ions O_2^- , O_4^- , CO_4^- alors que les ions O^- , O_3^- , CO_3^- ne se formeraient pratiquement plus et le nombre des espèces neutres O_3 et O_2^* diminuerait considérablement.

Il faut remarquer que les impuretés ne modifient en rien le « type » des ions impliqués et ne peuvent donc pas modifier l'interprétation qualitative présentée ci-dessus.

Influence des ions atmosphériques sur les êtres vivants

La connaissance des aéro-ions présente un grand intérêt, non seulement pour la recherche fondamentale (de la troposphère à l'ionosphère), mais pour les installations électriques et pour diverses industries, et surtout, pour leurs applications à l'hygiène et à la thérapeutique.

Les êtres vivants sont, en effet, très sensibles à l'état d'ionisation de l'atmosphère. Disons tout de suite que les ions négatifs sont les « bons » et les ions positifs les « mauvais ». Bien sûr ! c'est là une conception manichéenne des faits; la réalité est plus nuancée, mais néanmoins, on peut s'en tenir à cette règle simple dans la pratique.

Depuis les temps les plus reculés on connaît l'influence de nombreux phénomènes météorologiques et climatiques sur notre santé et notre état de malaise ou de bien-être. Elle est due, presque exclusivement à l'état ionique de l'atmosphère, c'est-à-dire de l'air que nous respirons. Citons quelques exemples :

1. Le malaise provoqué par le temps orageux. Il est dû à des fluctuations très rapides (de minute en minute) de l'état ionique de l'atmosphère, avec prépondérance d'ions positifs. Il cesse dès les premiers coups de foudre et la pluie violente qui produit des ions négatifs et stabilisent les concentrations.
2. Le malaise provoqué par certains vents, tels que le Foehn, le Kamshin, l'Autan, etc. qui sont surchargés d'ions positifs.
3. Le malaise dû à la chute brusque de la pression barométrique qui en facilitant le dégazage du sol, produit un excès d'ions positifs dans la couche la plus basse de l'atmosphère.
4. Les « coups » de folie (meurtre, viol, suicide) de certains psychopathes au moment de la Nouvelle Lune, qui produit un phénomène analogue au précédent.
5. Le malaise ressenti par des sujets sensibles, les femmes notamment, au moment des équinoxes. Elles sont « patraques » et ne peuvent (ni le médecin non plus) définir ce malaise. « C'est le changement de saison ! » disent-elles. Et elles ont raison. L'état ionique de l'atmosphère est bouleversé bien qu'à un degré moindre que dans les cas précédents.
6. La mortalité qui s'élève brusquement certains jours que rien ne distinguent apparemment des autres. Elle est due à des troubles de l'ionisation atmosphérique conséquences d'une éruption solaire.
7. Le malaise provoqué par l'air conditionné, ou climatisé, qui est dû au fait que les filtres, ventilateurs et gaines détruisent les ions négatifs.
8. Le bien-être ressenti en forêt où la fonction chlorophyllienne donne en abondance de l'oxygène ionisé (négativement).
9. Le bien-être éprouvé après la pluie, auprès d'une cascade ou même d'un jet d'eau ou encore sous la

douche, qui est dû à la création d'ions négatifs par effet Lénard.

10. Le « bon » air des stations climatiques réputées qui est chargé d'ions négatifs, dus, en général à la radioactivité du sol.

Mais les ions font plus que de donner une sensation de malaise ou de bien-être, ils sont indispensables à la vie : des animaux (de toutes espèces) dont l'air est privé d'ions (toutes autres conditions étant rigoureusement les mêmes) meurent dans un délai de 3 à 11 jours selon l'espèce. A l'autopsie, on constate qu'ils sont morts *asphyxiés*, alors qu'ils disposaient de l'air *normal* du laboratoire. C'est qu'en effet, l'oxygène n'est fixé sur l'hémoglobine que par l'action catalytique des ions négatifs. Et l'on s'explique ainsi qu'il en suffit de fort peu pour que les molécules neutres d'oxygène oxydent l'hémoglobine.

Mais cela explique aussi le « besoin d'air », de « s'oxygéner », des citadins et des sédentaires. Ce n'est pas tant l'oxygène qu'ils vont chercher à la campagne (car il ne manque jamais, pas même dans un local mal ventilé !), c'est l'ion négatif, ce catalyseur indispensable à la respiration.

L'expérience de Bonnevie en est une illustration. Il a fait construire pour des souris des chambres qui communiquent entre elles par un couloir. Certaines de ces chambres contiennent de l'air ionisé positivement; d'autres de l'air ionisé négativement et d'autres encore l'air du laboratoire. Lâchant des souris dans cet « ensemble », elles vont fureter partout dans toutes les chambres. Après quelques heures, quand elles restent tranquilles, on constate que les chambres à ions positifs sont désertes, que celles à air normal (du laboratoire) sont un peu fréquentées et que celles à ions négatifs sont pleines !

Ions et phénomènes météorologiques

Des investigations de longue durée (douze ans) sur l'état d'ionisation de l'atmosphère ont été faites en Estonie par Prüller et Reinet. Ils ont trouvé que la concentration moyenne des petits ions est minimale en hiver. Elle est maximale de mai à juillet et coïncide avec le réchauffement du sol. Il se crée alors un courant d'air ascendant, d'où dégagement des gaz radioactifs des roches. Elle est aussi en corrélation avec l'ensoleillement. Après une averse, cette concentration en petits ions (négatifs) est environ le double de celle des ions positifs. Si l'air est pur, sans produits de combustion, ni de poussières, ni de vapeur d'eau excessive, la concentration des petits ions est plus grande que celle des gros ions. Dans une atmosphère polluée, ce rapport est inversé.

L'état d'ionisation de l'air donne donc une précieuse indication sur le degré de pollution de l'air, dans son ensemble. Si le rapport de la concentration des ions positifs à celle des ions négatifs dépasse ou atteint 50, le danger est grave, mortel, comme on l'a vu lors de certains brouillards (smogs) à Londres, Los Angeles et ailleurs.

Prüller et Reinet ont suivi les variations de l'état d'ionisation de l'atmosphère selon les phénomènes météorologiques. Ils ont aussi étudié l'influence des ions aériens sur la mortalité et sur les affections cardio-vasculaires. La mortalité et le nombre des affections en questions sont moins élevés lors des fortes concentrations en petits ions négatifs. Les courbes de la mortalité et aussi celle des affections cardio-vasculaires suivies pendant deux ans, ont été l'inverse des courbes de concentration moyenne mensuelles des petits ions négatifs.

Ces auteurs ont magistralement prouvé que la recherche des effets biologiques des phénomènes

météorologiques ne devait pas se borner à l'étude de la température, de l'humidité, de la pression barométrique, au vent, aux précipitations et à la radiation solaire, mais qu'il faut aussi tenir compte de l'état ionique de l'atmosphère.

Actions biologiques et physiologiques des aéro-ions

De nombreux travaux américains et russes ont permis de préciser l'influence des ions aériens sur les organismes vivants et les recherches d'un Français, Oliveau, les ont étendus à la psycho-physiologie.

Sur les microorganismes, l'action, en gros, est la même que les ions soient positifs ou négatifs : ils sont tués. Mais, il semble que cette action microbicide soit simplement l'effet d'un excès de charge électrique, autrement dit d'une électrocution.

Sur les plantes, on note une stimulation de la croissance et de la production de protéines par les ions négatifs. Les ions positifs ont l'action contraire. Il en est de même chez les insectes : la larve grandit plus vite. Chez les vers à soie, par exemple, le cocon se forme plus tôt et il contient davantage de soie.

Sur les mammifères et l'Homme, en particulier, on peut poser en règle générale que l'action des ions négatifs est opposée à celle des ions positifs. Celle des anions est favorable et celle des cations nocive. Bien qu'elle ne soit pas absolue, cette règle peut être utilisée dans la pratique. Aussi ne donnerons-nous, ci-dessous, que l'action des ions négatifs, étant entendu que celle des ions positifs lui est opposée.

Les ions négatifs possèdent la curieuse et précieuse propriété de stimuler et, surtout, finalement, de normaliser les diverses fonctions physiologiques, de rétablir les équilibres fonctionnels qui ont été dérangés. C'est ainsi, par exemple, qu'ils font monter ou descendre la tension artérielle selon qu'elle est trop élevée ou trop basse et qu'ils restent sans action sur une tension normale.

Par le jeu de la stimulation et de l'homéostasie, ils régularisent et re-équilibrent le système hormonal. Par exemple : ils ont un effet diurétique de courte durée chez l'Homme ou l'animal normal, car ils stimulent en même temps la sécrétion par l'hypothalamus de l'hormone anti-diurétique, mais cette sécrétion de l'hypothalamus ne se produit pas semble-t-il chez le sujet atteint d'une insuffisance diurétique.

Voici quelques actions protectrices de l'organisme :

1. On sait que la trachée et les bronches sont recouverts de cils vibratiles qui ont pour fonction d'empêcher les poussières de pénétrer dans les alvéoles pulmonaires en les faisant remonter enrobées par un mucus. Les ions positifs ralentissent ce mouvement vibratoire des cils et les ions négatifs l'accélèrent, renforçant donc la protection. Cette expérience due à Krueger a été infirmée par Badré et ses collaborateurs, mais elle a été confirmée par d'autres chercheurs à l'étranger. Sans doute les conditions d'expérience n'étaient-elles pas rigoureusement identiques ?

2. Les ions négatifs renforcent le système d'immuno-défense qui nous protège des maladies infectieuses propagées par l'air notamment la grippe. Des souris inoculées de doses mortelles d'un virus grippal survivent si elles sont placées dans une atmosphère ionisée négativement.

3. Les ions négatifs évitent et même enlèvent la fatigue, aussi bien cérébrale que musculaire. C'est pourquoi ils sont utilisés en U.R.S.S. pour éviter les accidents du travail de la fin de la journée et aussi pour éviter les erreurs des dactylos, standardistes et programmeurs (qui travaillent souvent dans des locaux mal ventilés).

4. Ils corrigent les effets des « stress » de la vie dans les

grandes villes et sont particulièrement précieux contre la nervosité, l'agressivité, la dépression nerveuse et l'insomnie.

5. Ils stimulent les fonctions sexuelles et accroissent les performances des sportifs et athlètes.

6. Ils conservent l'état de jeunesse et exercent même un effet rajeunissant, grâce, probablement, à leur action anti-sclérose.

On voit qu'ils ont d'innombrables applications en hygiène et en thérapeutique.

Les ioniseurs

Avant de terminer cet exposé bien long et pourtant trop sommaire, disons un mot des procédés utilisés pour obtenir des ions artificiels.

Un premier procédé consiste à utiliser la propriété ionisante des rayonnements des corps radioactifs (le tritium notamment). Ils ne sont évidemment pas sans danger. Aux États-Unis, la radioactivité de ces appareils a été limitée de telle sorte que leur production d'ions est trop faible.

Un autre procédé consiste à utiliser l'effet Lénard par projection ou pulvérisation d'eau. Les appareils de ce type ne sont pas très puissants non plus et ils sont peu maniables.

Le dernier procédé (utilisé notamment en France) fait appel à l'effluve électrique, ou effet de pointe, ou « corona ». Ils sont puissants et pratiques, mais ils ont le grave inconvénient de produire de l'ozone et des oxydes de l'azote qui sont irritants pour les voies respiratoires et, surtout, reconnus, maintenant, comme étant très toxiques et d'autant plus dangereux que cette toxicité est insidieuse. Mais on a trouvé, depuis peu, le moyen d'éviter cet inconvénient.

Conclusion

La connaissance des ions atmosphériques et de leur influence sur les organismes vivants permet d'expliquer l'influence de certains phénomènes météorologiques sur les êtres vivants. Leur production artificielle est des plus précieuses pour la thérapeutique et pour l'hygiène, pour lutter, dans une certaine mesure, contre la pollution de l'atmosphère, pour la prophylaxie de maladies infectieuses et celle de la fatigue et de la sénescence.

Mais si des applications pratiques extrêmement nombreuses sont immédiatement possibles, il reste encore à élucider le mécanisme de leur action, à préciser leur nature exacte et les processus de leur production.

Malheureusement, ce sont des recherches qui font appel à diverses disciplines : physique (et même mathématiques), chimie, biologie, physiologie et psychophysiologie, hygiène, thérapeutique, écologie, météorologie, urbanisme, etc. C'est pourquoi a été créé l'Institut International d'Ionologie qui groupe les chercheurs les plus éminents du monde entier. Il a pour buts :

1. D'informer les chercheurs des travaux faits en tous pays et dans toutes les disciplines.

2. D'informer les utilisateurs : médecins, hygiénistes, ingénieurs, urbanistes, agriculteurs, etc.

3. D'informer les Pouvoirs publics en leur fournissant des normes auxquelles devraient être soumis les appareils producteurs d'ions (de façon à éviter le charlatanisme) et aussi les appareils de mesures.

4. Enfin d'informer le Public.

L'auteur de cet article se fera un devoir et un plaisir de donner toutes informations sur cette science nouvelle de grand avenir qu'est l'ionologie. Il lui consacre pour sa part ses dernières années d'activité.

Bibliographie

- Adams N. G., Bohne D. K., Dunkin D. B., Fehsenfeld F. C. and Ferguson E. E. : Flowing Afterglow Studies of Formation and Reactions of Cluster Ions of O_2^+ , O_2^- and O, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, n° 6, 3133.
- Boness M. J. W. and Schulz G. J. : Structure of O_2^- , Mason Laboratory, Yale Univers., New Haven, Connecticut 06529 (May 1970).
- Bulatov P. K. : Treatment of bronchial asthma with air ions (en russe), *Klinicheskaja Meditsina*, 1950, **28**, 72.
- Callahan, Sagalyn R., Faucher G. A. : Aircraft investigation of the large ion content and conductivity of the atmosphere and their relation to meteorological factors, *J. Atmospher. Terrest. Phys.*, 1954, **5**, 253.
- Casirola G., de Ponti E. : Effetti della inalazione nell' individuo sano di aria ionizzata negativamente, *Atti. 1° Congr. Nazion. Soc. Ital. Aero ionobiol., Aero ionoter.*, 1967, p. 122 (Maccari Ed. Parme).
- Chalmers J. A. : The ionization in the lowest region of the atmosph., *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 1946, **72**, 199.
- Ciani G., Torelli L., Visintini O. : Action du stress météorologique sur la croissance des souris nouveau-nées, *Méd. Term. Climatol.*, 1969, **4**, 216.
- Chiles W. D., Fox R. E., Rush J. H. and Stilson D. W. : Effects of ionized air on decision making and vigilance performance, Wright, Patterson, Air Force Base, Ohio, *Tech-Rep. MRL-TDR 62-51* (May 1962).
- David T. A., Deran J. V., Kornbluh J. H., McGurk F. C. J. and Minehart J. R. : Ionization of the air. The sedative effect of polarized air, *In Biometeorology*, p. 481 (Oxford 1962).
- Davis F. K., Swope J. T., Fisher A., Kornbluh L. H. : Measured ion densities, *Int. J. Biometeor.*, 1967, **11**, Suppl. 3, 318.
- Deleanu M., Catalin O. : L'influence de l'aéro-ionisation négative sur le métabolisme énergétique, *Int. J. Biometeor.*, 1969, **13**, Suppl. 4, 136.
- Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. : Further laboratory measurements of negative reactions of atmospheric interest, *Planet. Space Sci.*, 1968, **16**, 701 (Pergamon Press).
- Ferguson E. E. : Negative ion-molecule reactions. Aeronomy laboratory, Environmental Sciences Services Administration research laboratories, Boulder (Colorado, U.S.A.).
- Ferguson, Eldon E. : Thermal-Energy Negative Ion-Molecule Reactions. Aeronomy Laboratory, Environmental Sciences Services Administration Research Laboratories, Boulder (Colorado, May 1970).
- Good A., Durden D. A. and Kebarle P. : Mechanism and Rate Constants of Ion-Molecule Reactions Leading to Formation of $H^+(H_2O)_n$ in Moist Oxygen and Air, Departt of Chemistry, Univ. of Alberta, Edmonton (Alberta, Canada, 25 July 1969).
- Gualtierotti I. : Generatori di ioni e meccanismo d'azione, *Atti 1° Congr. Nazion. Soc. Ital. Aero ionobiol., Aero ionoterap.*, 1967, *b*, p. 89 (Macari Ed. Parme).
- Guillerm R., Badré R., Vogt J. J. et Hee J. : Effets physiologiques et psychophysiologiques, chez l'Homme d'un séjour de 24 h en atmosphère chargée en ions négatifs et positifs, *Int. J. Biometeor.*, 1967, **11**, Suppl. 3, 319.
- Kebarle P., Arshadi M. and Scarborough J. : Hydratation of negative ions in the gaz phase, *J. of Chem. Phys.*, 1968, **19**, n° 2.
- Kornbluh I. H. : The third intern. biometeor. Congress, *Amer. J. Phys. Med.*, 1964, **43**, 95 ; et Aero-ionotherapy of burns, in *Bioclimat. biometeor. and aero-ionotherap.*, 110-112 (C. Erba Foundation, Milan, 1968).
- Krueger A. P. : Small air ions : their effects on blood levels of serotonin in terms of modern physical theory, *Int. J. Biometeor.*, 1968, **12**, 225.
- Krueger A. P. et Kotaka S. : The effects of air ions on brains levels of serotonin in mice, *Int. J. Biometeor.*, 1969, **13**, 25.
- Krueger A. P. : Effects of gazeous ions on tracheal ciliary rate, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1958, *b*, **98**, 412.
- Langevin A. : Les ions atmosphériques et la vie, *La Nature*, 1962, p. 401.
- Langevin P. : Les ions dans l'atmosphère, *C. R. Ac. Sci.*, 1905, **140**, 232.
- Law J. : The ionization of the atmosph. near the ground in fair wether, *Quart. J. Roy Meteorol. Soc.*, 1963, **89**, 107.
- Lecuiller Michel, Julien Renée et Pucheault Jacques : Étude par voie chimique des ions produits par décharge couronne, *J. Chim. Phys.*, 1972, **9**, 1353.
- Lorenz Ph. J. : Air ion densities in a smoke filled room' *Proc. Iowa Ac. Sc.*, 1961, **68**, 458.
- Minkh A. A. : Highly ionized air as a factor increasing work capacity (en russe), *Vest. Akad. Med. Nauk, S.S.S.R.*, 1963, *b*, **18**, 33.
- Mohnen W. A., Preliminary Results on the Formation of Negative Small Ions in the Troposphere, State Univ. of New York at Albany, N.Y. 12203.
- Olivereau J. M. : Incidences psychophysiologiques des facteurs climatiques de l'environnement, *Bull. Psychol.*, 1971, *b*.
- Payzant J. D. and Kebarle P. : Kinetics of Reactions Leading to $O_2^-(H_2O)_n$ in Moist oxygen, *J. of Chem. Phys.*, 1972, **56**, n° 7.
- Prüller P. et Reinet J. : Biometeorological significance of the study of atmosph. ionization, *Int. J. Biometeor.*, 1969, **13**, Suppl. 4, 138.
- Rapp D. and Briglia D. D. : Total Cross Sections for Ionization and Attachment in Gases by Electron Impact. II. Negative-Ion Formation. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, n° 1.
- Schreiber G. O. S. : Space charge and atmospheric pressure, *Int. J. Biometeor.*, 1967, *a*, **11**, Suppl. 3, 323.
- Shahin M. M. : Nature of charge carriers in negative coronas, Xeros Corpor. Research and Engineering Sc. Divis. (Rochester, N.Y. 14003).
- Sokolova Z. A. : Quelques indices des processus oxydo-réductifs dans le sang des chiens avec athérosclérose expérimentale sous l'action de l'aéro ionisation négative (en russe), *Vop. Kurort-Fizioer.*, 1965, **30**, 297.
- Spolverini L. : L'aero ionoterapia nella distrofia del lattante, *Radiologia*, 1945, **1**, 18.
- Strauss H., Deleanu M. et Florea E. : L'amélioration des résultats de l'entraînement chez les sportifs sous l'influence de l'aéro ionisation négative modérée, *Med. Sport.*, 1965, **5**, 171.
- Tchijevski A. L. : The electrical factor in atmospheric air maintaining the life of animals, *Rev. Acad. Columb.*, 1941, **4**, 182.
- Tchijevski A. L. : Application de l'aéroionisation dans l'économie nationale (en russe), Gosplanisdat, Moscou (1960).
- Vasiliev L. : The physiological mechanism of aerious, *Amer. J. Physiol.*, 1960, **39**, 124.
- Volkov G. K., Shesterkina N. V., Oglobin N. E. et Kasjuk I. I. : L'ionisation de l'air stimule l'activité sexuelle des taureaux (en russe), *Veterinarija, S.S.S.R.*, 1963, **40**, 47.

Pour une stratégie globale de l'enseignement de la chimie en France Bilan d'une expérimentation suivie

par Maurice Gomel

(Professeur de chimie-physique, Directeur de l'I.P.E.S. Sciences de l'Université de Poitiers)

Quelle est, traditionnellement, la différence entre un enseignement de chimie en classe terminale du second degré et un enseignement de chimie en licence ?

Nous répondrons par deux vérités premières que nous délaierons aussitôt afin de tenter d'aller au-delà des évidences.

Une première évidence

Le *niveau* du cours (complexité croissante des concepts étudiés) et des travaux pratiques (mise en jeu de procédures et de matériels de plus en plus complexes) différencient ces enseignements. Les informations nécessaires à l'enseignement en classe terminale seront recueillies par le professeur sur un nombre restreint de documents de niveau élémentaire, celles nécessaires à un enseignement de maîtrise reposeront sur l'analyse d'un nombre plus grand de documents de niveau plus élevé (traités, mises au point et, éventuellement, publications spécialisées). La capacité d'analyse des publications scientifiques, nécessaire à l'enseignement en maîtrise, est évidemment liée à la pratique de la recherche, par l'enseignant, à ce niveau.

Une seconde évidence

La *méthode* d'enseignement de la chimie (cours par le professeur, exercices d'application ou travaux dirigés, manipulations ou travaux pratiques) est dans la majorité des cas commune à tous les niveaux d'enseignement, du second degré à la maîtrise incluse.

Certes, quelques tendances (extension du « cours-travaux pratiques », particulièrement en classe de seconde; essais sporadiques et isolés de méthodes actives dans l'enseignement supérieur) pourraient faire illusion et laisser croire à une diversité plus grande des méthodes.

En fait, dans le premier cas (enseignement du second degré), la méthode encore souvent appliquée reste le cours magistral suivi des applications, exercices et travaux pratiques (cf. sondage réalisé dans l'Académie de Poitiers, à l'occasion de la Session d'Actualisation de l'Enseignement de la Chimie, 1969). Dans les cas les plus favorables, les

travaux pratiques sont intégrés au cours, mais la séance se déroule essentiellement sur la base du discours du « professeur, chef d'orchestre ».

Dans le cas de l'enseignement supérieur, malgré l'absence temporaire d'informations chiffrées (un sondage national est toutefois en préparation), il semble permis d'affirmer que les méthodes pédagogiques sont au moins aussi figées : la remarquable rareté des publications d'intérêt pédagogique l'atteste et ce fait est normal, compte tenu de la prépondérance du critère « recherche » pour toute carrière se déroulant dans l'enseignement supérieur. L'existence de quelques tentatives reposant par exemple sur l'utilisation de moyens audio-visuels ou encore d'exposés par les étudiants, ne peut être assimilée à la mise en œuvre cohérente d'une autre méthode pédagogique dans l'enseignement supérieur.

En conclusion, et si l'on se tient à une observation moyenne, seul le contenu (niveau, nombre et diversité des concepts et des procédures) différencie progressivement un enseignement de chimie en classe terminale d'un enseignement de maîtrise ès sciences.

La méthode d'enseignement mise en œuvre varie peu avec les divers niveaux et on peut aussi noter qu'elle a peu varié dans le temps, depuis le dix-neuvième siècle. Le seul changement notable au cours des trente dernières années semble être une introduction assez systématique du problème ou de l'exercice de chimie partout où il se révèle possible (parallèlement à un appel moindre à la mémoire et une sollicitation accrue de la réflexion). Plus tardivement, l'évolution administrative corrélative a consisté en la création dans l'enseignement supérieur des « travaux dirigés » destinés à constituer à partir de l'« amphi » un groupe plus restreint, équivalent au groupe-classe du second degré. Cette dernière évolution a ôté partiellement à l'enseignement supérieur un peu du caractère outrageusement passif de sa pédagogie, et la situation actuelle peut être convenablement décrite comme un nivellement statistique assez remarquable de la *méthode* pédagogique (cours, exercices ou travaux dirigés, travaux pratiques) du second degré au 2^e cycle de l'enseignement supérieur inclus.

Pour conclure sur ce point, nous remarquerons donc, contrairement au cas du contenu de l'enseignement qui met en jeu un « gradient » explicite, qu'il n'existe aucune stratégie globale au niveau des méthodes pédagogiques, aucun « gradient-méthode ». Le fait n'est pas surprenant car il n'y a de stratégie que lorsque des objectifs sont définis. Or, la tradition veut en France que les « programmes » d'enseignement tiennent lieu d'objectif exclusif.

De plus, si l'on excepte le cas particulier des « cours-travaux pratiques », il est permis de se demander si la méthode correspondant à la situation moyenne actuelle mérite même le qualificatif de méthode puisque, à l'évidence, elle ne résulte d'aucune réflexion méthodologique concertée.

Pour une stratégie globale de l'enseignement de la chimie, à tous niveaux

Il semble parfaitement anormal de ne pas adopter sur le plan des méthodes pédagogiques, un gradient-méthode analogue à celui que révèle l'analyse des contenus de l'enseignement.

Mais alors il convient de se donner des objectifs de formation à atteindre au terme de la deuxième année de maîtrise, et en déduire de proche en proche les méthodes à mettre en œuvre à chacun des niveaux antérieurs.

Nous décrivons ci-dessous les objectifs choisis, ainsi que le principe des méthodes corrélativement retenues. Le détail de ces éléments, ainsi que le protocole expérimental et les résultats obtenus depuis plusieurs années peuvent être examinés sur les divers documents dont nous donnons par ailleurs les références et qui peuvent être aisément obtenus.

Objectifs choisis (au terme de la maîtrise)

Acquisition de connaissances (définies par les programmes).

Acquisition de plusieurs savoir-faire : méthodologiques ; techniques.

Développement d'attitudes jugées positives :

a) Autonomie (en particulier : indépendance croissante à l'égard de l'enseignant, aptitude croissante, corrélativement, à la documentation personnelle).

b) Activité (relations plus actives entre étudiants, d'une part, entre étudiants et enseignants, d'autre part).

L'objectif final peut être également décrit ainsi : au terme de sa formation, l'étudiant devrait avoir acquis des connaissances, des méthodes de raisonnement, la maîtrise de techniques, une autonomie totale (aptitude à se passer du professeur... et parallèlement, à exploiter une documentation) complétée par le goût et la pratique de relations actives (aptitude au travail en groupe, par exemple). Ces relations actives entraînent à leur tour une pratique de l'expression et de la communication qui sont nécessaires à l'exercice de toute fonction sociale, profession en particulier, et sans lesquelles l'expert le plus érudit est emmuré et inapte à faire bénéficier la collectivité de ses compétences.

Il est bien évident qu'il est impossible de parvenir à un tel objectif final sans une stratégie bien définie, qu'il convient, de plus, d'expérimenter.

Quant à la « méthode » actuelle d'enseignement, dont nous avons rappelé le caractère uniforme, il est bien évident qu'elle ne peut conduire à un tel objectif, non seulement parce qu'elle ignore, faute de stratégie, tout objectif et tout gradient-méthode, mais surtout, sa nature même qui suscite et entretient une navrante passivité, conduit dans le meilleur des cas à l'acquisition de quelques connaissances, et dans le cas le moins favorable, ne confère pas le moindre savoir-faire, tout en renforçant les attitudes négatives : dépendance, passivité, difficultés d'expression et de communication.

Les méthodes retenues aux divers niveaux : analyse générale du « gradient-méthode » Bases générales

Les méthodes retenues aux divers niveaux demandent :

a. De la part de l'élève

une autonomie et une initiative allant croissant : il s'agit en fait d'une prise en main progressive par l'élève puis l'étudiant de sa propre formation ;

un contact progressivement croissant avec la complexité du réel : utilisation par l'élève de documents en nombre croissant avec le niveau d'études, mise en relation progressive avec les situations concrètes et professionnelles réelles, laboratoire, usine, classe-progression faisant appel, transitoirement, à la simulation.

b. De la part des enseignants

Un travail en équipe ;

une activité :

d'organisation de formation : adoption d'une stratégie en particulier ;

de conception de documents et de média : (fiches, diapositives, choix et reproduction de publications, etc) ;

d'animation de formation : entretien de l'activité des groupes, catalyse des prises de conscience, discussion approfondie des aspects techniques ou difficiles, etc.

Cette activité nouvelle des enseignants s'organise de manière à susciter progressivement les acquisitions et les attitudes retenues pour objectif final. Cette activité qui

s'exerce dans des conditions pédagogiques variant avec le niveau d'enseignement (suivant le « gradient-méthode » défini) fait donc appel à des connaissances, un savoir-faire pédagogique et à une maîtrise de soi dont les modalités d'acquisition méritent d'être précisées (voir plus loin « Quelle formation pédagogique pour les enseignants... ? »). Notons ici que ces enseignants doivent donc renoncer à délivrer l'enseignement sous forme magistrale (sauf cas particuliers des sujets se prêtant à des conférences), de façon à utiliser leur compétence à d'autres activités, bien plus utiles. De plus, les enseignants devront, en fonction des besoins, renoncer à la constitution de cours « originaux », c'est-à-dire de combinaisons prétendues originales d'éléments non originaux (puisque pris à diverses sources antérieures). L'information elle-même devra donc être délivrée dans toute la mesure du possible sous forme de documents (écrits, audio-visuels, etc.) préparés à cet effet par l'équipe, aux premiers niveaux, et sous forme « réelle » (c'est-à-dire avec accès direct aux sources réelles de documentation : traités, publications, etc.) aux niveaux d'enseignement plus élevés.

Présentation succincte de la méthode retenue à chaque niveau

Cette présentation est volontairement succincte car les détails figurent dans divers documents disponibles dont nous indiquons les références. Cette présentation n'est destinée qu'à concrétiser la notion de « gradient méthode », déjà amplement évoquée, sur laquelle s'appuie toute la stratégie d'enseignement retenue en vue des objectifs qui ont été choisis et déjà rappelés.

Niveau enseignement du second degré (second cycle)

Expérimentation conduite en classes terminales C et D.
Documents :
« Recherche sur l'élaboration d'une nouvelle méthode pédagogique. Enseignement de la chimie au niveau des classes terminales du second degré. Présentation générale de l'expérience et de ses résultats », 1973.
« Enseignement de la chimie en classe terminale. L'oxydo-réduction : Technique d'enseignement retenue, Documents de travail destinés à l'élève », 1973.
Publications de l'I.P.E.S. Sciences, 40, avenue du Recteur Pineau 86022 Poitiers).
« A contre courant : une expérience de rénovation de l'enseignement de la chimie dans le second degré », (Actualité chimique, 1974, publication en cours).

Des fiches « élèves » comportant expérimentation (intégrée), informations et questions, sont travaillées sur place par les élèves, organisés en groupes restreints (2 pour l'expérimentation, 4 pour l'interprétation, discussion, etc.). Ces fiches guident assez étroitement l'activité des groupes et les entraînent à l'acquisition de certaines connaissances et certains savoir-faire. Elles laissent progressivement une part croissante d'initiative, et suscitent l'utilisation d'un nombre très restreint de documents extérieurs (essentiellement un « handbook » de l'élève). Un film super 8 remplace une expérience difficile à réaliser en classe et l'utilise pour illustrer avec animation graphique un concept. Une série programmée de diapositives assure en fin de chapitre une synthèse et débouche sur une extension possible.

Les relations avec le professeur sont établies, sur demande de chaque groupe, en cas de difficulté rencontrée, et, dans tous les cas, pour assurer au professeur un contrôle discret mais efficace de la validité des réponses données par chaque groupe. Le professeur circule entre les groupes, anime leur activité, les aide en cas de difficulté. Les élèves établissent des relations entre eux. Ils sont directement en contact avec l'expérience et l'information (ceci à travers un

nombre très restreint de documents, spécialement réalisés à leur intention). Les questions auxquelles ils doivent répondre, en groupe, sont en premier lieu des questions très découpées, ponctuelles, programmées pour qu'ils puissent s'imprégner des schémas logiques sous-jacents, et acquérir divers savoir-faire (observer, interpréter, prédire, vérifier). Les fiches et le « handbook » de l'élève sont donc les premiers documents face auxquels l'élève est invité à acquérir un savoir-faire et une autonomie.

Niveau enseignement supérieur (premier cycle)

Expérimentation conduite en 1^{re} et 2^e année de premier cycle d'études de physique et chimie.

Documents :
« Recherche sur l'élaboration d'une nouvelle méthode pédagogique. II. Enseignement de la chimie au niveau du premier cycle de l'enseignement supérieur » (Assemblée générale de la Société Chimique de France, Division de l'Enseignement Marseille, mai 1973).
(Publication de l'I.P.E.S. Sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers).

La documentation destinée à l'étudiant se complique. Elle comporte, d'une part, un ouvrage de base en 1^{re} année, deux en 2^e année, retenu(s) en fonction de leur contenu et niveau. Cet (ou ces) ouvrage(s) préexiste(nt) donc à la méthode et constitue(nt) le(s) premier(s) document(s) « non-préfabriqué(s) » par l'équipe d'enseignants, documents que l'étudiant aura à apprendre à utiliser et critiquer.

Un second document destiné à l'élève est un « handbook » conçu pour servir au niveau des 1^{er} et 2^e cycles de l'enseignement supérieur (donc beaucoup plus complet que le « handbook » de l'élève, déjà cité).

Enfin il subsiste encore des documents « préfabriqués » par l'équipe d'enseignants, qui constituent un ensemble de fiches (et documents audio-visuels) plus complexe qu'antérieurement, et qui sont destinés à guider l'apprentissage critique de l'utilisation de l'ouvrage scientifique de base, l'acquisition de certains savoir-faire, et susciter le développement d'attitudes déjà citées (autonomie, travail en groupe, etc.). Cet ensemble de fiches distribué aux étudiants comprend, sur chaque grand chapitre :

a) un document (A) qui rassemble les faits et les principes (partie axiomatique) issus de l'ouvrage de base. Ce document est rapidement présenté par le professeur en grand groupe (amphithéâtre). Sa présentation est renforcée par divers auxiliaires (films, diapositives, modèles) ;

b) un document (B) qui rassemble toutes les autres informations (partie déductible) toujours issues de l'ouvrage de base, qui, pouvant être déduites des faits ou principes figurant en A, se prêtent à une présentation en B sous forme de questions. Ce document commence à être traité par des groupes restreints (subdivision du grand groupe dans l'amphithéâtre), sur place, en présence et avec l'aide du professeur qui circule entre les groupes. Ce travail s'achève individuellement ou en groupe hors de l'amphithéâtre. L'ouvrage de base permet alors l'auto-correction et ce fait contraint à une manipulation réfléchie et méthodique de cet ouvrage ;

c) un document (C) est distribué en travaux dirigés. Il comporte des questions étrangères à l'ouvrage de base, mais faisant appel à des processus de résolution analogues à ceux nécessaires en B. En 2^e année de 1^{er} cycle, le document C comporte de plus, sous forme de questions, un ensemble d'éléments de réflexion axés sur un « centre d'intérêt » commun à plusieurs chapitres. Le petit groupe (20 étudiants) de travaux dirigés est fractionné en groupes restreints (4 à 6 étudiants). Le document C est traité sur place avec l'aide de l'assistant qui circule entre les groupes et vérifie les réponses ;

d) un document (D) comporte quelques questions (voisines de celles de B ou C) et les réponses correspondantes, sans solution détaillée. Il est exclusivement destiné à l'auto-évaluation des étudiants ;
e) un document (TE : travaux expérimentaux) guide, en relation avec l'enseignement théorique, le travail expérimental réalisé dans les salles de travaux pratiques. Ce guidage de l'expérimentation est assez étroit en 1^{re} année et il est alors en phase, dans le temps, avec l'enseignement théorique correspondant. En 2^e année une autonomie plus grande est laissée, et on renonce à la phase dans le temps pour ne plus rechercher qu'un recouvrement global des préoccupations expérimentales et théoriques.

On constate donc, par rapport à la méthode retenue dans le second degré, une intégration décroissante des travaux expérimentaux, le maintien d'une organisation de travail en groupe, un accroissement progressif de l'exploitation de documents plus nombreux, plus complexes, avec apparition croissante de documents « non préfabriqués », les ouvrages de base. Il est tenté de développer progressivement une méthodologie d'utilisation critique de ce type d'ouvrage, à travers la séquence des documents A et B. L'acquisition de connaissances est le fait du document A et de l'ouvrage de base, celle des savoir-faire le fait des documents B, C, D, TE et de l'ouvrage de base. Un faible gradient existe bien entre la 1^{re} et 2^e année du 1^{er} cycle, portant essentiellement sur le nombre de documents, sur la nature et l'organisation pédagogique des travaux expérimentaux, ainsi que la structure des documents utilisés en travaux dirigés.

Niveau enseignement supérieur (deuxième cycle)

Expérimentation conduite en 1^{re} année de maîtrise ès sciences.

Documents :

« Recherche sur l'élaboration d'une nouvelle méthode pédagogique.

1. Enseignement au niveau de la maîtrise ès sciences physiques. »

(Assemblée générale de la Société Chimique de France, Lille, mai 1972. Publication de l'I.P.E.S. Sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers.)

« Compléments d'initiation à la didactique de la chimie au niveau de la maîtrise ès sciences physiques. » (Rédaction en cours, à paraître, mai 1974.)

La maîtrise ès sciences physiques débouche essentiellement sur la préparation aux concours de recrutement d'enseignants du second degré, et, éventuellement, sur divers 3^e cycles. Les ouvrages de base retenus sont très nombreux et de niveaux très divers (« handbook » déjà cité, ouvrages du second degré au 3^e cycle de l'enseignement supérieur, mises au point, etc.). Les seuls documents « préfabriqués » par l'équipe d'enseignants sont les fiches de travaux dirigés et celles de travaux expérimentaux.

Les fiches de travaux dirigés sont construites sur des « centres d'intérêt » recoupant les chapitres du programme mais non sur les chapitres eux-mêmes. Elles comportent informations et questions. Cette conception imposée à la forme des travaux dirigés est le terme ultime du gradient (en 1^{re} année de 1^{er} cycle : exercices axés sur le chapitre étudié, à traiter par analogie; en 2^e année : -d^o-, plus un « centre d'intérêt » en relation avec plusieurs chapitres; en licence : travaux dirigés exclusivement axés sur divers « centres d'intérêt »). Ces fiches de travaux dirigés sont traitées sur place en groupe restreint en présence de l'assistant.

Les fiches de travaux expérimentaux laissent place à une autonomie et une initiative beaucoup plus grande que les années précédentes. Elles proposent des thèmes en relation

avec le programme mais aussi des situations expérimentales s'efforçant de simuler des activités réelles (recherche, expériences de cours, etc.).

Enfin, en matière de « cours », les connaissances et les savoir-faire à acquérir sont recherchés par les étudiants eux-mêmes, partagés en groupes restreints, chaque groupe étant responsable d'un grand chapitre du programme. Cette recherche est effectuée sur les nombreux ouvrages de base cités mis à la disposition des étudiants.

Chaque groupe élabore, sur le chapitre dont il est responsable, une fiche comportant à la fois informations et questions de réflexion, reposant souvent sur un renvoi (guidé ou non) à la bibliographie de base. Le groupe aura à jouer sur la typographie pour différencier les informations (principes, faits), des questions se prêtant à des déductions. Cette première rédaction de la fiche est discutée au cours d'un long débat entre le professeur et l'ensemble du groupe restreint responsable de cette rédaction : le professeur a la charge de faire découvrir au groupe contenus ou analyses inexacts, faire prendre conscience des problèmes pédagogiques (importance de la programmation des questions, du style de rédaction, des problèmes de niveau de difficulté, de temps disponible, etc.) que posera l'utilisation de cette fiche par les étudiants extérieurs à ce groupe. En effet tous les autres étudiants du certificat devront ultérieurement utiliser ces fiches sans disposer du niveau acquis par les auteurs de cette fiche (du fait des recherches bibliographiques préalablement accomplies par ces derniers).

Le groupe restreint propose ultérieurement au professeur une seconde version de la fiche. Cette seconde version, généralement satisfaisante, est complétée systématiquement (rôle du professeur) par l'adjonction d'un article scientifique ou résumé d'article, ou encore d'extrait d'épreuve de CAPES ou agrégation, sur lequel une série programmée de questions s'efforce de susciter l'acquisition de la méthodologie d'approche correspondante. Cette fiche ainsi complétée est polycopiée puis distribuée, lors de la séance de « cours », à tous les autres groupes restreints (étrangers à sa préparation). Après s'être concertés sur le comportement pédagogique impliqué par la méthode, les étudiants qui ont élaboré la fiche et le professeur jouent durant la séance de « cours » un rôle équivalent : ils circulent entre les groupes restreints (qui disposent aussi sur place de toute la documentation de base utilisée pour élaborer la fiche) et ils les aident sur leur demande à résoudre les difficultés rencontrées au cours du travail proposé sur cette fiche.

De plus, diverses activités toujours axées sur la chimie mais orientées vers la formation pédagogique des futurs enseignants de sciences physiques sont organisées dans le cadre de l'enseignement (séance d'étude critique de documents audio-visuels sur la chimie; séance « docimologie et chimie »; visites de classes du second degré durant des cours de sciences physiques, etc.).

N.B.

Les méthodes pédagogiques présentées dans le cadre de cet article s'écartent à l'évidence, sur le plan psycho-pédagogique, des approches retenues dans les « projets » anglo-saxons tels que « Nuffield », ou « Chem. study » (où les problèmes de rénovation semblent encore posés en termes prédominants de rénovation des contenus avec, il faut en convenir, une utilisation pédagogique riche et particulièrement soignée des divers média, documents écrits et audiovisuels en particulier).

Quant au plan Keller du M.I.T., dont nous n'avons pris connaissance qu'après un certain avancement de nos propres travaux, nous avons pu constater un point de convergence (souci d'« éliminer » le professeur des niveaux où son intervention est inutile, afin qu'il se consacre préférentiellement à des interventions pour lesquelles il est

irremplaçable) et de nombreuses divergences. A titre d'exemple citons le recours au monitorat (*) par un étudiant plus avancé, procédure que nous n'introduisons pas systématiquement. Mais, surtout, le plan Keller ne semble pas présenter un caractère assez marqué de stratégie globale, dans la mesure où un « gradient méthode » ne paraît pas clairement déterminé. Enfin, les options éducatives implicites dans le plan Keller, visent essentiellement une individualisation du travail de l'étudiant. Nous préférons les options de la tradition pédagogique française (Decroly, Freinet, etc.) qui, à côté d'un souci d'individualisation des rythmes de travail (fichiers auto-correctifs par exemple), maintient précisément en vue de l'épanouissement individuel, une valorisation de la socialisation de l'individu à travers le travail en groupe. Dans tous les cas, cette valorisation du travail en groupe se révèle elle-même, en dernière analyse, indispensable au développement de toute société organisée. L'auteur tient à préciser que ces quelques remarques ne visent nullement à établir une quelconque comparaison globale entre sa propre expérimentation et les plans ou projets étrangers cités. L'ampleur du champ d'application des projets « Nuffiels » ou « Chem. Study » par exemple et les moyens mis en œuvre incommensurables à ceux dont nous disposons rendraient absurde une telle comparaison. Le propos de l'auteur consiste simplement à mettre l'accent sur la réflexion globale en matière de méthode pédagogique et, les choix correspondants, qui caractérisent la stratégie qu'il défend.

En conclusion, au niveau de cette année de licence, le contact avec la réalité s'accroît à travers la documentation plus fournie, très complexe et en majorité « non préfabriquée », et à travers le contact avec la pratique professionnelle (élaboration de documents par les étudiants eux-mêmes, aidés par le professeur; animation des séances de cours par les « réalisateurs » de fiches au même titre que le professeur; visites de classes du second degré, etc.). Les travaux expérimentaux, nous l'avons noté, ont eux aussi évolué progressivement en 3 ans dans ce même sens. Les travaux dirigés, nous l'avons signalé aussi, ont perdu au même rythme le caractère d'« exercices d'application ».

A ce niveau l'autonomie des étudiants est considérable, leur part d'initiative quasi illimitée, et leurs possibilités d'expression écrite et orale multipliées. Le professeur n'est pas encore absent mais il n'intervient plus qu'à un niveau méthodologique bien précis. En particulier son rôle de « fournisseur de connaissances » a presque totalement disparu à ce stade.

La 2^e année de maîtrise peut dans ces conditions être une année dévolue exclusivement à l'auto-formation des étudiants, mis en situation d'autonomie totale, mais mis aussi en relations (à temps partiel) avec une situation réelle (travail en laboratoire, dans une usine, dans un collège ou un lycée). Le rôle de l'enseignant devrait alors se réduire à une sorte de monitorat comportant la discussion critique du programme d'auto-formation élaboré de préférence par chaque groupe restreint d'étudiants. Son rôle consisterait aussi, occasionnellement, à aider si possible à surmonter les ultimes difficultés rencontrées, et à assurer un contrôle de principe, destiné à vérifier que le programme de formation retenu a bien été réalisé.

On constaterait ainsi que l'enseignement a bien atteint son but qui est de préparer l'enseigné à se passer de l'enseignant. L'ex-enseigné qui aurait, selon la formule incantatoire célèbre, « appris à apprendre » serait alors réellement préparé à l'autonomie et à la formation permanente, ce qui n'est pas le cas aujourd'hui.

(*) Le terme de *monitorat* a été retenu comme le plus voisin du terme anglo-saxon *tutorship*. On pouvait être tenté d'utiliser du néologisme « *tutorat* ».

L'auteur n'intervient pas dans l'enseignement de 2^e année de maîtrise ès sciences physiques et, dans tous les cas, le respect des programmes officiels interdisait la fantaisie consistant à inviter les étudiants à prendre à temps partiel une activité réelle, tout en se dotant au sein de petits groupes restreints, d'un programme d'auto-formation suivi par l'équipe d'enseignants sous forme de monitorat. Même si l'auteur intervenait en 2^e année de cette maîtrise, il hésiterait à prescrire une telle fantaisie tant il redouterait d'être soumis, d'autorité, à quelque examen psychiatrique. Dans ces conditions, le développement de cette expérimentation connaît nécessairement son terme actuel au niveau de la licence. Pour la deuxième année de maîtrise la « doctrine » existe; il lui suffirait d'un cadre légal d'application.

Quelle formation pédagogique pour les enseignants invités à pratiquer de telles méthodes ?

Documents :

« *Enquête nationale sur les besoins des organismes intervenant dans le domaine de la formation. Application à l'élaboration d'une nouvelle filière : Méthodes et techniques de formation* » mars 1973.

« *Avant-projet d'étude des fonctions et structure d'une nouvelle filière à caractère professionnel : Méthodes et techniques de formation* », 1973.

« *Méthodes et techniques de formation* », Documentation. (Publications de l'I.P.E.S. Sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers).

Supposons le problème résolu.

Cette formation pédagogique, postulée, pour simplifier, commune aux futurs enseignants du second degré et de l'enseignement supérieur, existerait déjà partiellement, sous une forme intégrée, à travers toutes études suivies selon l'ensemble coordonné des méthodes décrites ci-dessus. En effet le futur enseignant étudierait alors la chimie dans un cadre dont la stratégie s'efforce de susciter l'autonomie, l'initiative, la prise de conscience de soi et des autres, l'expression individuelle et la communication avec autrui, toutes qualités que l'on peut présumer indispensables à tout enseignant.

Le futur enseignant apprenant la chimie à travers un tel processus pédagogique, inévitable modèle, comme la « méthode » actuelle est inévitablement modèle de déformation pédagogique, ce futur enseignant apprendrait la pédagogie de la chimie sans le savoir, comme M. Jourdain faisait de la prose. Et il est permis de penser qu'une telle formation dispensée à la faveur de l'enseignement de la chimie et non à côté serait d'une surprenante efficacité.

Toutefois le problème n'étant pas encore résolu, il faut bien commencer... par la formation des formateurs. Il faut donc mettre en place un modèle possible et valide de formation pédagogique des enseignants du second degré et de l'enseignement supérieur.

Cette structure a été étudiée à l'I.P.E.S. Sciences de Poitiers depuis 1969. Plusieurs de ses éléments en ont déjà été expérimentés. Elle fonctionne de manière globale et cohérente à la Faculté des Sciences de Poitiers, toujours sous l'égide de l'I.P.E.S., depuis la rentrée 1973-1974.

Cette structure qui dispense une formation intitulée « Méthodes et techniques de formation », repose sur des méthodes pédagogiques cohérentes avec l'objectif recherché (aucune séparation de la théorie et de la pratique pédagogique) et fait appel à un total de l'ordre de 250 à 300 heures effectives de formation. Cette formation, très modulaire, peut être acquise en un an ou étalée sur plusieurs années. Elle prétend atteindre l'ensemble, bien ambitieux, des objectifs suivants : conférer sur le plan pédagogique un savoir (connaissances psycho-pédagogiques de base), un savoir-faire (travail en

groupe, maîtrise de techniques audio-visuelles, de l'enseignement programmé, etc.) et même un savoir-être (comportement au sein d'un groupe, expression orale, etc.).

Conclusion générale

Les bases d'une stratégie globale de l'enseignement de la chimie depuis la classe terminale du second degré jusqu'à la 2^e année de maîtrise viennent d'être rappelées. Il ne s'agit pas d'élucubrations personnelles mais des résultats d'un travail de longue haleine, soumis au jugement d'une expérimentation, malgré toutes les incertitudes qu'implique une évaluation qui cherche à éviter, difficilement, une excessive subjectivité. Cette stratégie inclue inévitablement une approche expérimentale du problème de la formation pédagogique des maîtres de tous niveaux, problème qui ne semblait pas encore avoir été abordé concrètement à cette date sous un aspect global. En effet, les considérations théoriques fourmillent mais nous pensons être en mesure de proposer, à travers le cycle « Méthodes et techniques de formation » une réalisation concrète consécutive à une sérieuse étude préalable. Ce point « Formation des maîtres » ne pouvait être séparé de la stratégie globale de l'enseignement d'une discipline, car un maître non formé est inapte à l'application d'une telle stratégie.

Mais, en fait, s'agit-il bien de l'enseignement d'une discipline, de la chimie en l'occurrence? Ne s'agirait-il pas plutôt de l'enseignement de toute discipline? Ou même de l'éducation tout simplement?

Susciter à travers une stratégie globale de tout enseignement l'autonomie, l'initiative, le travail en groupe, etc. n'est-ce pas participer à une œuvre d'éducation plus que d'enseignement? En ce cas, la chimie n'en serait que le prétexte.

Encore faut-il que tous s'accordent sur l'équation « éduquer = susciter l'autonomie, l'hostilité à la passivité, le goût du travail collectif, etc. » Et aussi être prêt à en payer le prix. En particulier, renoncer à l'auréole facile du professeur-conférencier; savoir s'effacer progressivement sans disparaître pour autant, afin que s'épanouisse l'autre; admettre que l'acte d'enseigner, et surtout d'éduquer, se pense aussi en terme de méthodes et non pas exclusivement de contenus; accepter, de ce fait l'idée, que tout enseignant d'université, de lycée ou de collège, a le droit et le devoir d'apprendre son métier, donc d'acquérir une formation pédagogique.

Mais pourquoi le ferions-nous? Les uns pourraient considérer qu'une réelle formation pédagogique serait, à court terme, financièrement très coûteuse, bien que ce raisonnement soit faux à long terme. Les autres pourraient songer qu'il serait regrettable de renoncer au confort consistant à enseigner comme on a appris, en se contentant de réduire pour en nourrir autrui le volume des connaissances que l'on a soi-même absorbées.

Et si les uns s'accordaient aux autres... et que, de ce fait, rien ne changeait...

Remerciements

L'auteur remercie M. le Chargé de Mission à la Recherche Pédagogique, qui a bien voulu soutenir en le subventionnant en 1972, le programme de recherche « Formation des maîtres. Didactique de la chimie », animé dans le cadre de l'I.P.E.S. Sciences de Poitiers depuis 1969. Ce même programme est actuellement subventionné au titre de la « Rénovation pédagogique des enseignements supérieurs ». L'auteur remercie également M. le Directeur à la Formation Continue qui a contribué à la mise en place globale de la nouvelle filière « Méthodes et techniques de formation » en subventionnant en 1973, à titre expérimental, le programme de recherche « Formation des formateurs » étudié à l'I.P.E.S. depuis 1969.

Nos remerciements s'adressent enfin à M. Bertrand Schwartz, Conseiller à l'Education Permanente, dont les encouragements constants ont évité à plusieurs reprises à l'auteur... de sombrer dans un total découragement, découragement compréhensible si l'on note qu'il s'agissait de pédagogie dans l'enseignement supérieur.

L'enseignement de la chimie à Cuba

I. Enseignement dans les nouvelles écoles secondaires

par L. Garcia

Cuba, pays en voie de développement dont l'économie repose sur l'emploi de l'énergie humaine et dont la population est jeune, possède un système d'éducation de masse qui implique la participation de tous les écoliers aux activités productives du pays. Simultanément, ce système représente un facteur utile qui permet d'élargir les services éducatifs à un plus grand nombre d'élèves.

L'incorporation croissante des élèves aux activités de production du pays, et ce dès leur plus jeune âge, crée des habitudes de travail qui sont indispensables à la prise de conscience sociale. Ces habitudes seront obtenues par le contact direct des réalités productives et économiques du pays et des masses laborieuses.

Développement historique de l'enseignement de la chimie à Cuba

Avant le triomphe de la Révolution Cubaine en Janvier 1959, la chimie n'était enseignée, durant les deux dernières années du lycée, qu'à une faible partie de la population, celle qui avait les moyens d'accéder à ce niveau d'éducation. Dans les lycées, où était donné cet enseignement, il n'était tenu compte ni des réalités économiques du pays, ni du besoin de créer, parmi les élèves, l'embryon d'une conscience de travailleur; par suite, le nombre des élèves, qui accédaient aux cours de chimie dans les Universités, était très limité. De grands changements furent introduits dans le système d'éducation après le triomphe de la révolution; la possibilité d'étudier fut largement étendue à quiconque en manifestait le désir. L'enseignement de la chimie subit également quelques modifications et le nombre des années durant lesquelles est enseignée fut porté à cinq ans. Les modifications ne concernent pas uniquement la quantité, c'est-à-dire le nombre d'années, mais également la manière d'enseigner en combinant la théorie avec la pratique. Cet aspect reçut un plus fort développement dans les nouvelles écoles rurales, écoles construites avec des laboratoires modernes pour les leçons de chimie.

L'école rurale, une réalité de la pensée de Marti

La participation des élèves des écoles secondaires aux activités productives trouve son origine dans les premières années qui suivirent la révolution; années durant lesquelles, les élèves participaient aux activités de la campagne entre les différentes périodes des cours, de manière à former leur conscience sociale et à faire contribuer effectivement les élèves à l'économie du pays.

Peu à peu, l'idée de voir les élèves au travail productif de la campagne se développa pour constituer, finalement, une partie des études des écoles secondaires.

Ceci ne suffisait pas pour atteindre le but final; aussi fut-il décidé que les écoles seraient implantées sur les lieux de travail de sorte que les études et les travaux des champs soient intimement liés; non plus par périodes mais durant toute l'année. C'est ainsi que nous avons eu notre première école rurale en 1969. Cinquante-deux de ces écoles modernes ont fonctionné durant le dernier trimestre de l'année scolaire 1972-1973. Quatre-vingt-huit autres sont prévues pour la prochaine année.

De façon similaire, six écoles pré-universitaires sont prévues être installées à la campagne durant l'année 1973-1974. Ces écoles comprennent dortoirs, salle à manger, théâtre, infirmerie, terrains de jeux et terrains de sport, salles de cours avec un matériel moderne d'enseignement et trois laboratoires distincts (l'un pour la physique, l'autre pour la chimie et le troisième pour la biologie); l'équipement de ces laboratoires permet davantage de cours expérimentaux en chimie comme cela devrait être obligatoirement le cas pour un tel sujet.

Le travail qui est le fruit de ces écoles contribue largement à la formation du sens des responsabilités des élèves et à l'épanouissement de leur conscience vis-à-vis des problèmes politiques et sociaux du pays.

II. Premiers résultats relatifs à la combinaison travail-études dans l'enseignement de la chimie au niveau des Universités cubaines

par **L. Brossard ***, **N. Castanedo **** et **F. Llanes ***
(* *École de Chimie, Faculté des Sciences, Université de La Havane* et ** *École des Sciences Chimiques, Université centrale de la Willas, Santa Clara*)

Cuba, pays en voie de développement, a une économie qui repose sur un large éventail des activités humaines avec une population jeune et un système d'éducation des masses. Ceci implique que le nombre croissant des étudiants participe à la production pour permettre, grâce à cet acte d'utilité sociale, un élargissement des services d'éducation à un plus grand nombre de jeunes. La participation progressive des étudiants aux activités de production permet le développement des habitudes au travail, développement indispensable à la formation d'une conscience sociale par le contact avec les réalités économiques et productives ainsi qu'avec les classes laborieuses.

La combinaison du travail et des études de chimie au niveau universitaire, en tendant à identifier l'étudiant au milieu social et technique dans lequel il sera engagé, ultérieurement, par sa profession, contribue à forger, chez le futur diplômé de l'Université, une conscience de producteur. Elle apporte également la connaissance des principales activités de la profession en y participant graduellement avant la remise du diplôme de fin d'études; elle réduit également le temps d'adaptation à la vie professionnelle.

Expérience antérieure

La participation des étudiants aux activités de production date des premières années qui suivirent le triomphe de la révolution; à cette époque, les étudiants effectuaient des travaux manuels, principalement agricoles, durant les différentes périodes de vacances universitaires. Cette participation était considérée comme l'élément indispensable à la prise de conscience sociale des étudiants et comme une contribution effective à l'économie nationale. Progressivement, la politique de participation des universités à la vie nationale se développa et amena des groupes de professeurs et d'étudiants à accomplir des

tâches techniques en rapport avec leur spécialisation et, donc, de grande importance pour l'économie du pays.

Les écoles de chimie des universités cubaines participaient à de nombreuses activités de ce type soit en prenant part au contrôle technique des procédés des industries sucrières, des analyses de terrain dans les zones agricoles, des prospections géologiques, ou bien en apportant une aide technique aux laboratoires industriels, etc...

Organisation de l'application massive du travail et des études

Sur la base des expériences antérieures, une étude fut entreprise pour généraliser la combinaison travail-études durant l'année académique 1971-1972. L'analyse engloba les programmes ainsi que la localisation des centres industriels où pourraient travailler les étudiants. Des modifications furent apportées, le nombre des matières par année universitaire fut changé et le nombre d'heures consacrées au travail expérimental fut accru du fait de son insuffisance durant les années précédentes. Les changements qui furent apportés avaient pour but de maintenir un niveau universitaire adéquat en équilibrant les activités pratiques et théoriques et en concentrant les programmes vers les aspects fondamentaux. Les facteurs suivants furent pris en considération lors de la sélection des centres industriels où travailleraient les étudiants :

- besoins des centres en personnel;
- importance économique de la production et des services du centre;
- conformité des activités vis-à-vis de la formation professionnelle des étudiants;
- conditions favorables concernant le personnel technique des centres apte à former les étudiants;
- disponibilité de ressources matérielles, telles que laboratoires, installations, équipement, réactifs, etc...;
- distance du centre à l'Université.

Modalités de participation

Durant les premières années, les étudiants participaient quotidiennement à un travail non-technique en consacrant, chaque jour, quatre heures aux cours et quatre heures à un travail productif et, ce, cinq jours par semaine. Les étudiants des années supérieures participaient différemment au travail technique, en général sur une base quotidienne, et même, quelquefois, en alternant les semaines pour des raisons pratiques, sous la direction technique des professeurs de l'Université ou du personnel des centres industriels. Le travail accompli par les étudiants de dernière année peut être sous-divisé en trois :

- a) collaboration avec des groupes de recherche dans des centres techniques de recherche, dans les Universités ou bien dans les Instituts de l'Académie des Sciences;
- b) travail technique de routine dans des centres de production;
- c) enseignement dans les lycées et collaboration aux séances de travaux pratiques des niveaux moins élevés dans les universités.

Résultats

Bien que l'établissement d'un tel système pose, par lui-même, des problèmes d'ordre technique et d'organisation, qui sont régulièrement examinés pour réduire leur importance, les résultats préliminaires suivants peuvent être dégagés :

- a) la combinaison des études et du travail n'affecte pas

de façon négative les résultats académiques et le nombre des étudiants qui ont couronné de succès leur année universitaire a augmenté; l'enseignement de la chimie au niveau des études secondaires a été amélioré;

b) la contribution à la production et aux services techniques a été positive;

c) l'activité des groupes de recherche a été accrue par la présence des étudiants. Un congrès réunissant les étudiants qui ont participé aux travaux de ces groupes a eu lieu en décembre 1972; trois cents communications préparées par les étudiants, sous la supervision des professeurs des Universités et des personnels techniques des industries, y furent présentées. Parallèlement, l'intérêt des étudiants aux problèmes sociaux-économiques s'est développé;

d) un contact plus étroit a été établi par cette collaboration entre les professeurs des Universités et les services techniques et industriels, comme le démontre l'augmentation du nombre de projets de recherche relevant de ce sujet.

A propos du Congrès de Wrocław *

par Henri Latreille

(I.N.S.A., Chimie, Lyon)

Le groupe « Amélioration des techniques d'évaluation des résultats » était animé par le Professeur Ashford (University of South-Florida, U.S.A.). Pour évaluer l'efficacité des techniques d'enseignement, il faut comparer, avec des épreuves « objectives », des échantillons statistiquement valables d'étudiants participant à des modes de formation différents. Aux États-Unis tout le monde connaît le Professeur Ashford, l'infatigable créateur de la « Coopérative des Examens de la Société Chimique Américaine », et chacun cherche à valider son propre enseignement. En France c'est à peine si nous osons parler entre nous de cette pénible réalité : « que savent nos bacheliers en chimie ? » (voir l'enquête de Germain, réf. 1).

Il faut redire aux enseignants français, et à leur Ministre, que ces méthodes d'examens « objectifs » existent et peuvent rendre de très grands services (2). Ils

* Congrès international pour l'amélioration de l'enseignement de la chimie : Wrocław (Pologne), 17-22 septembre 1973. (Compte rendu dans *L'Actualité Chimique*, n° 6, de novembre, page 26).

sont, depuis des années, validés par des études scientifiques extrêmement sérieuses. Mais il faut rappeler en même temps que la technique des « Questionnaires à choix multiples » (Q.C.M.) ne doit pas être utilisée n'importe comment sous peine de donner des résultats presque aussi mauvais que les examens traditionnels.

Mais les recherches dans ces deux domaines (efficacité, objectivité) soulèvent à chaque instant cette question redoutablement simple : « quels sont les buts de notre enseignement ? » Le groupe auquel nous avons participé a longuement étudié cette question. Comme tous les autres groupes il a travaillé sur une mise au point bibliographique de tout ce qui a été publié récemment sur ce sujet. Ce texte ainsi complété sera publié dans le numéro 4 des « Tendances nouvelles dans l'enseignement de la chimie ». Nos lecteurs connaissent évidemment déjà les trois premiers numéros de cette très intéressante collection (3). (Il existe aussi, toujours à l'U.N.E.S.C.O., des « Tendances nouvelles » en biologie, mathématiques, physique, sciences intégrées, etc...).

Ce groupe n'a pas eu l'outrecuidance d'établir une liste d'objectifs à imposer à la terre entière, mais il tient à dire et redire solennellement l'extrême importance qu'il y a à ce que chaque enseignant mette, pour lui-même et pour les autres, ses objectifs au clair, noir sur blanc : ils sont trop souvent non-formulés parce que non-explicités.

« Pourquoi apprendre la chimie ? » : voilà le débat qu'il faut oser avoir avec nos élèves et avec nos collègues; et faire cette recherche d'objectifs sur un cas concret avec nos étudiants est certainement un des meilleurs moyens de les amener à dégager par eux-mêmes et pour eux-mêmes les objectifs de leur propre existence.

(1) *Que savent nos bacheliers en chimie?*

H. Wahl, *Unichimie*, 1972, n° 5, p. 22 à 24.

(2) *Tendances actuelles dans l'enseignement de la chimie aux U.S.A.*

Exposé à l'Assemblée Annuelle de la Société Chimique de France (Division de l'enseignement), Marseille, mai 1973. Résumé dans *L'Actualité Chimique*, 1973, n° 4, p. 115-116.

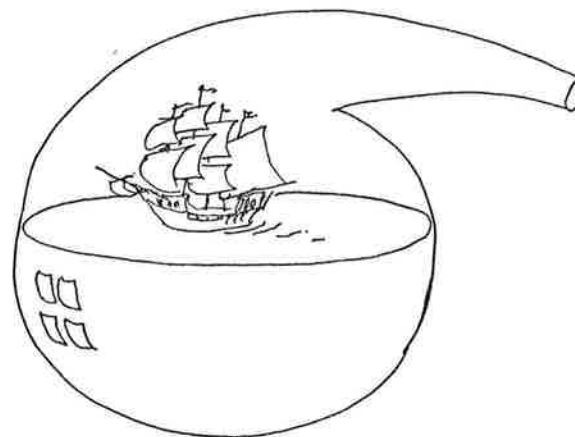
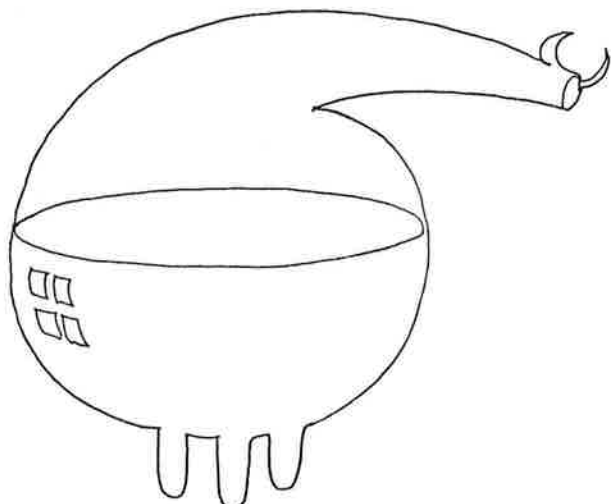
(3) *Tendances nouvelles dans l'enseignement de la chimie*, ouvrage collectif publié par l'U.N.E.S.C.O.

Tome I : 1967, 360 pp., 24,00 F.

Tome II : 1969, 407 pp., 28,00 F.

Tome III : 1972, 325 pp., 28,00 F.

Librairie U.N.E.S.C.O., place Fontenoy, Paris.



Évolution récente de l'industrie chimique française (1965-1973)

I. La stratégie de collaboration

par François Guinot

(Chargé de recherches au C.N.R.S.)

« Dans une génération, l'ensemble de l'industrie des pays développés reposera à près de 80 % sur la chimie ». Cette prévision du 6^e Plan (1), flatteuse pour les chimistes, peut paraître excessive. Elle illustre cependant deux réalités. L'industrie chimique vend au consommateur final 20 % seulement de sa production. Le reste est autoconsommé (et le secteur nourrit ainsi son propre développement) ou fourni aux autres industries sous forme de biens intermédiaires indispensables à leurs fabrications. Les produits chimiques pénètrent ainsi dans la plupart des branches industrielles, leur « transmettent » les innovations dont ils sont nés, et leur imposent de nouvelles techniques.

Ce caractère d'industrie motrice incite à une étude de l'industrie chimique française, dont l'évolution conditionne pour une grande part celle de l'économie nationale. Le Professeur Etienne a récemment souligné dans ces colonnes (2) les difficultés rencontrées pour lui donner une définition précise et unanimement acceptée. Par fidélité à ce qu'il appelle « l'originalité du vocabulaire chimique (le signe-définition) », l'industrie chimique sera définie comme le contenu des chapitres 35 et 36 de la nomenclature de l'I.N.S.E.E. Les industries chimiques minérale et organique s'y trouvent mêlées à la pharmacie et la parachimie y compris la parfumerie. La branche se caractérise donc par son hétérogénéité : la parachimie vend ses produits au kilogramme, les industries organique et minérale comptent en tonnes, et produisent certaines matières par dizaines ou centaines de milliers de tonnes par an. Le prix du kilogramme de produit parachimique ou pharmaceutique est souvent équivalent à celui de la tonne de produit organique ou minéral. Face aux investissements massifs et indivisibles de la grande industrie chimique, qui en font une industrie lourde et capitaliste, la parachimie et la pharmacie apparaissent comme une industrie légère. Alors qu'une part importante de la production de l'une est captive ou commercialisée sous contrat à moyen et long terme, l'autre est proche du consommateur final et, de ce fait, mieux connue du grand public.

Au deuxième rang des industries françaises, après la mécanique, l'industrie chimique connaît un développement rapide qui contraste avec les difficultés d'autres secteurs. Si l'on s'en tient à l'évolution des indices de production, elle est indiscutablement, depuis 1962, la plus dynamique. Industrie de capitaux, industrie lourde ou légère, elle est aussi une industrie de pointe caractérisée par la vitesse de son expansion, le renouvellement rapide des produits et des techniques, par l'innovation. Cette situation rend particulièrement délicate la tâche de ses dirigeants qui doivent faire des choix d'investissements très importants, assumer le risque d'une obsolescence rapide et poursuivre des recherches coûteuses.

L'importance de ce secteur dans l'économie nationale et le caractère exceptionnel de son développement ne doivent pas amener à une satisfaction sans nuances. Le dynamisme n'est pas le privilège de l'industrie chimique française. Dans tous les pays européens, membres de l'O.C.D.E., la production chimique a crû beaucoup plus vite (de 1963 à 1970) que la production industrielle. Assurément, la valeur réelle d'un secteur ne peut, au moment où les échanges commerciaux atteignent des volumes considérables, qu'être appréciée comparativement aux secteurs de même nature des pays voisins et non pas au sein de l'économie nationale. De telles comparaisons sont délicates (*), mais montrent que, sur la base des chiffres d'affaires (C.A.), la chimie française se trouve en 1970 au 5^e rang dans le monde occidental (**); que la rentabilité (rapport de la valeur ajoutée au coût de la production et rentabilité d'investissements) est inférieure à celle que l'on observe en R.F.A.; que l'industrie chimique française reste l'investisseur le plus faible de 1965 et 1970; que le commerce extérieur connaît une lente érosion de son solde pendant cette période, bien que sa valeur ait été multipliée par un facteur de sept entre 1958 et 1969... Ainsi, peu à peu, à la fin des années soixante, il apparaît que la place de la chimie française ne pourra se maintenir par la seule prolongation des tendances passées.

L'environnement des firmes chimiques françaises a été particulièrement mouvant pendant ces dernières années (1965-1973). En particulier, l'évolution technologique et l'ouverture des frontières ont introduit des perturbations durables et chargées de multiples conséquences. Les groupes chimiques ont dû s'y adapter, au prix de profondes mutations structurelles.

Les pages qui suivent ne présentent pas une analyse sectorielle détaillée des industries chimiques, non plus que celle des facteurs d'évolution et de leurs effets sur la production (3) : elles sont consacrées aux

(*) Outre les divergences dans les définitions de l'industrie chimique qui peuvent apparaître d'un pays à l'autre, les méthodes de calcul des C.A. ou de la valeur ajoutée diffèrent souvent. De plus, les C.A. donnés par l'O.C.D.E. (auxquels on se réfère) s'entendent « taxes comprises », ce qui revient à gonfler ceux des pays à fiscalité indirecte forte (France par exemple) par rapport à ceux où elle est plus faible (Royaume-Uni). L'adoption progressive de la T.V.A. par les pays de la C.E.E. tend à faire croître les valeurs de C.A. plus vite que la production. Mais tout ceci n'est rien face à la complexité introduite par les changements de parité monétaire. Les chiffres de l'O.C.D.E. sont exprimés en dollars américains. Les dévaluations de cette monnaie, les réévaluations de certaines autres se traduisent par une croissance « explosive » des C.A. des chimies de pays à monnaie forte. Toutefois, de 1962 à 1970, le dollar-référence restait stable et deux dévaluations seulement intervenaient : celle de la livre en novembre 1967, celle du franc en août 1969. Cette dernière provoquait un recul du C.A. français exprimé en millions de dollars (6 940 en 1968; 6 790 en 1969; 6 950 en 1970) mais non un changement dans le classement international.

(**) Elle était quatrième en 1962, mais le Japon est passé de la cinquième à la seconde place.

producteurs. La stratégie de la firme varie avec son environnement, soit qu'elle décide de se transformer et de modifier certains de ses objectifs en fonction de données nouvelles, soit qu'elle s'y trouve entraînée. Depuis 1965, nous avons relevé près de 160 décisions (d'importance inégale allant de la prise de participation dans le capital d'une société à la restructuration d'un groupe entier), qui ont affecté les structures de la chimie française (*). Cette succession d'informations est si rapide, au fil des semaines, qu'il devient malaisé d'en apprécier le contenu. Il faut maintenant tenter d'en dégager les lignes directrices, de définir les stratégies qui les ont inspirées, et les stratégies qui préparent l'avenir.

Stratégies de groupes : Bien qu'elle ne soit pas encore juridiquement reconnue, la réalité économique des groupes s'impose; particulièrement dans le secteur chimique dont la structure oligopolistique est évidente. Ainsi passe-t-on de l'âge « atomique » à l'ère « moléculaire » des sociétés, en considérant le groupe comme « l'ensemble des sociétés unies par des liens financiers complexes et relevant de la même autorité économique : celle-ci définit une politique générale et exerce un pouvoir de contrôle sur ces sociétés » (4).

Nous distinguerons trois types successifs de stratégies, sans qu'il soit possible de préciser les dates qui marquent le passage de l'une à l'autre :

La stratégie de collaboration, fondée sur la filiale commune et le partage du marché entre oligopoleurs nationaux, survit quelques années à l'ouverture des frontières. Mais elle conduit finalement à un système bloqué, confronté aux problèmes de concurrence et d'évolution technologique.

La stratégie de défense, constitue une réponse à ces questions. Stratégie volontaire, mais pour certains groupes seulement, elle provoque un vaste mouvement de restructuration, de concentration financière et décisionnelle, encouragé par les Pouvoirs Publics. Elle permet l'étape suivante :

La stratégie de développement, dont dépend l'avenir de la nouvelle industrie chimique, modelée par la stratégie de défense.

La stratégie de collaboration (jusqu'en 1968 environ)

Elle existe depuis longtemps déjà dans l'industrie chimique française et se caractérise par une extraordinaire imbrication des intérêts des principaux groupes. Tout le monde est plus ou moins lié à tout le monde. Les schémas traditionnels de concurrence monopolistique et même oligopolistique en sont perturbés. 127 filiales sont, en 1965, communes aux huit premiers groupes et font l'originalité de l'industrie chimique française. Cette stratégie sera appliquée jusqu'en 1968 environ. Elle est celle du risque partagé. Les groupes n'ont pas la volonté de changer leur environnement économique, mais seulement le désir de suivre au mieux son évolution. A l'abri de protections douanières efficaces, chaque groupe a des activités principales, sur le marché national, qui représentent une part importante de son C.A. (textiles, engrais, pharmacie, parachimie). L'évolution technologique (nouveaux procédés et nouveaux produits) qui pourrait renforcer la concurrence entre les

(*) A titre de comparaison : de 1961 à 1969, 1 627 opérations de concentration de sociétés anonymes ont eu lieu en France dont 260 dans les secteurs de la chimie et du pétrole, selon « La Vie Française » (2 avril 1971).

groupes, les conduit au contraire à s'associer au travers du système de la filiale commune, prolongé par des accords, des associations en participation, etc...

Il s'agit à la fois d'une limite à la concurrence et d'une forme de concentration horizontale et homogène.

Limite à la concurrence, car le but poursuivi est l'obtention d'un pouvoir de marché amiablement partagé entre concurrents pour un produit donné. L'objet même des filiales communes est le plus souvent limité à la production ou la commercialisation d'un produit ou d'une famille de quelques produits. Comme fréquemment, les partenaires changent d'un produit à l'autre, cette restriction à la concurrence se résoud en une juxtaposition d'ententes ponctuelles et d'accords à court terme. *Forme de concentration horizontale et homogène* puisque les concurrents s'associent dans la production ou dans la vente. Il faut noter le caractère technique de cette concentration. La mise en commun de la production ou de la commercialisation de quelques produits a des incidences financières, mais ne touche pas à la concentration des pouvoirs. Au contraire chaque décision de collaboration technique s'accompagne de la création d'entités juridiques nouvelles dépendant de deux, voire de quatre centres de décision concurrents. Les *avantages* de cette stratégie ne sont pas douteux. Les productions de l'industrie chimique se caractérisent par les possibilités de substitution (de procédés ou de produits) et l'imbrication des filières. Ainsi, un intermédiaire appartenant à une filiale donnée devient-il parfois indispensable à une autre, qui relève d'un secteur différent. La production de chlorure de vinyle oblige le producteur d'éthylène à trouver un accord avec un producteur de chlore. S'il tient à éviter une concentration plus poussée, la création d'une filiale commune *préservera son indépendance*. Placées devant la nécessité d'un investissement qui dépasse leur propre capacité financière ou présente un risque, plusieurs sociétés créent une filiale commune qui le réalise (les deux plates-formes chimiques et pétrochimiques de Lacq et Feyzin sont nées d'une telle stratégie de collaboration). Le système présente, en outre, *une grande souplesse* : un groupe apporte des capitaux, un autre des installations pour constituer la filiale commune. Et, sans exagérer l'importance de l'association en participation, il n'est pas douteux qu'elle ait été beaucoup utilisée, 55/10 à la filiale commune, en raison même de son caractère occulte. Grâce à elle se réalise une certaine *intégration verticale* de la production. Une filiale réunit, par exemple, le fournisseur et le consommateur d'un produit (producteur de chlore et utilisateurs, producteur de fibres synthétiques et fabricants de textiles, etc...). Elle permet enfin de *faire face à l'évolution technologique*, mais une économie peu concurrentielle conditionne son application et son efficacité apparaît liée à un environnement peu changeant. Dans ces conditions, la progression « naturelle » des marchés est absorbée sans heurts, comme les améliorations de la technologie qui ne remettent pas en cause tout l'appareil de production.

En 1965, les structures de la chimie française sont déterminées par cette stratégie. Certes, les groupes l'ont appliqué d'inégale manière ; mais, à considérer seulement les douze principaux (huit groupes privés : Rhône-Poulenc, Péchiney-Saint-Gobain, Progil, Ugine, Kulmann, Pierrefitte, Nobel-Bozel, l'Air liquide ; quatre groupes nationalisés : Charbonnages de France, Office National Industriel de l'Azote-Onia, Mines Domaniales de Potasse d'Alsace - M.D.P.A., Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine - S.N.P.A.), on constate l'extrême complexité de leurs liaisons

financières (3). Les groupes nationalisés ne diffèrent pas sur ce point des groupes privés et les liens entre secteurs nationalisé et privé ne sont pas rares. Quelques brefs exemples illustrent cette stratégie, et son application après 1965.

Le groupe Rhône-Poulenc n'abuse pas de cette « filiale » et, le plus souvent, garde le contrôle majoritaire de ses filiales. Péchiney-Saint-Gobain est un partenaire souvent rencontré. Les cas de deux sociétés Daufac et Résines Fluorées où le groupe partage le pouvoir avec trois autres partenaires sont des entorses à la règle de la majorité. Cette collaboration limitée s'explique par les solides positions qu'occupe le groupe dans le domaine des textiles synthétiques et artificiels (plus de la moitié de son C.A., la pharmacie et la chimie fine). De 1965 à 1968, cette stratégie de collaboration limitée se développe encore. Rhône-Poulenc participe à la création de nouvelles filiales et s'assure le contrôle de plusieurs sociétés. Le groupe renforce ainsi son secteur pharmaceutique (en devenant, notamment, majoritaire dans l'Institut Merieux) et son secteur textile. Mais, si l'on fait exception de l'association avec Phillips Pet. dans Manolène (et la construction de nouvelles unités à Anvers), qui marque un premier contact avec un pétrolier, les décisions du groupe s'inscrivent dans la ligne directe de ses activités passées.

La stratégie de collaboration atteint un développement remarquable avec Progil. Ugine est le partenaire privilégié (12 liaisons) et les filiales communes donnent souvent naissance, avec d'autres groupes, à des filiales de filiales (jusqu'à trois générations ; on parle alors de structure pyramidale des participations) (*). Le groupe applique cette stratégie avec brio. Le Président Montet déclare en 1967 : « La politique de Progil repose sur trois bases : une intégration industrielle, des associations raisonnées avec d'autres groupes limitées par des objectifs très précis, le développement enfin de la recherche scientifique et de l'action commerciale » (5). De taille réduite, mais disposant d'activités chimiques équilibrées, le groupe, *grâce à la stratégie de collaboration*, va se trouver l'un des premiers chimistes français à jouer l'intégration de ses productions. En amont, il devient raffineur et producteur de matières de base pétrochimiques dans l'association de Feyzin I (Elf, S.N.P.A., Solvay, Progil, Ugine) ; il devient extracteur de sel gemme à Hauterives, à 80 km de sa plate-forme de Pont-de-Claix, producteur d'électricité par la Compagnie industrielle de Pont-de-Claix (**).

En aval, le groupe crée des filiales, prend des participations, qui incorporent ses productions dans les produits élaborés. L'impressionnante complexité juridique qui en résulte n'interdit pas une organisation logique de sa production autour de son site de Pont-de-Claix, en raison de la présence dans la région Rhône-Alpes des grands groupes avec lesquels il se trouve lié.

(*) Dans « Pétyrosynthèse », cinq groupes sont directement ou indirectement impliqués : C.F.R.-Cie Française de Raffinage et Chevron Chem. directement ; Antar indirectement par l'intermédiaire de sa filiale Atlantique-Progil-Électrochimie ; Progil et Ugine par l'intermédiaire de leur filiale Progelec, qui donne naissance à Atlantique-Progelec avec Antar...

(**) Progil en est l'initiateur, mais doit chercher dans la collaboration avec les banques le moyen de financer son projet. Progil apportera 40 %, la Société Générale, le Crédit Lyonnais, la B.N.P., la Banque Worms 60 % du capital de la Compagnie, qui seront rachetés par ce groupe après amortissement des installations.

« Péchiney-Saint-Gobain », né en 1962 du rassemblement de la majeure partie des actifs chimiques des compagnies Péchiney et Saint-Gobain, est lui-même une filiale 50/50 de ces deux groupes. Il apparaît comme l'un des plus puissants dans la chimie de base (44 % du C.A. dans la chimie de base; 28 % dans les engrais; 28 % dans les matières plastiques). La diversification dans la production est notable, mais la dispersion géographique des unités n'est pas un facteur favorable (17 usines et 2 mines). Les exemples de structures pyramidales dans les liaisons financières sont moins nombreux qu'avec Progil. Mais le groupe est tout de même lié à tous les groupes importants. Il maintient ses positions par la collaboration (avec Dow Chem. pour le polystyrène; Rhône-Poulenc pour les émulsions et les polyesters; la Société Chimique des Charbonnages pour le P.E. h.p.; ...; Cofaz, A.P.C., Ugine-Kuhlmann pour les engrais, etc...). Il faut cependant noter que le groupe n'a pas accès direct aux sources de matières de base pétrochimiques puisque Péchiney ne lui a pas apporté sa participation dans Naphtachimie (filiale commune avec British Petroleum), lors de sa constitution.

En 1965, « Ugine & Kuhlmann » se présentent comme deux groupes engagés dans la stratégie de collaboration, mais présentant singulièrement peu de liens entre eux; alors que Progil est le partenaire privilégié d'Ugine, et les Charbonnages celui de Kuhlmann. Cependant la fusion des deux groupes est annoncée en mai 1966. Certains pensent alors qu'un « second Rhône-Poulenc est en train de naître ». Le nouveau groupe occupe la seconde place en chimie pour la capitalisation boursière et le chiffre d'affaires. Cette opération s'intègre, malgré les apparences, dans la stratégie de collaboration. Elle ne sera suivie d'aucune réorganisation interne, il n'y aura pas même de siège social commun, pas d'unité de commandement, pas d'élaboration d'une stratégie commune. De 1966 à 1968, les investissements diminuent de 40 %... et les créations de filiales communes se poursuivent.

En dehors de son activité dominante dans les gaz industriels, le groupe « l'Air liquide » collabore avec trois partenaires principaux : Charbonnages de France, Ugine, Péchiney-Saint-Gobain.

Le groupe « Centrale de Dynamite-Nobel-Bozel » a des structures financières relativement simples. Il n'ignore pas la stratégie de collaboration et les filiales communes occupent encore une place notable. Le groupe reste souvent minoritaire dans ses participations. Des liens existent avec le groupe allemand des Farbwerke Hoechst (Polysynthèse et filiales de S.I.F.A.).

« Les Charbonnages de France », par l'intermédiaire des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais et des Houillères du Bassin de Lorraine, sont l'un des groupes nationalisés les plus développés dans la chimie. Ils collaborent avec Péchiney-Saint-Gobain (5 liaisons), Kuhlmann (6 liaisons), l'Air Liquide (5 liaisons), etc... dans de nombreuses filiales.

Les activités purement chimiques de la « Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine » (S.N.P.A.) sont limitées, en 1965, au secteur des matières plastiques, à l'exception d'une activité d'engrais, en collaboration avec Ugine. Les engrais de l'Office National Industriel de l'Azote (O.N.I.A.) et des Mines Domaniales de Potasse d'Alsace (M.D.P.A.) forment l'essentiel de leurs productions; toujours en collaboration avec d'autres groupes pour l'O.N.I.A., alors que les M.D.P.A. sont majoritaires dans toutes les

filiales sauf une. Jusqu'en 1968, Azote et Produits Chimiques - A.P.C. (filiale de Pierrefitte et de l'O.N.I.A.) participe à la constitution de plusieurs sociétés.

Toutefois, en regard de ses avantages, *diverses limites* sont décelables dans la stratégie de collaboration. Elles se trouvent dans la dispersion qu'elle implique. Dispersion de la décision par la création de nombreuses entités juridiques dont la cohésion économique est maintenue avec difficulté. Dispersion dans la production qui résulte de la précédente.

Dispersion dans la décision :

La Direction Générale d'une filiale agit très souvent dans une grande indépendance : il en résulte une dilution des responsabilités. Il est rare, en effet, que ses activités relèvent d'un plan défini, commun aux groupes concurrents actionnaires. En cas de crise entre ces derniers, la filiale commune ressent des difficultés pour assurer son développement; ou de toute autre façon, l'intérêt commun des actionnaires s'est atténué et ils deviennent peu enclins à de nouveaux financements. La filiale commune apparaît ainsi « orpheline » et devient parfois concurrente de l'une ou l'autre de ses sociétés-mères... A l'inverse se présentent des cas de dépendance économique totale. La production de la filiale est captive, reprise par les sociétés-mères au prorata de leur participation, ce qui n'est pas une incitation au dynamisme commercial.

Au plan financier, ce morcellement juridique et la multiplicité des partenaires d'un même groupe pour un secteur donné de la production conduit à un morcellement des cash-flows et rend difficiles les investissements qui correspondraient à une véritable stratégie d'ensemble. C'est *l'une des limites fondamentales* du système : un groupe lié dans la plupart de ses productions à plusieurs partenaires, n'est plus libre de ses décisions et ne peut véritablement diriger toutes les filiales dans lesquelles il se trouve engagé. De même, une politique de produit est impensable, dès lors qu'à chacune des étapes de sa production, les intérêts sont communs avec tel ou tel concurrent de l'étape suivante.

Dispersion géographique et juridique de la production :

La constitution de complexes intégrés est le fruit de stratégies d'ensemble, précisément impossibles dans ce système. La création d'unités de production de grande capacité, l'association avec des firmes pétrolières de niveau international nécessitent des moyens de financement que cette stratégie interdit de dégager. Le maintien d'un appareil de production relativement dispersé, peu intégré et d'une puissance insuffisante par rapport à la concurrence internationale en résulte.

Ces limites vont se transformer en autant de réels dangers pour la chimie française, dans la seconde partie des années soixante, sous la pression de facteurs d'ordre technologique, concurrentiel et politique. Ils mériteraient à eux seuls un long développement; nous tentons de les résumer brièvement (3).

Le changement de sources de matières de base (le passage de la carbochimie à la pétrochimie) et la course au gigantisme des unités qui l'accompagne, ont des implications structurelles évidentes, liées à la majoration des coûts d'investissements qui en découle et à la concurrence mêlée de collaboration qu'elle implique avec les firmes pétrolières. En raison même de la place occupée par la carbochimie en France, la pétrochimie ne s'y est développée qu'avec retard par rapport à d'autres pays (et notamment les États-Unis). Mais il s'agit d'un processus irréversible dont

la progression ne se compare qu'à celle de l'électronique. Ce passage de la chimie de l'acétylène à celle de l'éthylène a provoqué un mouvement puissant vers la grande capacité, induit par les installations d'amont, les raffineries, pour que les unités pétrochimiques d'aval acquièrent des dimensions telles qu'elles ne soient pas des « goulots d'étranglement ». A la recherche d'économies d'échelle toujours plus importantes (limitées toutefois par les risques du gigantisme, techniques et financiers), les capacités moyennes installées ont varié pour les steam-crackings de 50 000 t/an d'éthylène en 1960 à huit ou dix fois plus en 1972; de 200 t/jour pour des unités d'ammoniac en 1965 à 1 000 ou 1 500 t/jour cinq ans après.

Deux conséquences majeures résultent de ce bouleversement : *la majoration des coûts d'investissements* et la concurrence/association avec les pétroliers.

On prendra la mesure de la première en comparant seulement le coût de l'installation du steam-cracking de 400 000 t/an d'éthylène réalisé en France par Naphtachimie en 1972 (*) qui s'élève à près de 900 millions de francs, aux 220 millions qu'avait investis Progil dans un plan de développement dynamique entre 1963 et 1967 (vide supra). *La collaboration entre pétroliers et chimistes est rendue inévitable pour deux raisons.* Une raison technique : la naphta, issue de la raffinerie, est indispensable au pétrochimiste, et une grande partie des co-produits obtenus par ce dernier n'ont de valorisation que pétrolière. La technique se prononce en faveur de complexes intégrés (facteur de gigantisme, donc de majoration de coûts). La seconde raison est particulière à la France. Il n'est pas impossible de réaliser des raffineries pétrochimiques, qui ne produisent plus une goutte d'essence, mais uniquement des produits assimilables par la chimie (au prix, il est vrai d'installations annexes nombreuses et coûteuses pour assurer une conversion totale du pétrole brut, et de capacités inférieures à celles de raffineries pétrolières pour des opérations de base comme le réforming ou le cracking). Mais les chimistes français se heurtent à la loi du 30 mars 1928 « relative au régime d'importation du pétrole ». Ce texte soumet l'importation, le raffinage et la distribution du pétrole et de ses dérivés à des autorisations spéciales, faisant l'objet de décrets.

Aucun chimiste n'a pu jusqu'ici obtenir de telles autorisations. Cette législation contraint les chimistes qui désirent s'intégrer vers l'amont à s'associer aux firmes pétrolières bénéficiaires d'autorisations spéciales, généralement plus puissantes qu'eux-mêmes (**).

Les structures de la pétrochimie s'en trouvent affectées. (Un décret récent (6) marque peut-être, une nouvelle orientation dans cette politique des autorisations : un groupe nationalisé, Charbonnages de France-Chimie, a reçu l'autorisation de raffiner *exclusivement* pour ses propres besoins, à partir du 1^{er} janvier 1976.) A cette collaboration forcée, s'ajoute *la concurrence* avec les firmes pétrolières.

Puisqu'elles détiennent les sources de naphta, elles peuvent s'intégrer vers l'aval; souvent au prix de difficultés moindres que les chimistes, car elles sont financièrement plus puissantes. De 1965 à 1970,

(*) Naphtachimie est, en 1972, devenue filiale majoritaire de Rhône-Poulenc (Rhône-Progil 57 %; British Petroleum 43 %). Rhône-Progil, filiale de Rhône-Poulenc S.A., résulte de la fusion de Péchiney-Saint-Gobain et Progil.

(**) Dans les meilleurs cas, les groupes chimiques s'associent directement aux pétroliers (Feyzin I : E.R.A.P., U.C.E.A., Kuhlmann, Progil, Solvay; Klarenthal : Saarbergwerke, Charbonnages de France-Chimie); les autres adoptent la filiale commune (Naphtachimie : B.P. + Péchiney puis B.P. + Rhône-Progil. Compagnie des Produits Chimiques et Raffineries de Berre : Shell + Saint-Gobain). En 1965, seules existent ces deux dernières filiales. En 1970, la Compagnie des P.C. de Berre a disparu.

plusieurs d'entre elles feront ce mouvement en France : Esso-chimie, Shell-chimie, Total-chimie, Aquitaine-Organico...

La concurrence des firmes étrangères provoquée par l'ouverture des frontières constitue l'un des facteurs les plus puissants d'évolution. La disparité de structures, en particulier avec ses homologues allemande et anglaise, apparaît clairement à la chimie française.

Dès le 1^{er} janvier 1959 entre en vigueur la première réduction de 10 % des tarifs douaniers vis-à-vis des partenaires du Marché Commun, puis ce sera le Kennedy Round. Le 1^{er} juillet 1968 le Marché Commun réalise l'unité tarifaire prévue par le traité de Rome et abaisse son tarif extérieur commun de 20 %... La chimie française doit accepter une véritable révolution; très protégée jusqu'en 1958, elle n'avait pas de tradition exportatrice contrairement à trois de ses futurs partenaires de la C.E.E. Il faut passer d'une chimie « hexagonale » à un vaste marché auquel elle n'est pas habituée. De 1958 à 1969, la valeur du commerce extérieur est multipliée par sept; mais, hors zone franc, et malgré la dévaluation de 1969, le commerce extérieur est déficitaire depuis 1968. (La prolongation de cette tendance conduirait en 1975 à un taux de couverture de 0,85, alors que le 6^e Plan le prévoit à 1,3 !)

Dans la comparaison des structures de l'appareil de production, la France paraît en retrait face aux grands complexes intégrés et diversifiés de ses concurrents européens (dont certains ont une situation géographique privilégiée; dans le Nord de l'Europe : Cologne, Anvers, Rotterdam ou au Sud : Porto Marghera). Mais cette intégration et cette puissance insuffisantes sont consécutives à une faiblesse structurelle de la chimie française. Où sont les grands groupes chimiques français, en 1965 ? Aucun n'a assuré la maîtrise de ses approvisionnements par une intégration en amont qui est déjà la règle chez les Allemands (BASF-Shell associés dans les Rheinische olefin Werke, Bayer-B.P. dans Erdölchemie à Cologne-Wesseling, dont les installations sont reliées à Rotterdam; Hüls et Scholvenchemie dans le complexe de Gelsenkirchen-Marl; Caltex et Hoechst dans celui de Raunheim; ou le grand complexe de Ludwigshafen où B.A.S.F. règne sur les oléfines comme sur les fibres synthétiques, l'ammoniac ou le méthanol...), ou aux Pays-Bas avec les complexes de Rotterdam et Terneuzen, en Belgique avec Anvers, en Grande-Bretagne avec le complexe de Wilton-Billingham (I.C.I. Phillips), de Grangemouth (B.P.-Distillers)..., en Italie avec les complexes de Porto Marghera et Brindisi de la Montedison. Ugine-Kuhlmann et Progil commencent à le faire dans l'association de Feyzin. Mise à part la gazochimie implantée à Lacq, trois zones d'activités sont notables : la Basse Seine, la région marseillaise, la région lyonnaise. En Basse Seine, les pétroliers C.F.R. et Esso détiennent les positions-clés. Mais malgré une situation géographique intéressante (proche de la région parisienne; desserte fluviale et maritime) cette zone fait preuve d'une intégration moindre que le complexe marseillais (B.P.-Shell). Le complexe lyonnais s'organisera autour de la raffinerie Elf-Erap (dans laquelle Ugine-Kuhlmann et Progil sont associés) et de son vapocraqueur de Feyzin (association Elf-Union Chimique Elf Aquitaine-Progil-Solvay-Ugine-Kuhlmann) et des productions de Pont-de-Claix et de la vallée du Rhône. Ainsi, l'on s'en remet en Basse-Seine et à Marseille à des groupes pétroliers étrangers qui n'ont pas forcément intérêt à développer leurs installations en France. Ce dont souffre, en somme, la chimie française au milieu des années soixante, est moins de l'absence de grandes plates-formes groupant

plusieurs dizaines de milliers de personnes que d'une volonté et d'une possibilité de financement de son développement. Celles-ci présupposent une cohésion qui fait cruellement défaut.

Insuffisamment armée face au nouveau marché européen, la chimie française va se trouver confrontée à la pression des firmes américaines, et le déséquilibre dans les investissements transnationaux sera un facteur supplémentaire d'affaiblissement.

Pour les firmes américaines, la création de la C.E.E. est avant tout celle d'un marché de dimensions comparables au marché américain, même s'il reste moins homogène. Il convient d'y prendre de fortes positions, permises par l'inégalité des structures industrielles entre les États-Unis et l'Europe.

L'implantation en Europe est aussi le moyen de se préserver du tarif extérieur commun de la Communauté. Les américains négocieront et obtiendront par ailleurs l'abaissement de ce tarif dans les négociations du Kennedy Round, et, au mépris de leurs engagements de 1967, maintiendront la pratique extratarifaire exorbitante de l'American selling Price (*). Face à cette menace (mise à exécution si l'on constate que le montant annuel des investissements directs en Europe passe de 6,4 à 25,5 milliards de dollars de 1960 à 1970), les européens se présentent en ordre dispersé. Une surenchère lamentable les oppose même parfois dans leur désir d'attirer les capitaux. Certes la présence physique des plus grandes firmes américaines en Europe représente indéniablement un facteur incitatif à l'intégration des entreprises européennes. Il faut leur « ressembler » si l'on veut les contenir. Malheureusement, sur ce point, les réalisations tarderont.

En 1963, 80 % des surfaces sensibles, 75 % des abrasifs, 75 % des caoutchoucs synthétiques, 99 % du carbone black sont sous contrôle américain.

Et les opérations de pénétration se poursuivent. Le renforcement des investissements américains est sans doute moins net en France qu'ailleurs en Europe. Mais ils n'agissent pas moins directement sur la chimie française, en raison de l'internationalisation des marchés.

Les chimies européennes dans le même temps, investissent en France. La pénétration allemande par exemple, très faible en 1962 va puissamment se développer ensuite. En 1970, Bayer réalise 800 millions de francs de C.A. sur le territoire national, grâce à une grande offensive commerciale. Hoechst adopte une stratégie d'implantation et S.A. Hoechst France sera pour l'exercice 1971 le septième groupe chimique... français. B.A.S.F. atteint en 1970, 600 millions de francs de C.A. Et les firmes allemandes ne sont pas les seules à acquérir de fortes positions dans certains secteurs chimiques français. En avril 1971, B. Rauline, Directeur des Industries Chimiques, note : « La pénétration en France des capitaux étrangers se poursuit régulièrement (moins de 25 % en 1965, près de 30 % en 1969) et, dans certaines branches importantes, les entreprises à capitaux français ne représentent plus qu'une faible part » (7).

Devant cet afflux de capitaux étrangers, l'effort d'investissement français à l'étranger paraît faible. Seuls, les rares groupes qui ont atteint une taille internationale en prennent le risque (Péchiney, Rhône-Poulenc, Air Liquide aux U.S.A.) et dans des

(*) L'A.S.P. consiste à calculer les droits d'entrée de certains produits chimiques (intermédiaires, benzéniques, colorants pigments, pesticides, etc...) sur le marché américain, non sur le prix d'offre mais sur le prix de vente de produits analogues fabriqués aux États-Unis.

proportions modestes. En Allemagne, bien qu'un progrès de 50 % ait été enregistré en trois ans, 3 % seulement des investissements étrangers dans la chimie allemande sont d'origine française en 1968, et la chimie ne représente que 5 % des investissements totaux français dans ce pays. B. Rauline conclut : « Le faible développement de l'implantation internationale de nombreux groupes chimiques français, contrairement aux groupes allemands et américains, d'une part accroît leur vulnérabilité, d'autre part compromet leurs exportations depuis la France » (7).

Les Pouvoirs Publics sont soucieux de maintenir le potentiel économique national et la compétitivité des entreprises; l'entrée de la France dans la C.E.E. doit s'accompagner d'un effort de restructuration de nos industries (3^e Plan). Le 4^e Plan (1962-1965) insiste sur la concentration nécessaire : « il faut que soit rigoureusement poursuivi par les entreprises et soutenu par les pouvoirs publics, l'effort engagé en vue de la concentration des moyens de recherche, de fabrication, de distribution et de financement... » L'industrie chimique française est particulièrement distinguée puisqu'elle se trouve placée « en face des entreprises géantes d'Allemagne et de Grande-Bretagne » (8). C'est bien l'inadaptation des structures qui est soulignée encore par le 5^e Plan. « Malgré les progrès accomplis depuis quelques années, les structures de l'industrie française, trop longtemps tournée vers un marché national étroit et protégé, paraissent insuffisamment adaptées à ce contexte international, en particulier, en ce qui concerne l'ampleur des moyens financiers » (9). La restructuration doit porter sur les secteurs de pointe comme, entre autres, « la chimie organique, notamment la production de matières plastiques « qui nécessite » un effort particulièrement soutenu d'investissements intellectuels et matériels et les moyens d'une politique commerciale puissante et dynamique » (9). Les entreprises doivent disposer d'une masse de capitaux propres suffisants pour affronter la concurrence là où elle se porte, investir à l'étranger, disposer de leurs propres centres de recherches et de leurs propres techniques, et avoir finalement la possibilité de négocier dans de bonnes conditions des accords dans un cadre plus large avec des entreprises étrangères. « Dans la plupart des grands secteurs (chimie, pharmacie) le nombre des groupes devrait être limité, souvent réduit à un ou deux » (9). Ce texte fait nettement ressortir la volonté politique de renforcer les groupes nationaux avant d'envisager des regroupements européens. D'autres textes confirment cette orientation. En particulier, le rapport Clappier, rédigé à l'attention du Premier Ministre sur « les industries exposées à la concurrence étrangère » (10), marque le rejet de la stratégie de collaboration : « Pour remédier aux infériorités des entreprises chimiques françaises, la création de nouvelles filiales n'est qu'un palliatif de moins en moins efficace. Un véritable remodelage des structures est devenu nécessaire, tant dans le secteur privé que dans le secteur public. » « Une modification des structures de quelque envergure pourra difficilement se réaliser en respectant toutes les liaisons actuellement existantes... Des choix seront à faire, des ruptures paraissent inévitables » (10). Et l'on peut multiplier ainsi les rappels de citation et prises de position officielles, en regrettant toutefois, que ces encouragements à la concentration reposent trop souvent sur une base analytique insuffisante.

Cependant, en plus de ces incitations, les Pouvoirs Publics vont prendre des mesures en faveur des fusions de sociétés nationales (atténuation de l'imposition des

plus-values au moment de la fusion, étalement de la dette fiscale, exonération provisoire conditionnelle, ...). De même après fusion, des aménagements fiscaux permettent de favoriser de nouveaux investissements et limitent la double taxation des bénéficiaires transférés d'une filiale à la société mère (*). Les textes législatifs ou réglementaires concernant les investissements directs français à l'étranger ou étrangers en France s'inscrivent par ailleurs, dans cette politique. Certains textes témoignent d'une politique particulière à l'industrie chimique. Le décret du 14 février 1967, surtout, relatif à la coordination de l'activité chimique des entreprises nationales et de certaines de leurs filiales, donne au gouvernement le moyen d'intervenir dans le secteur chimique nationalisé : « Le Directeur des Industries Chimiques est chargé, sous l'autorité du Ministre de l'Industrie, d'une mission de coordination en ce qui concerne l'activité chimique des entreprises nationales... Cette coordination s'exerce notamment en matière de recherche, de production, d'organisation, d'investissement et commercialisation. » De même la Direction des Industries chimiques participe au comité permanent auquel le Bureau des fusions et regroupements d'entreprises (créé par un arrêté du 6 octobre 1967) rend compte de ses activités.

Les moyens existent donc d'une restructuration de la chimie de l'État et de l'intervention des pouvoirs publics dans la concentration.

Les états-majors des groupes font la même analyse et prennent conscience de la faiblesse des avantages de la stratégie de collaboration et des dangers qu'elle représente : maîtriser une production intégrée, jouer sur les économies d'échelle pour entrer dans la compétition européenne, investir à l'étranger... Tout exige une puissance financière et une centralisation des pouvoirs de décision dont cette stratégie a privé la chimie française.

En 1967, « Rhône-Poulenc » est dangereusement touché par la crise du textile. Sa part du marché français passe de 80-90 % en 1965 à 60 % environ en 1968. En deux ans, les prix chutent de 40 %, sous l'effet d'une concurrence acharnée due à la tombée des brevets majeurs pour les fibres de synthèse. (Or les textiles représentent 57 % du C.A. du groupe.) Le groupe prend conscience de sa vulnérabilité. Et s'il garde son rang dans un classement européen par C.A., l'écart se creuse régulièrement avec ses concurrents, qui progressent largement par croissance externe, et à partir d'une autre répartition de leurs secteurs d'activité (57 % du C.A. de Rhône-Poulenc provient des

(*) Des mesures très proches se retrouvent dans les législations des pays voisins. En fait, seuls les Droits nationaux des sociétés favorisent les concentrations. Leur rapprochement constitue l'un des problèmes les plus délicats pour la définition d'une politique industrielle commune et la création de la Société européenne.

textiles en 1968 alors qu'aucun des trois grands allemands n'en retire plus de 15 %). Ainsi le premier groupe français, seul à avoir atteint le niveau de puissance des concurrents étrangers, s'affaiblit par rapport à eux.

« Progil » se heurte dans son développement aux limites de la stratégie de collaboration : plus le groupe la met en œuvre pour assurer l'intégration et la rationalisation de ses productions, moins il en garde la maîtrise. La multiplicité des partenaires (souvent plus puissants) et la dispersion des capacités de financement accumulent les obstacles aux volontés des dirigeants.

« Péchiney-Saint-Gobain » doit faire face aux investissements énormes que nécessitent les secteurs très évolutifs de ses activités (chlore, solvants chlorés, matières plastiques, engrais, ...). Ses forces s'y épuisent et ses résultats ne sont pas positifs. Le groupe trouve ses limites dans sa structure même de filiale 50/50 : les groupes qui lui ont donné naissance se sont évadés de la branche de la chimie et demeurent peu enclins aux investissements massifs nécessaires dans la chimie de base.

Les résultats d'« Ugine-Kuhlmann » se dégradent. La situation dans le secteur public (à l'exception d'« Aquitaine Organico ») n'est pas plus brillante... Les groupes qui ont jusqu'ici subi l'évolution vont-ils vouloir faire les choix et réaliser les ruptures inévitables auxquels incitait le rapport Clappier ? Le 29 avril 1969, les Sociétés Rhône-Poulenc S.A. et Progil annoncent leur fusion ; en juillet de la même année, la prise de contrôle de « Péchiney-Saint-Gobain » par « Rhône-Poulenc » est annoncée. Une nouvelle stratégie se dessine. C'est une stratégie de défense.

Bibliographie

- (1) Rapport des comités du 6^e Plan 1971-1975 : Chimie-Parachimie-Matières plastiques, p. 27.
- (2) Sur le langage de la chimie, par Étiemble, *l'Actualité chimique*, n° 1, p. 5.
- (3) Évolution récente de l'industrie chimique française, F. Guinot : Thèse de Doctorat, Faculté de Droit et des Sciences Économiques de Montpellier, juin 1973.
- (4) La concentration de l'industrie en France, Armand Colin, 1972, par Y. Morvan.
- (5) Les Échos, 27/10/67.
- (6) Décret n° 73.578 du 29 juin 1973.
- (7) B. Rauline, Directeur des Industries Chimiques, textiles et diverses, Ministère du Développement Industriel et Scientifique, *Annales des Mines*, Avril 1971.
- (8) 4^e Plan : Rapport sur les options, p. 12.
- (9) 5^e Plan : Rapport sur les options, p. 143-145.
- (10) Rapport Clappier (seules les conclusions en ont été rendues publiques), Voir le Monde, 21 novembre 1965 et 18 avril 1966.

Analyses des livres reçus

The chemistry of platinum and palladium,
par R. F. Hartley,
publié par Applied Science Publishers Ltd, Barking,
1973; 544 p.; £ 14,00.

La chimie des complexes du palladium et du platine a fait de nombreux progrès ces dernières années; or la dernière publication sur ce sujet est celle de Griffith : *The Chemistry of the Rarer Platinum Metals*, et date de 1967. Ce nouveau livre, très bien documenté (environ 2 500 références) vient donc combler une lacune.

Les premiers chapitres rappellent les méthodes de préparation, les propriétés et les divers degrés d'oxydation de ces métaux.

Le reste du livre est consacré à l'étude des complexes qui sont classés par degré d'oxydation. Un seul chapitre suffit pour traiter le degré 0 et le degré + IV. Par contre, le degré + II occupe 6 chapitres suivant la nature du coordinat.

Chaque chapitre donne les préparations, les propriétés physiques et les réactions de ces composés.

Un chapitre complet est consacré aux réactions de substitution, plus spécialement avec les complexes du platine qui sont plus faciles à étudier.

Le livre se termine par l'étude des complexes organométalliques pour lesquels le degré d'oxydation est moins important que la nature du coordinat. Ceux-ci sont classés en trois types : liaison σ , liaison avec les oléfines et les composés acétyléniques, liaison π allylique.

Deux appendices complètent le livre : le premier décrit la préparation des principaux complexes utilisés comme produit de départ, le deuxième contient les données structurales des complexes des deux métaux. Si l'on excepte le premier chapitre qui est un peu succinct, ce livre est une excellente mise au point. Il sera d'une grande utilité pour tous ceux qui travaillent avec les complexes des métaux précieux, plus spécialement les chercheurs qui y trouveront un livre de base pour leurs études.

B. Denise.

The international encyclopedia of physical chemistry and chemical physics,
par G. Doggett,
publié par Pergamon Press, Oxford, 1972; 172 p.;
£ 5,75.

L'auteur de cet ouvrage s'est fixé comme but de donner à l'étudiant des deuxième et troisième cycles de

chimie un aperçu suffisamment détaillé des méthodes utilisées dans la recherche de la structure électronique des ions et molécules inorganiques; il n'y est arrivé qu'à moitié. L'ouvrage étant en effet un bref aperçu il ne peut être conseillé qu'à des chercheurs ayant déjà certaines connaissances sur le sujet.

N. Danon.

Les bases scientifiques du génie chimique,
par P. Benedek et A. Laszlo,
publié par Dunod, 1972; 492 p.; 120 F.

Il fut un temps où seule l'expérience servait de base à la production dans l'industrie chimique qui, à la suite des progrès enregistrés dans tous les domaines, subit une transformation fondamentale et devint une science exacte : le génie chimique.

Les auteurs du présent ouvrage ont fait une synthèse de l'expérience acquise et ont dégagé les lois générales des opérations que l'on rencontre dans l'industrie chimique.

Partant des lois fondamentales des sciences physiques ils sont arrivés, par un cheminement purement mathématique, à établir les relations de base du génie chimique. Mais le plus important dans cet ouvrage à notre avis, est la synthèse que les auteurs ont réussi à faire entre les lois physiques et chimiques d'une part et les lois économiques de l'autre; celles-ci ne pouvant pas être tenues à l'écart dès qu'il s'agit d'un système de production.

Nous ne pouvons donc que conseiller vivement cet ouvrage aux ingénieurs de l'industrie chimique ainsi qu'aux étudiants désireux de s'orienter vers cette branche d'activités. Il aurait été souhaitable qu'un pareil ouvrage fût d'un prix plus abordable afin de favoriser sa diffusion surtout parmi les étudiants.

N. Danon.

I.U.P.A.C. Analytical chemistry. Vol. 3,
par P. Gh. Zugrăvescu,
publié par Butterworth, London, 1972; 142 p.;
£ 4,30.

Cet ouvrage rassemble 9 des conférences plénières présentées à la 3^e conférence nationale sur la chimie analytique, tenue à Brasov (Roumanie) du 22 au 26/9/1971 et déjà publiées dans *Pure and Applied Chemistry*, 1972, **31**, 433 à 575. Sept d'entre elles sont en anglais; les deux autres (la 5^e et la 8^e), en français. En matière d'introduction, la 1^{re}, de M. Florescu, Ministre roumain de l'Industrie chimique, décrit les aspects économiques de la chimie analytique ainsi que ses procédés modernes d'automatisation. La 2^e, de M. G. Popa, de l'Université de Bucarest, rend compte des développements récents de la chimie analytique en Roumanie. La 3^e, de M. C. Liteanu, de l'Université de Cluj, étudie, en collaboration avec S. Gocan, quelques aspects de la chromatographie d'une solution soumise à certains types de gradients d'une seule sorte ou combinés (composition, pH, température, etc...), ce qui peut nettement améliorer les procédés de séparation. La 4^e, de M. I. P. Alimarin, de l'Université de Moscou, recherche, en collaboration avec T. A. Bolshova, de nouvelles applications de la méthode habituelle d'extraction chromatographique sur support inerte : tout en facilitant les contrôles automatiques, des coefficients d'enrichissement pouvant dépasser 10⁵ permettent la séparation aisée d'isotopes de courte vie. La 5^e, de M. C. Luca, de l'Université de Bucarest, propose, en collaboration avec G. Berthon, chargé de recherche C.N.R.S. à l'Université de Poitiers, des méthodes nouvelles d'accès électrochimique et de calcul numérique (convenant en particulier à la programmation

d'un ordinateur), des constantes de stabilité des polycomplexes métalliques. Dans la 6^e, M. E. Pungor, de l'Université technique de Budapest, en collaboration avec K. Tóth, fait le point des progrès accomplis durant ces dix dernières années sur les électrodes sélectives par rapport à un ion, notamment les électrodes à membranes et leurs applications aux titrages potentiométriques. Dans la 7^e, M. R. Belcher, de l'Université de Birmingham, rend compte des procédés actuels de détermination analytique de certains anions peu communs, minéraux tels qu'hexafluorophosphate, -arsenate, -antimonate, vanadate, tungstate, perchlorate, perbromate, periodate, perhenate, pertechnecate ou organiques, tels que pentachlorophénate. Dans la 8^e, M. G. Valensi, de l'Université de Poitiers, coordonne à ses propres apports, sur les « activités ioniques compensées », ceux de son regretté collaborateur, G. Maronny, Maître de Recherche C.N.R.S., disparu prématurément en 1966; de nouvelles applications en sont déduites aux mesures de pH. Enfin, dans la 9^e conférence, M. R. A. Chalmers, de l'Université d'Aberdeen, rend compte des différentes méthodes d'enrichissement (ou de préconcentration) en analyse de traces, méthodes auxquelles la lutte contre la pollution a évidemment conféré un regain d'actualité.

Cet ouvrage, que son impression soignée rend particulièrement attrayant, contient au total 379 références bibliographiques et trouverait donc une place opportune dans tout laboratoire de chimie analytique.

G. Valensi.

Preparative gas chromatography,
par A. Zlatkis,
publié par John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1971;
402 p.; £ 8,50.

En chromatographie en phase gazeuse préparative, la nécessité d'isoler des quantités relativement importantes de produits purs oblige de s'éloigner des conditions idéales vers lesquelles on tend de s'approcher le plus possible en chromatographie en phase gazeuse analytique. Il faut trouver le meilleur compromis possible entre trois facteurs : la quantité de produit traité, l'efficacité de la séparation et le temps.

Cet ouvrage dirigé par A. Zlatkis met bien en valeur ces problèmes spécifiques de la chromatographie en phase gazeuse préparative. Tout d'abord sur le plan théorique (chap. 1) puis successivement au niveau de l'injecteur, de la colonne (chap. 2, 3) et du détecteur (chap. 4). Ce dernier chapitre traité par K. P. Hupe mérite une attention particulière car lors du passage des conditions analytiques aux conditions préparatives, le piégeage des solutés isolés et la destruction des aérosols restent les questions les plus délicates à traiter rationnellement. L'automatisation (chap. 5) offre un gain de temps appréciable s'il s'agit vraiment d'un problème de routine, mais les réglages sont délicats à mettre en œuvre pour éviter des remélanges dans les pots de collecte. Pour améliorer l'optimisation des conditions opératoires, il est possible d'opérer en programmation de température ou de débit (chap. 6). Les quatre chapitres suivants sont consacrés principalement aux applications de la chromatographie en phase gazeuse préparative à la chimie organique, la biochimie, la biologie, aux parfums ainsi qu'à une mise au point sur l'utilisation des méthodes chromatographiques en continu.

Alors que des dizaines d'ouvrages sont consacrés à la chromatographie en phase gazeuse analytique ou à ses applications diverses, un ouvrage spécifique de la chromatographie en phase gazeuse préparative s'imposait. En effet, si cette technique peut être abordée

immédiatement par tout chimiste, l'optimisation des différents paramètres demande beaucoup de technicité et de connaissances que les chromatographistes pourront puiser dans ce livre.

J. Chrétien.

Chemical dictionary, 3^e édition,
par J. Fouchier et M. Billet, avec la collaboration de
H. Epstein,
publié par Elsevier, Amsterdam, 1970; 477 p.;
Dfl. 130,00.

Cette nouvelle édition répond au double impératif de conserver la présentation originale de l'ouvrage, tout en mettant à jour le vocabulaire présenté.

Dictionnaire trilingue (anglais, français, allemand), cet ouvrage comporte 3 parties distinctes, chacune ayant pour entrée l'une des langues précitées. Environ 20 000 mots dans chaque langue sont ainsi proposés comme entrée. La présence de formule développée permet dans le cas de terminologie incertaine de contrôler le nom cherché. La présence de terme correspondant tant à la biochimie, à la chimie pharmaceutique et nucléaire qu'à différents domaines de la chimie appliquée répond à l'extension de ces domaines.

Il faut seulement regretter une certaine confusion au niveau de la représentation des cycles saturés et benzéniques.

Cet ouvrage répond à un besoin certain et ses qualités en font un outil indispensable pour tous les chimistes.
D. Bernard.

La pollution de l'air,
par N. Dotreppe-Grisard,
publié par Eyrolles, Paris, 1973; 250 p.; 88 F.

Quelques aspects essentiels des problèmes dus à la pollution atmosphérique créée par l'homme sont brièvement traités dans cet ouvrage qui est scindé en cinq chapitres.

I. Origine des polluants atmosphériques :

Sont présentées dans ce chapitre les origines : industrielles, naturelles (marine, microbienne, activités non industrielles de l'homme, ...), produits de la combustion (moyen de transport, centrales thermiques, ...).

II. Diffusion et évolution des polluants :

Dans un bref exposé, l'auteur résume l'influence des paramètres atmosphériques et topographiques ainsi que les caractéristiques de la cheminée.

III. Effets des polluants atmosphériques :

L'étude de la pollution se situant au carrefour de plusieurs disciplines, il est ici montré ses effets sur l'homme et la végétation. Les seuils de nocivité, les modes d'action des polluants et quelques maladies aggravés par ceux-ci sont abordés.

IV. Méthodes de mesure et de contrôle de la pollution de l'air :

L'auteur donne un résumé des diverses méthodes de prélèvement et de mesure de la pollution due aux particules solides, gaz, vapeurs ou aérosols.

V. Examen des moyens de prévention :

L'action à la source (amélioration des combustibles, des carburants, d'additifs et d'appareils) et le traitement de l'effluent (dépoussiérage et épuration) sont présentés dans ce chapitre.

On trouve en annexe un important exposé des moyens de contrôle de la pollution et de l'évolution de la législation en France.

Il s'agit d'un bon ouvrage d'initiation qui survole les différents aspects du sujet. Cependant, son prix relativement élevé limitera son achat, surtout par les étudiants.

A. Omar.

The vapour pressures of pure substances,
par Boublik et Al.,
publié par Elsevier, Amsterdam, 1973; 626 p.;
Dfl. 75,00.

Ce livre groupe des données des pressions de vapeur de substances pures (jusqu'à 3 000 mmHg approximativement). Pour chaque composé les auteurs donnent en fonction de la température : la valeur expérimentale de la pression, la valeur convergente obtenue en ajustant les données à l'équation d'Antoine par une méthode itérative, l'écart entre le calcul et l'expérimentation.

On trouve également le point d'ébullition calculé et les constantes de l'équation d'Antoine.

L'ouvrage fournit une importante somme d'information qui justifie pleinement sa présence dans les bibliothèques.

A. Omar.

Isotope dilution analysis,
par J. Tölgyessy, T. Braun et T. Kyrš,
publié par Pergamon Press, Oxford, 1972; 194 p.;
£ 3,50.

Cet ouvrage de mise au point intéressera certainement le chimiste analyste, qui trouvera rassemblés dans les 180 pages de texte, non seulement l'exposé des principes de la méthode d'analyse par dilution isotopique et la présentation des nombreuses variantes mises en œuvre pour la pratiquer, mais encore de nombreux exemples d'applications et une abondante documentation bibliographique. Mais, par le choix de ces exemples, l'ouvrage se révèle également d'une grande utilité pour d'autres chercheurs, confrontés à des problèmes analytiques dans des domaines aussi divers que la chimie organique ou la chimie inorganique, la biochimie ou la géochimie, la médecine ou la chimie physique, et bien entendu la chimie nucléaire et la chimie isotopique.

Dans un premier chapitre (57 pages, 188 références), les auteurs montrent comment l'emploi de radiotraceurs ou celui d'éléments enrichis en un de leurs isotopes stables apporte à l'analyse chimique une grande variété de solutions, qu'ils se sont attachés à classer et dont ils discutent soigneusement les conditions d'utilisation, la précision, la sensibilité.

Le second chapitre (29 pages, 58 références) s'attache plus spécialement aux conditions opératoires : réactifs mis en œuvre, contaminations éventuelles, techniques de séparation, mesures. Au passage, les auteurs font remarquer que beaucoup d'analystes manifestent vis-à-vis des radiotraceurs une appréhension injustifiée.

Le chapitre trois (26 pages, 157 références) est consacré aux applications à la chimie inorganique qui se trouvent rassemblées par élément (classement alphabétique), avec de brèves indications sur le milieu étudié, le traceur, les quantités dosées, le procédé de séparation. Quelques exemples sont présentés en détail. Le chapitre quatre (27 pages, 162 références) traite des applications à la chimie organique et à la biochimie. Après une rapide présentation de procédures analytiques concernant des alcools, éthers, acides carboxyliques, chlorures d'acide et anhydrides, et des dérivés soufrés, les auteurs traitent de problèmes plus complexes (aminoacides, stéroïdes, vitamine B₁₂, pénicilline, insecticides).

Le cinquième chapitre (15 pages, 100 références) est entièrement consacré à l'analyse par dilution isotopique au moyen d'isotopes stables, en chimie organique, chimie inorganique et géologie (géochronologie).

Le dernier chapitre (20 pages, 89 références) concerne diverses applications n'entrant pas dans les classifications précédentes.

Un index facilite la consultation de l'ouvrage.

R. Viillard.

Toxic properties of inorganic fluorine compounds, par R. Y. Eagers, publié par Elsevier, Amsterdam, 1969; 152 p.; Dfl. 24,00.

Ce petit ouvrage présente une revue de toutes les formes d'intoxication par les produits fluorés inorganiques : fluor, acide fluorhydrique, fluorures minéraux solubles, etc. sur les humains, les animaux et les plantes. Il utilise largement la description de cas cliniques pour montrer les effets des toxiques et des traitements utilisés, dans des empoisonnements par ingestion, inhalation ou brûlure.

L'auteur a le mérite de ramener à leur juste mesure les notions sur la toxicité du fluor (en particulier du fluor élémentaire) et de montrer qu'à part l'ingestion accidentelle de fluorures solubles, le danger principal est constitué par le contact de l'acide fluorhydrique ou de ses solutions avec la peau, beaucoup plus que par l'inhalation de vapeurs.

Sans qu'il s'agisse d'un manuel d'utilisation de ces produits, les précautions générales et les méthodes de traitement des intoxications et brûlures sont décrites. Bibliographie importante jusqu'à 1968.

R. Lichtenberger.

The Weizmann Institute of Science, Scientific activities, 1971; (Rehovot, Israël), 432 p.

Comme son nom l'indique, cet ouvrage de plus de 430 pages s'efforce de donner au lecteur un aperçu de l'activité considérable de l'Institut Weizmann de Rehovot. Créé d'abord avec des moyens limités sous le nom d'Institut Daniel Shieff, cet organisme privé de recherches s'occupa essentiellement de bactériologie, de sciences pharmaceutiques et agricoles. Il prit son nom actuel en 1944 à l'occasion du 70^e anniversaire de son directeur Ch. Weizmann, créateur de l'État d'Israël et chimiste réputé. Depuis, il ne cessa de s'étendre dans toutes sortes de domaines et les travaux qui en émanent sont d'une notoriété incontestée.

Cet Institut groupe aujourd'hui un état-major scientifique de 270 personnes. 80 « visiteurs » pour des stages de longue durée, 95 ingénieurs travaillant directement aux programmes des recherches, environ 430 techniciens et 635 agents administratifs et de service. En outre, 515 étudiants déjà diplômés (graduate) poursuivent parallèlement des études avancées et des recherches. 2 000 personnes sont donc rassemblées dans cette petite ville de Rehovot au bord du désert du Neguev.

L'ouvrage trace un bref historique et donne quelques renseignements sur l'organisation de cet Institut. Il est divisé en 4 Facultés : Mathématiques, Physique, Chimie, Sciences de la Vie, chacune d'elles comprenant plusieurs départements. Pour la chimie particulièrement, il y a en 4 :

1. *Chimie*. S'occupant essentiellement de chimie organique à l'état solide, synthèse asymétrique,

produits naturels ou synthétiques à activité pharmacologique, réactions photochimiques et thermiques, spectroscopie et chimie théorique.

2. *Chimie physique*. Axée sur la biologie moléculaire et la physique théorique.

3. *Le département de recherches sur les isotopes* dont le nom indique bien l'orientation : chimie nucléaire, emploi des isotopes en biologie et en physiologie.

4. *Le département des plastiques* qui a pris son autonomie en 1971 et s'occupe de la catalyse homogène ou non des polymérisations et particulièrement des membranes pour la désalinisation de l'eau de mer. Curieusement, ce même département s'intéresse à l'activité biologique des fongicides et des anthelminétiques.

Une très brève analyse des publications de l'année 1971 ne comporte pas moins de 45 pages, 10 pour les seuls départements de chimie. Elle s'accompagne de la liste des projets de recherches sous contrat, des publications, des conférences ou exposés présentés en Israël ou à l'étranger, du personnel de chaque section : professeurs, assistants, ingénieurs, chimistes « visiteurs » et chercheurs.

En appendice, figurent des renseignements intéressants sur la Société de recherches et développement Yeda destinés à intéresser les savants et chercheurs aux problèmes de l'industrie.

On ne peut manquer de saluer les remarquables résultats scientifiques et techniques obtenus dans ces Instituts malgré un environnement particulièrement hostile.

Henri Wahl.

I.U.P.A.C. Photochemistry. IV. Baden-Baden 1972. Symposium Editor: H. E. Zimmerman, publié par Butterworth, Londres, 1973; 232 p.; £ 6,80.

Ce livre contient les onze Conférences plénières du Quatrième symposium international de photochimie, organisé dans le cadre de la Division de chimie organique de l'I.U.P.A.C. Les sujets exposés sont les suivants : la photoréduction de systèmes aromatiques (J. A. Barltrop). Aspects stériques de la photochimie de diènes et triènes conjugués (W. G. Dauben et coll.). Photolyse directe et sensibilisée du diméthylsulfoxyde en solution (K. Gollnick et coll.). Photochimie de cycloheptadiénones (H. Hart). Progrès récents dans la photochimie de la double liaison carbone-azote (A. Padwa et coll.). Photochimie en solution de cyclohexadiénones conjuguées linéairement (G. Quinkert). Diradicaux (L. Salem). Résultats récents concernant quelques transpositions photochimiques (K. Schaffner). Photochimie de quelques systèmes hétérocycliques (H. Schmid et coll.). Formation thermique et photochimique de molécules organiques excitées électroniquement. Tétraméthylodioxtanne-1,2 et naphthalène (N. J. Turro et coll.). Formation photochimique de composés fluorescents stables (photofluorescence) (A. Zweig).

Les sujets abordés couvrent toute la gamme de la photochimie moderne et vont de l'aspect synthétique (avec les très nombreuses synthèses d'hétérocycles réalisées par les équipes de Schmid ou encore de Padwa), jusqu'aux aspects théoriques les plus controversés, avec la mise au point de Salem sur les diradicaux en passant par l'utilisation de composés riches en énergie dans la « photochimie sans lumière » de Turro et coll.

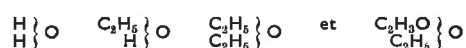
M. Pfau.

La naissance des formules moléculaires en chimie organique

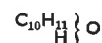
par Albert Kirrmann

(Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure)

On peut attribuer une date assez précise au seuil de l'évolution moderne des formules développées. C'est 1858. C'est l'année de publication de deux mémoires fondamentaux dus, l'un à Couper (1), l'autre à Kekulé (2). On y trouve les deux idées essentielles : la quadrivalence du carbone et la possibilité de liaison directe entre atomes de carbone. La plate-forme était prête, il restait à bâtir l'édifice. Effectivement les applications concrètes suivirent sans délai et aboutirent en une dizaine d'années aux formules développées, telles que nous les utilisons. C'était possible parce qu'un vaste travail préparatoire avait déjà été réalisé, en particulier au moyen de la théorie des types, créée par Dumas et amplement développée aux environs de 1850 par Laurent, Gerhardt, Williamson et Würtz (3). Le symbolisme primitivement utilisé est celui des accolades. Ainsi, le type « eau » permet d'exprimer l'alcool, l'éther éthylique et l'ester acétique, qui s'écrivent :



chaque lettre représente un *atome* de l'élément envisagé, et l'indice compte leur nombre. Il est vrai que la notion d'atome passait encore, aux yeux de beaucoup de chimistes, pour trop hypothétique. C'était alors *un équivalent* qu'on lui préférerait. Cette indétermination a fortement freiné l'évolution des formules. Une longue et âpre querelle partageait les chimistes entre partisans des deux systèmes, celui des atomes, déterminé par la valeur $C = 12$, et celui des équivalents avec $C = 6$. On a peine aujourd'hui à imaginer la virulence de cette controverse. Il y eut bien des hésitations. Würtz (4) utilise les équivalents en 1856 pour écrire, par exemple, l'alcool amylique



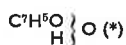
En 1857 encore, Kekulé lui-même (5) n'osait pas écrire le méthane CH_4 , comme il le fera l'année suivante, mais C_2H_4 , comme font beaucoup de ses contemporains. Il suffit pourtant de voir sa formule de l'acétonitrile, $\text{C}_2\text{H}_3 - \text{C}_2\text{Az}$ pour deviner qu'il a déjà senti le progrès que donnera le remplacement de $C = 6$ par $C = 12$,

Conférence faite devant la section de Caen de la Société Chimique, le 22 juin 1973.

puisqu'on aboutira ainsi à CH₃ — CAZ.

Le premier problème à résoudre, restait encore l'adoption définitive du système atomique. Il y a eu bien des flottements parmi les contemporains et aussi parmi les successeurs de Berzelius, de Gerhardt et de Dumas.

Tout de suite après cette année 1858, qui est aussi la date de naissance de la Société Chimique, commence à paraître le Répertoire de Chimie, qui est transformé peu après en Bulletin de la Société Chimique. Le Répertoire débute par un tableau des éléments dû à Dumas (6), qui indique pour H = 1 les valeurs C = 6, O = 8, Na = 23, Ca = 20 et Mg = 12,5. C'est donc encore le vieux système des équivalents qui perpétue les formules HO pour l'eau et C₂H₄ pour le méthane (appelé *formène*). Dumas n'est pas suivi par tous ses contemporains, car dans ce même volume (7) on rencontre des notations atomiques, par exemple

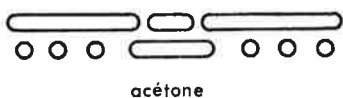
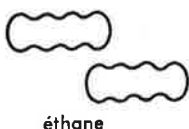


pour l'acide benzoïque.

Mais dès 1864, la Société Chimique enregistre l'évolution de l'opinion générale en publiant la liste des poids atomiques de Williamson (8), conforme au système définitif avec C = 12, O = 16, Mg = 24.

En fait, ce sont surtout les organiciens qui, sentant la nécessité de représenter les molécules par des formules développées, se décident rapidement pour passer des équivalents aux atomes, de C = 6 à C = 12, alors que les réticences se trouvent plutôt chez les minéralistes. Beaucoup d'entre eux peuvent se cramponner aux équivalents, parce que le symbole HO pour l'eau, au lieu de H²O, les gêne peu. Une image précise de l'édifice moléculaire par les formules développées ne leur importe guère.

Kekulé, après avoir adopté le système atomique, fait une tentative pour introduire un nouveau symbolisme, plus parlant que le schéma des types. Dans son Traité de Chimie Organique (9), dont la publication commence en 1859, il substitue aux lettres de petits graphiques explicitant les valences des atomes. C'est ainsi qu'il représente l'éthane ou l'acétone (10) par ce schéma, où les petits cercles indiquent les atomes d'hydrogène.



Ces images très expressives ne se sont pourtant pas répandues. Seules les initiales des éléments continuent à être utilisées.

Cependant, durant quelques années, les notations par atomes et par équivalents coexistent partout, ce qui conduit à de graves confusions. Ainsi en 1859, dans le même volume 1 du Répertoire, on rencontre, à quelques pages d'intervalle, un travail de Beilstein (11) exprimé en atomes et un autre de Fittig (12) en équivalents. On a cherché à pallier cette difficulté par un artifice dans le symbolisme : les sigles des atomes étaient munis d'une barre (€ = 12 et Θ = 16), pendant que C et O non barrés continuaient à représenter les équivalents 6 et 8. C'est Berzelius qui avait suggéré cette notation, mais son usage ne s'est répandu qu'après 1858, sous l'influence de Kekulé, qui écrivit l'acide acétique (5) :

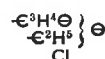


* Les chiffres s'écrivent tantôt en exposants, tantôt en indices. Ils se stabilisent plus tard, dans le haut, en France (jusqu'en 1935), dans le bas en Allemagne.

Würtz a tout de suite adopté cette méthode. Dans le même volume de 1859 du Répertoire, il utilise une dernière fois les équivalents (13), ensuite des atomes avec lettres barrées (14). Si Würtz a pris franchement le virage, d'autres hésitent et utilisent des symboles sans barres tantôt avec le sens atomique, comme Beilstein (11), tantôt avec l'ancien sens en équivalents, comme Fittig (12). L'écriture avec les lettres barrées, qui est importante aux environs de 1860, perd son utilité lorsque la théorie atomique est suffisamment consolidée. Dans les Comptes rendus, Würtz utilise les barres jusqu'au début de 1866 (15), puis les abandonne (16). Au *Bull. Soc. Chim.*, en 1868, à quelques pages de distance, on voit les symboles atomiques avec barres (17) ou sans barres (18). L'abandon des barres est réalisé pour les *Berichte* et les *Annales* de Liebig dès 1870 à peu près. Les dernières lettres barrées des *Annales* semblent se situer en 1871 (19), ainsi que les derniers symboles HO pour l'eau (20).

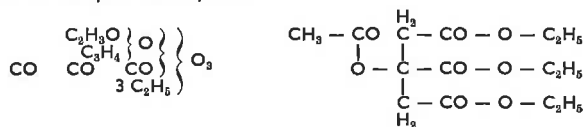
Dans la marche vers les formules moléculaires, on commence par élaborer davantage les types. En 1860,

Würtz (21) écrivit l'acide lactique €³H⁶Θ² et précise la structure de l'ester chlorolactique



La même année pourtant, Berthelot (22) désigne le nitrate de méthyle par C²H³O, AzO⁵, renonçant ainsi non seulement aux atomes en maintenant les équivalents, mais évitant en même temps la représentation par les types.

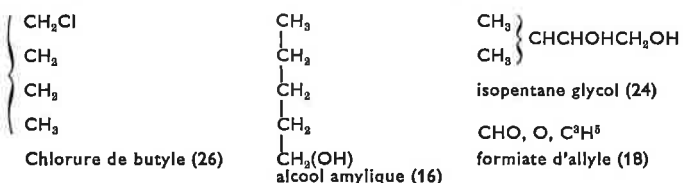
Très vite les types se développent en se compliquant. En 1864 (23) on trouve un schéma très explicite du citrate d'éthyle acétylé :

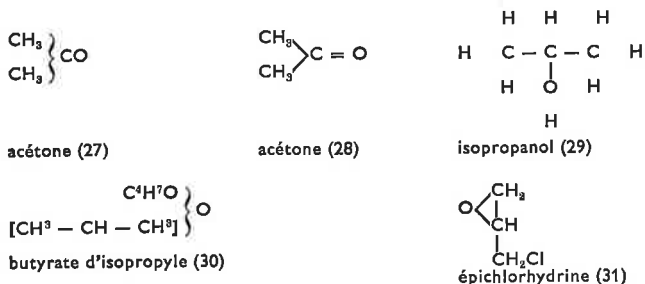


Les deux lignes du bas indiquent, avec les trois oxygènes de droite, les trois groupements ester; la première ligne exprime le groupe acétyle, lié par un oxygène à la partie centrale, C₃H₄, du squelette citrique. Dans une pareille représentation, il s'en faut de peu pour qu'on aboutisse à nos formules actuelles. On y est parvenu par des tâtonnements, d'abord un peu désordonnés, mais qui se précisent peu à peu. Une première ébauche se trouve déjà dans Couper en 1858 (25). Il relie des groupes d'atomes par des pointillés. L'évolution définitive se place aux environs de 1864 à 1866.

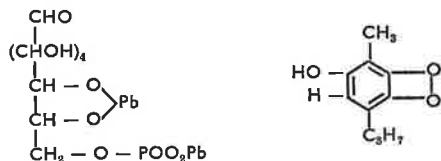
Une simple juxtaposition de petits groupes d'atomes, sans aucun symbole de liaison, peut déjà être expressive. Elle s'est faite verticalement pour certains auteurs, horizontalement, pour d'autres.

C'est la disposition verticale qui explicite le plus clairement les petits groupes comme CH₂, tant qu'on ne symbolise pas nettement les liaisons. Ces formules s'accompagnent quelquefois d'une accolade. Des parenthèses peuvent préciser la cohésion de certains groupes. La liaison a pu être exprimée par des points ou par des virgules. Finalement ce sont les traits de valence qui l'emportent, et qui aboutissent dès 1863 (29) à l'expression classique des structures. Ce modèle commence à s'imposer vers 1866 et se répand très vite. En 1870, la confiance dans les formules développées est telle qu'elle permet d'énoncer la règle de Markownikoff.





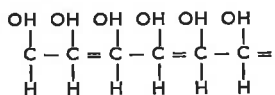
Même des formules assez complexes figurent dans les périodiques de 1871, telles que celles d'un dérivé plombique de l'acide glucose phosphorique (34) ou de la thymoquinone (35).



Dans un mémoire de Carius, le « phénose » est écrit (32)



Mais sa traduction dans le Bulletin (33) comporte en note la formule :



qui sous-entend une cyclisation (les doubles liaisons, rappelant la formule du benzène, ne peuvent résulter que d'une étourderie).

La double évolution, notation atomique et formules développées, est donc pratiquement achevée peu après 1870. On ne rencontre plus guère d'équivalents; l'usage des types se fait plus rare, les barres des symboles atomiques, qu'on observe encore en 1870 (36), tendent à disparaître (37). Dans les Annales de Liebig, de 1870, il est assez exceptionnel de trouver HO pour l'eau. C'est Liebig (38) qui l'emploie encore. Mais celui-ci, avait, à cette époque, perdu le contact direct avec la chimie organique et ne s'intéressait plus guère qu'aux problèmes biochimiques et agricoles. Par là, par là, quelques dernières formules en équivalents s'y rencontrent encore, le plus souvent sous la plume d'auteurs étrangers accueillis dans les Annales, des scandinaves (30) ou des français (40, 41), parmi lesquels Berthelot (42).

Après 1872, on n'en trouve plus.

La naissance des Berichte, en 1868, se place précisément dans cette période de fin de la transition. On n'y rencontre plus les équivalents. Quand Friedel transmet à ce périodique des résumés de publications françaises, il prend soin de les adapter. Ainsi il écrit $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$ (43) le dichlorure d'acétylène de Berthelot, alors que la publication originale dans les Comptes rendus l'exprime par $\text{C}^4\text{H}^2\text{Cl}^2$ (44). Les idées de structure et de représentation des propriétés par les formules développées en chimie organique avaient atteint leur maturité, et leur adoption, au moins par les organiciens, était devenue à peu près générale. Tout était prêt pour le couronnement de cette œuvre en 1874, par la stéréochimie de Le Bel et Van t'Hoff.

*
*
*

C'est à ce point de l'histoire que j'éprouve, en tant que français, une profonde tristesse. Notre pays qui avait,

depuis Lavoisier, donné l'exemple de l'audace et de la clairvoyance dans les doctrines de la chimie, subit cette fois dans l'adoption des idées nouvelles une dissociation profondément déplorable entre, d'une part, les chimistes qui s'incorporent pleinement au mouvement, comme Würtz et Friedel, et quelques autres, dont nous devons pourtant admirer la remarquable production scientifique, mais qui refusent de façon catégorique de s'intéresser à la théorie atomique et aux structures moléculaires. Ce sont en majeure partie des chimistes minéralistes, comme Sainte-Claire Deville, mais on y trouve aussi le plus célèbre des organiciens de l'époque, Marcellin Berthelot.

Quand on parcourt le Bulletin, et surtout les Annales, on voit se perpétuer pendant une vingtaine d'années les formules exprimées en équivalents, totalement abandonnées dans les autres pays depuis 1870 environ. Dans les Comptes rendus de 1877, une série de 17 communications exprime la polémique entre Würtz et les partisans des équivalents. Quand on se place en 1880, il faut déjà faire un effort pour comprendre l'abondance des notations périmées : HO ou H_2O_2 pour l'eau, C_2H_4 pour le méthane, C_4H_2 pour l'acétylène, PO_5 pour les phosphates, ce qui implique $\text{C} = 6$ et $\text{O} = 8$. On est encore plus étonné de voir écrire $\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ pour les terpènes (Berthelot) ou $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_8$ pour l'acide bromocitraconique, ce qui interdit toute formule développée.

Mais on est franchement ahuri quand on voit ce système se perpétuer encore dix ans plus tard. Or, dans le Bulletin de 1890, comme dans les Annales et les Comptes rendus, on observe couramment la survivance de HO pour l'eau. On trouve par exemple AzO_3 , KO pour un nitrite (46) ou IO_5 , LiO, HO pour l'iodate de lithium (47), $\text{C}_6\text{H}_7\text{AzO}_4$ pour l'alanine (48), $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Az}$ pour l'aniline (49) et $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}$ pour le glucose (50). Une étrange réticence se manifeste chez Moissan (51), qui publie en 1890 un mémoire de 15 pages sur le fluorure d'éthyle, dans lequel n'apparaît strictement aucune formule. C'est le Bulletin qui amorce l'évolution en 1891. Un travail de Ditte, paru aux Comptes rendus (52), avec Hg_2I pour l'iodure mercureux, est résumé au Bulletin avec HgI (53). Le virage définitif se produit dans les Annales de la même année. Après avoir encore écrit l'acétamide $\text{C}_4\text{H}_5\text{AzO}_2$ (54), en équivalents, Berthelot passe, dans le volume suivant de la même année, à C_2H_2 pour l'acétylène, Az_2O_5 pour les nitrates, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ pour le dichlorobenzène, $\text{C}_4\text{H}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2)_2$ pour l'acide malique (55). Dans les Comptes rendus, la dernière note de Berthelot en équivalents est du 20 avril 1891 (56) la première en notation atomique du 19 mai (57). Berthelot est immédiatement suivi (doit-on dire « obéi » ?) par ses contemporains plus jeunes. Péchard par exemple, qui avait écrit PO_5 et NaO, HO en 1891 (58), se convertit à H_2O en 1892 (59).

Troost, dans son Précis de Chimie passe à la notation atomique dans la 26^e édition, en 1894.

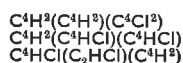
Il reste peu de retardataires. Moissan utilise encore HO et Si^2Cl^4 en fin 1891 (60), dans un important mémoire de 59 pages, où il décrit et discute de nombreuses réactions. Les formules des composés cités y sont extrêmement rares. On est vraiment étonné de constater le grand soin qu'il a manifestement pris pour en éviter l'usage.

Les derniers auteurs à utiliser dans les Annales de Chimie et de Physique les formules périmées semblent être Lescœur (61) et de Forcrand (62). Ce dernier, tout au long d'un grand mémoire, écrit des formules en équivalents comme $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^8$ pour l'érythrite. Pourtant il présente incidemment, et sans aucune explication, les formules développées correctes pour le glycol et pour l'érythrite (62, p. 222).

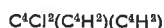
Il reste à accomplir la deuxième étape, l'ouverture vers les formules développées. Mais ici, la déception est complète. Berthelot maintient manifestement sa méfiance devant les structures en disant (63). « Les formules dites atomiques actuelles, fondées sur des représentations purement statiques, sont impuissantes à exprimer une semblable constitution, facile cependant à concevoir *a priori*, et qui pourrait répondre à un certain état de mobilité relative des atomes ou des molécules élémentaires, ces molécules n'étant pas assujetties à des liaisons constantes, comme dans les types à constitution définie ». Du point de vue des formules structurales, le problème crucial est celui des isomères. C'est là que Berthelot semble nourrir d'étranges illusions. L'exemple le plus frappant est celui du système benzénique. Berthelot lui refuse obstinément la formule cyclique de Kekulé, qu'il qualifie « d'hypothèse singulière » (64, p. 231). Il ajoute page 232 : « le fait de la constitution spéciale de la benzine, ainsi que la nature et le nombre de ses dérivés isomères, peuvent être expliqués d'une façon beaucoup plus claire (que par Kekulé) en s'appuyant sur la synthèse de la benzine » :



Il est étrange que Berthelot qui, dans ses mémoires aux Annales, n'utilise jamais la notation atomique avant 1891, et qui combat âprement la théorie atomique dans le livre premier de l'ouvrage cité (64, p. 167), se mette à employer cette notation de façon exclusive tout au long du livre second (64, pp. 215 à 264). Il le fait en utilisant les symboles chimiques barrés, dont les organiciens avaient déjà cessé de se servir à cette époque. Voici comment Berthelot comprend l'isomérisie des dichlorobenzènes. On connaît les isomères *ortho*, *mé*, *para*. Il imagine une interprétation basée sur la différence entre les trois fragments acétylène, lesquels subsistent dans le benzène après la synthèse. Cette différence est symbolisée par la présence ou l'absence de parenthèses. Voici les formules des trois isomères (en notation d'équivalents), telles qu'on les trouve en 1881 (65).



Berthelot oublie d'ailleurs le 4^e isomère qui découlerait de sa façon de voir :



Ce n'est qu'en 1901 (66) qu'il constate que sa formule du benzène permet en réalité de prévoir, suivant les hypothèses accessoires, deux, quatre ou six isomères pour les dérivés disubstitués. Ce développement est fait à propos de deux toluidines. Berthelot trouve naturelle l'existence de *deux* isomères, sans pourtant envisager le troisième, évident pour tout chimiste, et qui d'ailleurs est connu depuis longtemps. Le même point de vue étrange s'exprime en série aliphatique, à propos des alcools butylique et isobutylique (67). « Le premier est fourni par l'addition successive de quatre molécules forméniques, ajoutées une à une, tandis que le second dérive de deux molécules éthyliques, c'est-à-dire que les quatre molécules forméniques ont été assemblées d'abord deux à deux avant d'être réunies dans un même composé ».

Quand on cherche à interpréter un conservatisme aussi obstiné, il faut se placer dans l'atmosphère du positivisme d'Auguste Comte. Berthelot veut, en effet, refuser toute théorie abstraite et désire ne faire appel qu'à une représentation directe des faits expérimentaux. Parmi ceux-ci, il donne une très nette priorité aux réactions de formation des produits décrits et non à la

représentation de leurs propriétés chimiques, comme on le constate de façon frappante pour le benzène. Le point de vue positiviste est exprimé de façon tout à fait catégorique par Saint-Claire Deville (68) : « dans les sciences physiques, toute hypothèse doit être rigoureusement exclue : elle a toujours été inutile, elle a souvent été nuisible ».

En 1881, Berthelot (69) consent à ne plus ignorer totalement les formules atomiques. Il les signale, tout en précisant qu'il préfère conserver la notation des équivalents. « Elle nous paraît la plus rigoureuse ». Il ajoute : « Ce système ingénieux (des types) offre pourtant l'inconvénient de mettre perpétuellement sous les yeux des êtres fictifs. Il en est venu à une complication et à un arbitraire tels qu'il est difficile de remonter aux corps réels. » Ainsi Berthelot conserve dans tous les développements de cet ouvrage les formules en équivalents, comme $\text{C}^4\text{H}^4(\text{H}^2\text{O}^2)$ pour l'alcool éthylique et $\text{C}^4\text{H}^4(\text{O}^2)$ pour l'acide acétique. Il écrit l'acétylène C^2H ou $-\text{CH}$, « formule que l'on double en général, C^4H^2 ».

Pourtant, à chaque tête de paragraphe, et là seulement, il ajoute la formule atomique, comme par exemple CH^3 , CHO pour l'acétaldéhyde (réf. 69, tome II, p. 5). Après 1892, avec l'adoption vraiment tardive des formules atomiques, on s'attendrait à la suite logique, l'utilisation des formules développées. Il n'en est rien. C'est là que se situe une abstention tout à fait invraisemblable. Berthelot ne fera jamais ce deuxième pas. En 1898, dans la 4^e édition du Traité, rien n'est changé. Le benzène s'écrit toujours $\text{C}^2\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^2)(\text{C}^2\text{H}^2)$. Il en est de même dans son important ouvrage sur les carbures d'hydrogène (70) qui date de 1901. Il emploie bien la notation atomique, mais il ne consent absolument pas à illustrer par des formules développées le moindre problème d'isomères. Ainsi il parle du dibutyle $\text{C}^4\text{H}^8(\text{C}^4\text{H}^{10})$, « isomère de l'hydrure d'octyle ».

Jusqu'à sa mort, en 1907, Berthelot n'a *jamais* utilisé aucune formule de constitution dans le sens habituel du mot. La forme la plus aberrante de son incroyable conservatisme s'exprime par son livre sur la Synthèse Chimique. Il date de 1876, et pour cette époque, sa rédaction paraît à la rigueur acceptable. Mais qui oserait imaginer qu'après près de 30 ans de progrès vertigineux de la chimie organique, il ne songe pas à changer la moindre virgule dans sa neuvième édition, parue en 1903 ?

Comment doit-on interpréter des aberrations aussi inacceptables de la part d'un chimiste dont tout le monde admire la vaste œuvre scientifique, et dont personne n'oserait contester l'intelligence ?

Cet aspect de l'esprit de Berthelot, incroyablement négatif et assez mal connu en France, avait pourtant été relevé avec vigueur dès 1897 par Pierre Duhem, l'illustre physicochimiste bordelais (71) :

« Laisant à Würtz, son brillant émule, la gloire d'être, en France, l'apôtre de la chimie atomique, M. Berthelot, poussé par son mauvais génie, se déclara l'adversaire des doctrines et des notations nouvelles ; il employa sa grande autorité à les arrêter à la porte de nos Facultés, de nos Écoles, de nos Lycées ; il s'isola dans une chimie organique à lui, fermée à l'action fécondante des découvertes des autres écoles, condamnée à une farouche stérilité. »

Bibliographie

- (1) Couper, *Ann. Chim.*, 1858 (3), 53, 469.
- (2) Kekulé, *Ann. Chem.*, 1858, 106, 129 ; *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 20.
- (3) Lespieau, *La molécule chimique*, 2^e éd. Alcan, 1926, p. 49.

- (4) Würtz, *Ann. Chim.*, 1856 (3), 46, 222.
(5) Kekulé, *Ann. Chem.*, 1857, 101, 200; *Ann. Chim.*, 1857 (3), 50, 489.
(6) Dumas, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 7.
(7) Carius, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 12.
(8) Williamson, *Bull. Soc. Chim.*, 1864, 2, 256.
(9) Kekulé, *Lehrbuch der organischen chemie*, 1859.
(10) Kekulé, *Ann. Chem.*, 1866, 137, 256.
(11) Beilstein, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 377.
(12) Fittig, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 380.
(13) Würtz, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 222; *C.R. Acad. Sci.*, 1859, 48, 101.
(14) Würtz, *Rep. Chimie pure*, 1859, 1, 423 et 594.
(15) Würtz, *C.R.*, 1866, 62, 944.
(16) Würtz, *C.R.*, 1866, 63, 1121; *Bull. Soc. Chim.*, 1867, 7, 146.
(17) Baubigny, *Bull. Soc. Chim.*, 1868, 10, 210.
(18a) Schürzenberger, *Bull. Soc. Chim.*, 1868, 10, 192.
(18b) Tollens et Weber, *Bull. Soc. Chim.*, 1868, 10, 85.
(19) Rosengarten et Strecker, *Ann. Chem.*, 1871, 157, 1.
(20) Hoehn et Reichardt, *Ann. Chem.*, 1871, 157, 103.
(21) Würtz, *Ann. Chim.*, 1860, 59, 161.
(22) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1860, 58, 447.
(23) Wislicenus, *Ann. Chem.*, 1864, 129, 193.
(24) Markownikoff, *Ann. Chem.*, 1870, 153, 234.
(25) Couper, *C.R. Acad. Sci.*, 1858, 46, 1157.
(26) Boutlerow, *Bull. Soc. Chim.*, 1865, 5, 28.
(27) Baeyer et Knop, *Ann. Chem.*, 1866, 140, 7.
(28) Baeyer, *Ann. Chem.*, 1866, 140, 303.
(29) Friedel et Ladenburg, *C.R. Acad. Sci.*, 1866, 63, 1083.
(30) Silva, *Bull. Soc. Chim.*, 1869, 12, 114.
(31) Erlenmeyer, *Ann. Chem.*, 1866, 139, 222.
(32) Carius, *Ann. Chem.*, 1865, 136, 323.
(33) Carius, *Bull. Soc. Chim.*, 1866, 6, 64 (note).
(34) Lieben, *Ber.*, 1871, 4, 413.
(35) Carsthausen, *Ann. Chim.*, 1871 (4), 22, 383; *J. pr. Ch.* (2), 3, 68.
(36) Glaser, *Ann. Chem.*, 1870, 154, 139.
(37) Würtz, *Ann. Chim.*, 1872, 27, 372.
(38) Liebig, *Ann. Chem.*, 1870, 153, 35.
(39) Johannsen, *Ann. Chem.*, 1870, 155, 206.
(40) Gal et Gay-Lussac, *Ann. Chem.*, 1870, 155, 248.
(41) Maignac, *Ann. Chem.*, 1870, 155, 192.
(42) Berthelot, *Ann. Chem.*, 1870, 155, 132.
(43) Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1869, 21, 560.
(44) Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1869, 69, 542.
(45) Bourgoïn, *Ann. Chim.*, 1880, 19, 283.
(46) Leidié, *Bull. Soc. Chim.*, 1890, 4, 809.
(47) Ditte, *Ann. Chim.*, 1890, 20, 145; *C.R. Acad. Sci.*, 1890, 110, 1330.
(48) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1891, 22, 5.
(49) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1890, 21, 355.
(50) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1890, 19, 502.
(51) Moissan, *Ann. Chim.*, 1890, 19, 266.
(52) Ditte, *C.R. Acad. Sci.*, 1890, 110, 1330.
(53) Ditte, *Bull. Soc. Chim.*, 1891, 5, 72.
(54) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1891, 22, 18.
(55) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1891, 23, 507.
(56) Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1891, 112, 829.
(57) Berthelot, *C.R. Acad. Sci.*, 1891, 112, 1102.
(58) Péchard, *Ann. Chim.*, 1891, 22, 187.
(59) Péchard, *C.R. Acad. Sci.*, 1892, 114, 1358.
(60) Moissan, *Ann. Chim.*, 1891, 24, 224.
(61) Lescœur, *Ann. Chim.*, 1892, 25, 423.
(62) De Forcrand, *Ann. Chim.*, 1892, 26, 204.
(63) Berthelot, *Ann. Chim.*, 1891, 23, 563.
(64) Berthelot, *La synthèse chimique*, 1^{er} édit. 1876 (Baillière); 9^e éd. 1903 (Alcan).
(65) Berthelot et Jungfleisch, *Traité élémentaire de chimie organique*, 2^e éd., 1881, I, 136.
(66) Berthelot, *Les carbures d'hydrogène*, Gauthier-Villars, 1901, III, 188.
(67) Berthelot, *La synthèse chimique*, p. 176.
(68) Sainte-Claire Deville, *C.R. Acad. Sci.*, 1870, 70, 1105.
(69) Berthelot et Jungfleisch, *Traité élémentaire de chimie organique*, 1881.
(70) Berthelot, *Les carbures d'hydrogène*, 1901, III, 120.
(71) Duhem, *Revue des questions scientifiques* (Louvain), 1897 (2), 12, 390.

Conférences du Groupe des laboratoires de Thiais

Elles auront lieu le lundi, à 10 heures, dans l'Auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.

7 janvier 1974 :
M. A. Chapiro :
Réactions de polymérisation influencées par l'association des monomères.

21 janvier et 4 février 1974 :
M. J. E. Dubois :
Le système DARC et ses applications.

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

Les conférences auront lieu, à 11 heures, dans l'amphithéâtre de l'I.C.S.N.

Vendredi 11 janvier 1974,
M. H. Kwart (Univ. of Delaware, Department of Chemistry, Newark, Delaware 19711, U.S.A.) :
Thia-allylic and Sila-allylic Rearrangements.

Lundi 4 février 1974,
M. O. Lüderitz (Max-Planck Institut für Immunbiologie 78 Freiburg-Zähringen, Allemagne Fédérale) :
Chemistry and biological activities of lipid A.

Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les séances ont lieu dans la Salle des conférences du Laboratoire de chimie (rez-de-chaussée), 24, rue Lhomond, Paris-5^e.

Mardi 15 janvier 1974 à 17 heures,
M. Jean-Louis Pierre :
Études stéréochimiques en série aziridine.

Mardi 22 janvier 1974 à 17 heures,
Mlle Andrée Marquet :
La stéréochimie des substitutions électrophiles en α de sulfoxydes et le problème de l'anion α -sulfinyle. Résultats récents.

Mardi 29 janvier 1974 à 17 heures,
M. Jean-Marie Surzur :
Hétérocyclisations radicalaires.

Mardi 12 février 1974 à 17 heures :
M. Charles Descoins :
Aspects physiologiques et moléculaires de la communication chimique chez les insectes.

Réunions du G.A.M.S.

Réunion commune aux Commissions de spectrométries de masse, moléculaire et E.S.C.A.

Cette réunion, organisée sur le thème : *Étude des structures organiques*, se tiendra le jeudi 17 janvier 1974 dans la Salle des conférences du L.N.E., 1, rue G.-Boissier, Paris (15^e). Le programme est le suivant :

9 h 30, (1) Mme S. Combrisson (E.S.P.C.I., Paris) :
La R.M.N. ^{13}C comme technique d'identification de structure de molécules organiques.

10 h 30, (2) Mme N. Platzer, P. Demerseman et J. J. Basselier (Université Paris VI) :
La R.M.N. ^{13}C de benzofurannes méthylés.

11 heures, (3) Mlle A. M. Sepulcre (Institut des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette) :
Utilisation de la R.M.N. ^{13}C dans le domaine des sucres et des antibiotiques.

11 h 30, (4) Mlle O. Convert (Université Paris VI) : *Utilisation de la polarisation nucléaire induite chimiquement comme technique d'identification de réactions radicalaires.*

14 heures, (5) G. Mavel (I.R.C.H.A.) : *Applications de l'E.S.C.A. à la chimie organique. Ses possibilités.*

14 h 50, (6) B. Maume (Université de Dijon, Département de biochimie, Laboratoire d'application en chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse) : *Utilisation de la fragmentographie de masse pour la mesure des rapports isotopiques dans les molécules organiques.*

15 h 20, (7) J. Dagaud, M. Ricard et P. Dizabo (Université Paris VI) : *Fragmentation de dérivés substitués polycycliques du benzodioxanne-1,4. Perte de groupement benzoyle.*

15 h 50, (8) H. Audier, M. Fetizon et J. C. Tabet (Université Paris VI) : *Exemples d'agrandissement de cycle sous impact électronique.*

16 h 30, Table ronde animée par M. J. J. Basselier.

Réunion du Groupe régional G.A.M.S.-Sud-Ouest

La prochaine réunion du groupe régional G.A.M.S.-Sud-Ouest aura lieu le jeudi 24 janvier 1974 dans un amphithéâtre de l'Institut Universitaire de Technologie, rue de Roux, 17000 La Rochelle. Le programme est le suivant :

9 h 30, *Chromatographie en phase gazeuse* : exposé général, communications et discussions.

14 h 30, *Absorption atomique* : exposé général, communications et discussions.

Les chercheurs désireux de présenter des communications sur ces thèmes sont priés de s'adresser, avant le 31 décembre 1973 : soit à M. Chessé, I.U.T., B.P. n° 536, 17000 La Rochelle ; soit à M. J. Tranchant, S.N.P.E., 33160 Saint-Médard-en-Jalles. Il est particulièrement souhaité des communications sur *l'analyse des produits alimentaires par chromatographie en phase gazeuse.*

Réunion sur les essais thérapeutiques et l'intérêt des méthodes statistiques

La Société Droit et Pharmacie, 19, rue Louis-le-Grand, 75002 Paris, organise les 28 et 29 janvier 1974,

une réunion sur ce thème, à l'hôtel P.L.M. Saint-Jacques (Salon Agathe), 17, boulevard Saint-Jacques, Paris 14^e.

Pour tous renseignements s'adresser à la Société. Tél. : 073.42.86, 742.84.30, 742.88.34.

Colloque sur l'automatisation des techniques et des méthodes de mesures

(10^{èmes} Journées d'électronique)

Les thèmes de ce colloque, qui se tiendra à Toulouse, du lundi 4 au vendredi 8 mars, sont les suivants : Mesures et contrôle du domaine de l'environnement et de la lutte contre les nuisances.

Analyse chimique et contrôle industriels.

Contrôle, météorologie, aéronautique et espace.

Problèmes biologiques et paracliniques.

Ce Colloque a pour but essentiel de rassembler autour de quatre thèmes spécifiques, les spécialistes (chercheurs, médecins, vétérinaires, pharmaciens, constructeurs et utilisateurs) des méthodes modernes de mesure et de leurs appareillages associés.

Le Colloque comportera des exposés introductifs et des communications brèves, ainsi que des exposés de synthèse ; des tables rondes organisées dans le cadre de chaque thème auront pour rôle de faciliter les contacts et les échanges fructueux entre les différents points de vue.

Les communications prévues pour ce Colloque doivent mettre en évidence l'apport de l'automatisme dans l'analyse et le contrôle des grandeurs physiques ou chimiques intervenant dans les domaines suivants : lutte contre les nuisances, analyse et contrôle industriels, météorologie, aéronautique et espace, analyse biologique et exploration fonctionnelle. La liste des communications et des exposés généraux sera établie par un Comité scientifique présidé par M. C. Chalin, Recteur de l'Académie de Toulouse.

Les personnes intéressées par une participation à ce Colloque sont priées de s'adresser au : Secrétariat général des Journées d'Électronique, 9, avenue du Colonel-Roche, 31029 Toulouse Cédex.

Stages de perfectionnement du Centre Montpellierain d'Actualisation en Chimie Organique

Le C.E.M.A.C.O. (Centre Montpellierain d'Actualisation en Chimie Organique) organise, pendant l'année 1974, dans les locaux de

l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, les stages de perfectionnement suivants à l'intention des ingénieurs des industries chimiques.

Stage n° 1 : 22-26 avril 1974.

Possibilités d'utilisations des méthodes de la catalyse dans la recherche en chimie organique.

Responsable scientifique :

L. de Mourgues (Institut de Recherche sur la catalyse).

Stage n° 2 : 1-5 juillet 1974.

Mise en œuvre des méthodes spectrographiques R.M.N., I.R., U.V. et de masse en chimie organique.

Responsable scientifique :

H. Christol (École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier).

Stage n° 3 : 9-13 septembre 1974.

Stéréochimie.

Responsable scientifique :

H. Christol (École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier).

Stage n° 4 : 23-27 septembre 1974.

Chimie thérapeutique.

Responsable scientifique : R. Royer (Fondation Curie).

Stage n° 5 : 4-8 novembre 1974.

Les polymères liquides moyens d'accès à des polymères nouveaux.

Responsables scientifiques :

F. Schue (Université des Sciences et Techniques du Languedoc) et Y. Pietrasanta (École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier).

Pour tous ces stages les frais engagés par les Sociétés qui envoient des stagiaires sont imputables sur les 0,8 % de la masse salariale qu'elles doivent consacrer à la formation permanente.

Pour tous renseignements complémentaires, concernant en particulier, le programme détaillé de chaque stage et les demandes d'inscription s'adresser à : Secrétariat du C.E.M.A.C.O., E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cédex. Téléphone : (67) 63.52.73.

Journées de l'internat en pharmacie de Nancy

Les 9^{èmes} Journées auront lieu les 27, 28 et 29 avril 1974 au Palais des congrès de Vittel et seront placées sous le patronage de la Société Française de Biologie Clinique. Le thème de ces Journées est le suivant :

Anions et cations en biologie clinique. Pour tous renseignements s'adresser aux Journées de l'internat, B.P. 403, 54001 Nancy Cédex.

Stage sur l'utilisation des isotopes stables en chimie, géochimie et biochimie, la synthèse de molécules marquées, le dosage et la localisation des isotopes

Ce stage, organisé dans le cadre du Service d'enseignement des techniques avancées (S.E.T.A.R.) du C.N.R.S. et placé sous la direction de MM. P. Dizabo, J. Metzger et E. Roth se tiendra du 6 au 11 mai 1974 dans l'auditorium du Groupe de laboratoires du C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais. Tél. : 726.08.40, poste 219.

Il s'adresse principalement à des chercheurs de niveau « docteur de 3^e cycle » au minimum ayant une formation en chimie organique ou en biochimie avec des connaissances en infrarouge, R.M.N. et spectrographie de masse.

Le droit d'inscription est de 500 F (gratuit pour les ressortissants du C.N.R.S., de l'enseignement supérieur et les étudiants). Ces droits sont déductibles, pour les entreprises, de leur contribution à la formation professionnelle.

La clôture des inscriptions est fixée au 15 mars 1974.

S'inscrire au S.E.T.A.R. du C.N.R.S., 27, rue Paul-Bert, 94200 Ivry. Tél.: 672.71.38 (poste 234).

Premier congrès international sur le mercure

Organisé par l'Université de Barcelone (Institut Emilio Jimeno) ce congrès aura lieu du 6 au 10 mai 1974 au Palais des Congrès de Barcelone. Les thèmes suivants seront traités :

géologie et prospection, industrie minière, préparation des minéraux et métallurgie extractive, systèmes de récupération du mercure, purification du mercure et ses propriétés chimiques, analyses, toxicité, effets biologiques et contamination, applications.

Pour tous renseignements : Secrétariat du Premier Congrès International du Mercure, Facultad de Ciencias (Pedralbes), Barcelona 14.

Premier congrès mondial de la filtration

Le Premier Congrès mondial de la filtration, placé sous le patronage de la Fédération Européenne de Génie Chimique et de l'American Institute of Chemical Engineers, organisé par la Société de Chimie Industrielle, l'Association Nationale de la Recherche Technique, la Société Française de Filtration, le Groupe Filtration de la Fédération Européenne du Génie Chimique, avec

le concours de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, se tiendra à la Maison de la Chimie du 14 au 17 mai 1974 et sera l'occasion d'une exposition spécialisée sur le matériel et les moyens de filtration.

Pour tous renseignements et inscriptions concernant le Congrès, s'adresser à M. Barbe, Secrétaire du Congrès, Société de Chimie Industrielle, 80, avenue du 18-Juin-1940, 92500 Rueil-Malmaison Tél. : 967.06.08.

Pour tous renseignements concernant l'exposition spécialisée, s'adresser à M. Roger. Tél. 657.13.13, poste 22.24.

Stages de formation du Centre de Recherches Textiles de Mulhouse

De mai à novembre 1974, le Centre organise les stages suivants :

N° 26 : Microscopie générale.

N° 27 : Techniques d'encollage.

N° 28 : Encollage textile.

N° 29 : Étude des mécanismes de la fatigue des matériaux textiles au cours des différents stades de fabrication.

N° 30 : Propriétés de surface des fibres textiles.

N° 31 : Chimie des traitements textiles.

N° 32 : Microscopie textile et identification des fibres.

N° 33 : Problèmes d'actualité dans l'industrie textile.

Pour tous renseignements s'adresser au Centre de Recherches textiles de Mulhouse, 185, rue de l'Illberg, 68093 Mulhouse Cédex.

Réunions E.U.C.H.E.M.

I. Une réunion E.U.C.H.E.M. intitulée : *Anions et cations dans les milieux acides et super-acides* se tiendra à Montpellier, La Grande-Motte, du 25 au 28 mai inclus.

Pour tous renseignements s'adresser à : M. A. Potier, Laboratoire des acides minéraux, U.S.T.L., 34000 Montpellier.

II. Le 4^e Symposium sur la dynamique moléculaire des complexes en solution se tiendra, sous le patronage de l'E.U.C.H.E.M., dans les locaux de l'Université de Liège, au Sart-Tilman, du 2 au 6 septembre 1974.

Les grands thèmes en seront :

1. Ordre local par proximité avec un interface.

2. Relaxation vibrationnelle.

3. Liaisons hydrogène.

4. Modes dynamiques collectifs.

5. Champs de force non locaux.

Pour des renseignements complémentaires, s'adresser à :

M. Pierre Laszlo, Institut de Chimie, Université de Liège au Sart-Tilman, par 4000 Liège 1, Belgique.

4^e Symposium sur les progrès en chimie analytique des polluants

Le 4^e symposium annuel sur les progrès récents en chimie analytique des polluants se tiendra à Bâle du 17 au 19 juin 1974.

Pour tous renseignements s'adresser à : Congress Secretariat, Fourth Annual Symposium on Recent advances in the Analytical Chemistry of Pollutants, Elsässerstrasse 95, P.O. Box 23, CH-4013 Bâle (Suisse).

2^e Symposium international de spectrométrie de masse en biochimie et en médecine

Ce symposium se tiendra à Milan les 24, 25 et 26 juin 1974. Les thèmes retenus sont les suivants :

chromatographie gazeuse/ spectrométrie de masse, fragmentographie de masse, mesures des isotopes stables, champ d'ionisation, champ de désorption, ionisation chimique, etc..., dans le domaine des applications en biochimie, médecine, toxicologie, etc. Pour tous renseignements : Secrétariat : c/o Istituto di Ricerche Farmacologiche « Mario Negri », Via Eritrea, 62, 20157 Milan (Italie). Tél. : 35.54.546.

Écoles d'été de l'O.T.A.N.

1. Une école d'été se tiendra du 1^{er} au 14 septembre 1974 dans les Facultés Universitaires de Namur (Belgique) sur le thème suivant : *Structure électronique des polymères et des cristaux moléculaires.*

Les frais de participation sont de 10 500 francs belges et la date limite d'inscription fixée au 1^{er} mai 1974. Pour tous renseignements s'adresser à : M. J. M. André, Facultés Universitaires de Namur, 61, rue de Bruxelles, 5000 Namur (Belgium).

2. Une autre école d'été se tiendra en Angleterre, à Oxford (St John's College), du 8 au 18 septembre 1974, sur le thème suivant :

États électroniques de molécules inorganiques : nouvelles techniques expérimentales.

Les cours traiteront des propriétés de symétrie, de la théorie des orbitales moléculaires et des applications de techniques expérimentales nouvelles à la détermination des énergies et à l'attribution des états excités dans le domaine 0,1-1 000 eV.

On couvrira les domaines expérimentaux suivants : spectroscopie photoélectronique U.V., U.V. lointain et X, spectroscopie

polarisée visible et ultraviolette de cristaux à basse température, dichroïsme circulaire magnétique, diffraction de neutrons. On se propose également de compléter les cours par des discussions de données expérimentales et des démonstrations d'appareils.

Pour tous renseignements, s'adresser à : Dr. Peter Day, St. John's College, Oxford, OX 1, 3 JP, G.B.

Relation entre processus catalytiques hétérogènes et homogènes

Un colloque international est organisé sur ce thème, du 23 au 25 octobre 1974, à Bruxelles, à l'occasion du 25^e anniversaire du C.E.R.I.A. et sous l'égide de la Province du Brabant.

Le Colloque aura pour thème les parentés entre processus catalytiques homogènes et hétérogènes et les similitudes entre espèces actives et étapes élémentaires dans les deux types de catalyse.

Afin de faire ressortir ces similitudes ou des différences essentielles, une part approximativement égale sera faite aux contributions à ce thème général s'appuyant sur des résultats

ayant comme point de départ, respectivement, la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Deux types de sujets seront donc discutés : Interprétation de phénomènes de catalyse hétérogène grâce aux notions de base de la catalyse homogène : effets de modificateurs ou d'adjuvants de sélectivité, effets particuliers de support.

Hétérogénéisation de la catalyse homogène : catalyse en phase liquide supportée, ancrage de catalyseurs organométalliques, etc. Le thème commun aux deux parties doit être la recherche de l'image de la coordination du métal.

Pour tous renseignements s'adresser à : G. Jannes, C.E.R.I.A., avenue Émile-Gryson, 1, 1070 Bruxelles. (Téléphone : 02/23.20.80 - ext. 353).

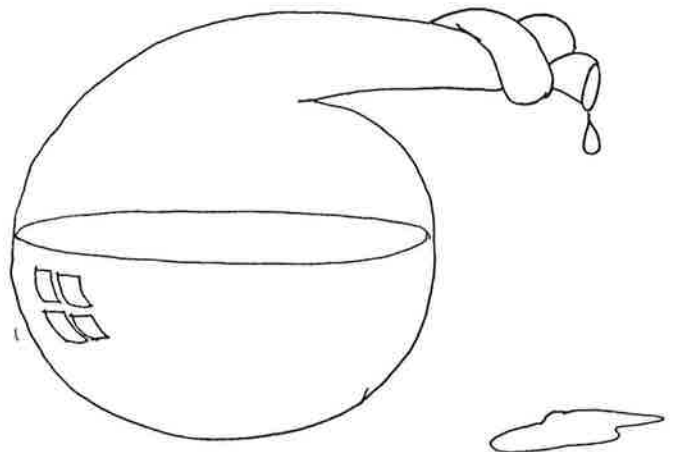
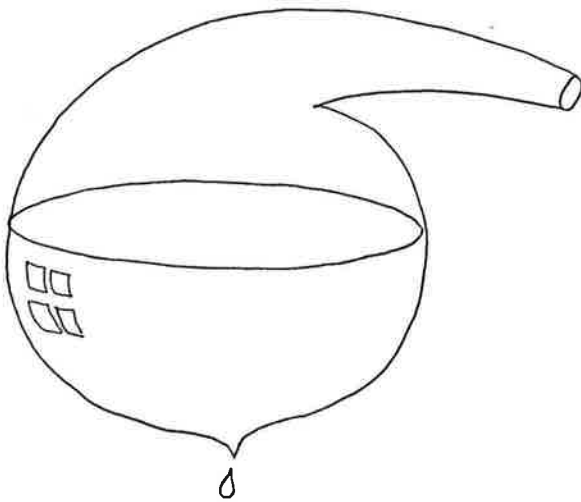
Activité des organismes de la soudure en 1972

Comme chaque année, à l'occasion de son Assemblée générale, un bilan des activités de l'Institut de Soudure, pour 1972, a été présenté par son Président M. le Professeur P. Bastien, Membre de l'Institut.

Après un rappel des missions auxquelles se consacre l'Institut de

Soudure, soit directement, soit par l'intermédiaire de certains services ayant reçu une dénomination particulière : École Supérieure de Soudure Autogène, École Professionnelle de Soudure, Comité de Normalisation de la Soudure, soit encore en collaborant avec certaines institutions nationales ou internationales : Institut International de la Soudure, Comité de Coordination des Recherches en Soudure, Comité français des essais non destructifs, Société des Ingénieurs Soudeurs, Commission Permanente Internationale de l'Acétylène et de la Soudure Autogène, des précisions sont données sur les points essentiels de son activité dans les différents domaines où elle s'est exercée : enseignement et formation professionnelle continue, études et recherches, assistance technique (contrôles de qualité, essais et conseils), normalisation, conférences, publications et documentation, enfin liaisons internationales.

Le texte complet de ce rapport peut être obtenu sur simple demande adressée à : l'Institut de Soudure, 32, boulevard de la Chapelle, 75880 Paris Cédex 18. (Tél. : 607.36.32 + 202.50.60).



Informations S.C.F.

55 Élections

Résultats des élections du 14 décembre 1973

55 Réunions

55 Séminaires de la S.C.F. : jeudi 17 janvier et
jeudi 7 février 1974

55 Division de chimie analytique :
Réunion de la Commission de chromatographie du
G.A.M.S. du mercredi 16 janvier 1974

55 Réunion commune des Divisions de chimie
analytique et de chimie organique, du
vendredi 18 janvier 1974, à Paris

58 Communiqués

58 Assemblée annuelle 1974 : présentation et envoi des
résumés des communications

58 Prix de la S.C.F. 1974

59 Division de chimie analytique : Journée sur les
électrodes spécifiques, rectificatif

60 Division de chimie organique

60 Division de chimie physique et minérale

60 Compte rendu des séances des Sections régionales

66 Demandes et offres diverses

67 Sommaires des fascicules du mois de décembre 1973
du Bulletin de la S.C.F.

Élections

Élections du 14 décembre 1973

Le scrutin du 14 décembre 1973 a donné les résultats suivants :

Nombre de votants	2 052
Bulletins blancs ou nuls	20
Suffrages exprimés	2 032
Majorité absolue	1 017

Élection de deux Vice-Présidents (1974-1976) :

MM. J. Aubry	2 002	voix, élu
R.-M. Jacob	1 995	— —
Divers	18	

Élection de cinq Membres du Conseil résidents (1974-1976) :

MM. J. Cantacuzène	1 969	voix, élu
F. Coussemant	1 995	— —
R. Gauguin	2 005	— —
P. Souchay	2 002	— —
H. Wahl	1 985	— —
Divers	58	

Élection d'un Membre du Conseil résident (1974-1975) remplaçant M. R.-M. Jacob, élu Vice-Président :

M. P. Cadiot	2 003	voix, élu
Divers	3	

Élection de cinq Membres du Conseil non résidents (1974-1976) :

MM. J. Bardolle	2 005	voix, élu
J. Bonastre	2 004	— —
J. E. Germain	2 009	— —
E. Maréchal	2 002	— —
P. Teisseire	2 005	— —
Divers	32	

Élection d'un Membre du Conseil non résident (1974) remplaçant M. J. Aubry, élu Vice-Président :

M. H. Bouas-Laurent	2 006	voix, élu
Divers	3	

Réunions

Séminaires de la Société Chimique de France

Les prochains séminaires de la Société Chimique de France, organisés par la Division de chimie organique, auront lieu à 14 h 30, à l'E.N.S.C.P. (amphithéâtre A), 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e).

Séminaire du jeudi 17 janvier 1974

M. G. Swierczewski (Institut de Chimie des Substances Naturelles) :
Nouvelles réactions de réactifs de Grignard catalysées par certains complexes du nickel.

M. R. Dabard (Université de Rennes) :
La chimie des métallocènes.

Séminaire du jeudi 7 février 1974

M. R. Corriu (Université de Montpellier) :
Intervention du processus de pseudo-rotation dans les composés organiques du silicium.

M. R. Burgada (Université Paris VI) :
Isomérisation permutationnelle dans les composés du phosphore.

Un résumé des conférences sera distribué aux auditeurs en début de séance.

Division de chimie analytique

Réunion de la Commission de chromatographie du G.A.M.S.

La commission se réunira le mercredi 16 janvier 1974, à 14 h 30, dans la Salle des conférences du L.N.E., 1, rue Gaston-Boissier, Paris (15^e).
Le programme est le suivant :

B. Plazonnet (Merck, Sharp et Dohme-Chibret, Clermont-Ferrand) :
Utilisation du détecteur thermoionique.

F. Barbier, B. F. Maume, G. Lavoue et P. Padiou (Faculté de Médecine et Faculté des Sciences de Dijon) :
Perspective de la chromatographie en phase gazeuse des acides aminés appliquée à l'étude des milieux biologiques. Couplage avec la fragmentométrie de masse.

B. F. Maume, P. Bournot, G. Maume, M. Prost et P. Padiou (Faculté de Médecine et Faculté des Sciences de Dijon) :

Analyse des stéroïdes dans les milieux biologiques par chromatographie en phase gazeuse couplée à la fragmentométrie de masse.

L. Dehennin, A. Reiffsteck et R. Scholler (Fondation de la Recherche en Hormonologie, Fresnes) :
Analyse quantitative des Δ -4,3-cétostéroïdes par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (fragmentographie de masse) et comparaison des résultats avec ceux de la radioimmunologie.

D'autres réunions du G.A.M.S. sont annoncées dans la rubrique « Communiqués et informations ».

Division de chimie analytique Division de chimie organique

Journée du vendredi 18 janvier 1974

La Division de chimie analytique et la Division de chimie organique, organisent une Journée sur les réactions acide-base et en particulier sur les milieux hyperbasiques. Cette journée se tiendra à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05, Amphithéâtre P. Langevin, Escalier N).

Le programme définitif est le suivant :

9 h 30, J. Mathieu :
Acides et bases « durs » et « mous ».

Milieux hyperbasiques

10 h 30, P. Caubère et G. Guillaumet :
Utilisation des bases complexes en synthèse : rôle de l'activant.

11 heures, M. Le Demez et Mme J. Courtot-Coupez :
Utilisation du diméthylsulfoxyde en milieu basique.

11 h 30, Mlle A. Caillet et Mme D. Bauer :
Discussion des performances d'hyperbases en solvant diméthoxy-1,2 éthane.

14 heures, G. Froyer, H. Sekiguchi, Mlle A. Caillet et Mme D. Bauer :
Acidité de certains composés du type amide cyclique et leur comportement dans la polymérisation d' α -aminoacides.

14 h 30, C. Chevrot et J. Perichon :
Détermination des propriétés basiques d'organo-métalliques en solution dans le tétrahydrofuranne.

15 heures, Mme H. Ginsburg, G. Meyer, Mlle B. Tchoubar et Mme P. Viout :
Accroissement de la fonction H_- dans l'eau par effet micellaire et dans le méthanol par effet de sel.

15 h 30, Mme E. Boulanger et J. Vedel :
Influence de la structure du solvant sur la force des acides faibles dans les mélanges N-méthylacétamide (N.M.A.), diméthylformamide (D.M.F.).

16 heures, Mmes J. Belloni et M. O. Delcourt, E. Saito et Mlle F. Tissier :
Obtention et étude de solutions stables d'électrons solvatés dans l'ammoniac liquide en milieu basique.

16 h 30, M. Herlem :
Résonance magnétique du sodium dans les solvants basiques.

17 heures, F. Terrier et R. Schaal :
Ionisation des polynitroanisols, des polynitrobenzènes dans les milieux mixtes méthanol-D.M.S.O., et eau-D.M.S.O. Influence de la teneur en D.M.S.O. sur le mécanisme des réactions.

Résumé de la conférence

Acides et bases durs et mous,
par Jean Mathieu.

La notion d'acides et de bases durs et mous (Hard and Soft Acids and Bases) proposée par Pearson est indépendante de leur force. La première est liée à la taille des atomes alors que la seconde dépend de la constante de dissociation.

La notion d'acides ou de bases mous a été étendue à des sites de molécules organiques.

Les réactions entre acides et bases durs d'une part et mous d'autre part sont favorisées par rapport aux réactions entre entités et classes différentes.

(Roussel-Uclaf, 102, route de Noisy, 93230 Romainville)

Résumés des communications

1. *Utilisation des bases complexes en synthèse; rôle de l'activant,*
par P. Caubère et G. Guillaumet.

La réactivité de NaNH_2 dans les solvants du type T.H.F. ou D.M.E. est modifiée par la présence d'activateurs du type RONA. Suivant la nature de ces derniers, les milieux obtenus peuvent être utilisés pour arracher un proton à certains carbures, pour réaliser des réactions d'élimination-addition en série aromatique ou cyclénique ou pour effectuer des éliminations *syn* en série ouverte ou cyclique. Pour ces dernières réactions, la

nature de l'activant est très importante. Les propriétés réductrices de NaH sont également exaltées par la présence de RONA.

(Laboratoire de chimie organique I, Université de Nancy I)

2. *Utilisation du méthylsulfoxyde en milieu basique,*
par M. Le Demez et Mme J. Courtot-Coupez.

Après un bref rappel des caractéristiques de l'échelle d'acidité dans le diméthylsulfoxyde, les conditions d'obtention de milieux très basiques dans ce solvant seront envisagées. Le rôle de l'eau résiduelle sera en particulier mis en évidence. La limitation de l'échelle d'acidité dans ces milieux est due à la formation à partir du solvant lui-même de l'anion méthylsulfinyle $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$, base la plus forte qui puisse exister dans le diméthylsulfoxyde. La préparation de cet anion est relativement aisée. Les conditions optimales d'emploi seront précisées (préparation et stabilité des solutions, importance du choix du cation associé, etc...). Des exemples d'utilisation de milieux basiques dans le diméthylsulfoxyde seront développés : dosages d'acides très faibles (potentiométrie, conductimétrie), études de cinétique de réaction, études de mécanismes (red-ox, etc...).

(Laboratoire de chimie analytique, Faculté des Sciences de Brest)

3. *Discussion des performances d'hyperbases en solvant diméthoxy-1,2 éthane,*
par Mlle A. Caillet et Mme D. Bauer.

L'obtention et les possibilités d'utilisation des milieux basiques en solvant aprotionique sont liés au choix d'une base suffisamment forte, stable et d'emploi aisé. Nous proposons et discutons les avantages et inconvénients que présentent dans le diméthoxy-1,2 éthane les quatre bases suivantes : l'hydroxyde de tétrabutylammonium, le butyllithium, le bis(méthoxy-2 éthoxy) alumino hydrure de sodium, et l'amidure de sodium. Dans ce dernier cas l'avantage de l'utilisation simultanée d'agents complexants du sodium, tels les cryptates, est souligné.

L'étude est faite par potentiométrie à l'aide de l'électrode à hydrogène.

(Laboratoire de chimie analytique, associé au C.N.R.S., E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05)

4. *Acidité de certains composés du type amide cyclique et leur comportement dans la polymérisation des N-carboxyanhydrides d' α -amino-acides,*
par G. Froyer **, H. Sekiguchi **, Mlle A. Caillet * et Mme D. Bauer *.

La polymérisation anionique du N-carboxyanhydride (NCA) de l'acide α -aminoisobutyrique est accélérée par addition de certains composés du type amide cyclique (par exemple : N-méthylhydantoïne et oxazolidone-2-, alors qu'elle demeure presque inchangée en présence de différents lactames.

Les propriétés acidobasiques de ces composés peuvent être déterminées potentiométriquement, grâce au caractère aprotionique du diméthoxy-1,2 éthane et au bon fonctionnement de l'électrode à hydrogène dans ce milieu.

Les résultats obtenus montrent que les lactames ont des niveaux d'acidité comparables ($30 < \text{pK}_A < 33$), tandis que le NCA de l'acide α -aminoisobutyrique, l'oxazolidone-2 et la N-méthylhydantoïne sont des acides légèrement moins faibles ($\text{pK}_A = 18,9, 22,4$ et $23,4$).

L'effet d'addition de ces composés lors de la

polymérisation du NCA se trouve donc expliqué par l'acidité des additifs dans le cadre du mécanisme de polymérisation anionique de ce monomère.

(* Laboratoire de chimie analytique, associé au C.N.R.S., et
** Laboratoire de chimie macromoléculaire, associé au C.N.R.S.,
E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05)

5. Détermination des propriétés basiques d'organométalliques en solution dans le T.H.F., par C. Chevrot et J. Perichon.

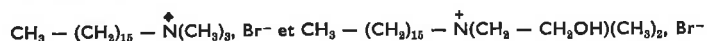
L'utilisation de l'électrode à hydrogène permet la détermination de la basicité d'organométalliques à caractère ionique très faible dans le tétrahydrofurane. Cette étude a été menée en utilisant deux méthodes de mesure : d'une part, relevés voltampérométriques, d'autre part, relevés potentiométriques, l'électrode à hydrogène étant employée comme indicatrice dans les deux cas.

On présente donc les résultats obtenus dans le cas des RNa, des RLi, de R_2Mg et des $RMgX$ ($X = Cl$ et Br). La comparaison des résultats permet de proposer une dissociation ionique de $RMgCl$ en RMg^+ et Cl^- . De ce fait, on montre que la basicité de solution de R_2Mg et de $RMgCl$ dépend du pouvoir accepteur-donneur d'ions chlorures du milieu. En particulier, l'équilibre de Schlenck auquel obéissent les solutions de $RMgCl$ est déplacé dans le sens de la formation de l'espèce RMg^+ en milieu de pCl faible. Enfin, on caractérise que dans des milieux pauvres en ions chlorures libres (pCl élevé) les solutions de R_2Mg ont un comportement de dibases.

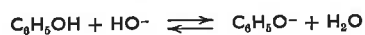
(Laboratoire d'électrochimie organique, Université Paris-Val de Marne, avenue du Général-de-Gaulle, 94000 Créteil)

6. Accroissement de la fonction H_- dans l'eau par effet micellaire et dans le méthanol par effet de sel, par Mme H. Ginsburg, G. Meyer, Mlle B. Tchoubar et Mme P. Viout.

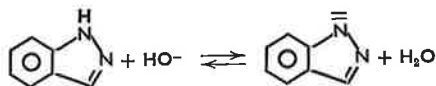
Il est bien connu que la présence de DMSO augmente la basicité apparente des solutions méthanoliques de $CH_3O^-M^+$ et des solutions aqueuses de HO^-M^+ . Un effet analogue a été observé en présence de micelles cationiques en solution aqueuse et en présence de sels alcalins en solution méthanolique. Les micelles cationiques dont les monomères ont pour formule :



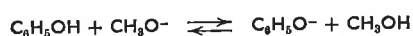
en solution dans l'eau exaltent de façon notable la fonction d'acidité H_- . L'effet maximum est atteint pour des concentrations relativement faibles en tensio-actif, de l'ordre de 10^{-2} M. Pour les exemples choisis, cette exaltation varie de 0,8 unité pK pour l'équilibre :



à 2,0 pour l'équilibre :



L'étude de la position de l'équilibre



en présence de quelques sels ($NaBr$, NaI , $NaClO_4$) montre que la fonction H_- augmente également dans ces conditions et dépend non seulement de la concentration en sel mais aussi de sa nature.

L'interprétation avancée pour expliquer l'exaltation de la

basicité des milieux hydroxylés en présence de D.M.S.O. est fondée essentiellement sur la diminution par celui-ci de l'activité du solvant acide. Nous pensons qu'un phénomène comparable est à l'origine de nos constatations.

(Groupe de recherche du C.N.R.S., n° 12, 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais)

7. Influence de la structure du solvant sur la force des acides faibles dans les mélanges N-méthylacétamide (N.M.A.)-diméthylformamide (D.M.F.), par Mme E. Boulanger et J. Vedel.

Le N.M.A. présente une structure linéaire due aux forces de liaison hydrogène qui s'exercent entre les molécules de N.M.A. Le D.M.F., accepteur de liaison H, brise cette structure lorsqu'il est ajouté au N.M.A. La solvation des anions, qui se fait principalement par liaison hydrogène, est modifiée dans les mélanges N.M.A.-D.M.F.

Les pK de dissociation de certains diacides carboxyliques ont été déterminés dans le N.M.A., le D.M.F. et leurs mélanges. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'influence prépondérante de la constante diélectrique sur la solvation des anions dans les milieux riches en D.M.F. et sur celle du proton dans les milieux riches en N.M.A.

Dans ces derniers mélanges, où le pouvoir donneur-accepteur de liaison H varie fortement avec l'addition de D.M.F., le renforcement des acidités montre une solvation des anions.

(Laboratoire de chimie analytique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

8. Obtention et étude de solutions stables d'électrons solvatés dans l'ammoniac liquide en milieu basique, par Mmes J. Belloni * et M. O. Delcourt *, E. Saito ** et Mlle F. Tissier **.

Dans certaines conditions, on peut éviter que les électrons solvatés formés par photoionisation d'anion S ou radiolyse de l'ammoniac liquide disparaissent rapidement par recombinaison avec les cations parents ou les radicaux oxydants d'origine radiolytique. Ceci est rendu possible par l'addition d'une base qui neutralise très vite les cations NH_4^+ d'une part et de gaz hydrogène réagissant avec la forme basique des radicaux $NH_2(NH^-)$.

Ce système basique a été utilisé pour déterminer le rendement radiolytique primaire en électrons ammoniés et le rendement quantique de e_{am}^- à partir d'anions photoionisés. L'étude des paramètres a permis de préciser les mécanismes. Les méthodes d'observations spectrophotométriques mises au point à cette occasion sont décrites.

(* Laboratoire de physico-chimie des rayonnements, associé au C.N.R.S., Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay, et
** S.R.I.R.M.A., D.R.A., C.E.N.S., B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette)

9. R.M.N. du sodium dans les solvants basiques, par M. Herlem.

Les déplacements chimiques du noyau ^{23}Na dans des solutions d'iodure de sodium et de tétraphénylborate de sodium ont été étudiés en fonction de la concentration dans quelques solvants fortement basiques : ammoniac liquide, éthylène diamine, éthylamine, isopropylamine, tertio-butylamine, hydrazine et tétraméthyl-1,1,3,3 guanidine. Les valeurs et sens des déplacements chimiques (mesurés par rapport à une référence aqueuse de chlorure de sodium) mettent bien en évidence le pouvoir solvatant de ces solvants vis-à-vis des cations.

Les résultats indiquent que dans les solutions diluées d'iodure de sodium (≤ 1 M) le cation est complètement solvaté par l'ammoniac, l'éthylène diamine et l'hydrazine, tandis que dans les autres solvants les paires d'ions sont formées d'ions en contact. Les nombres donneurs de Gutman de ces solvants ont été déterminés.

(Laboratoire de chimie analytique, associé au C.N.R.S., E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05)

10. *Ionisation des polynitroanisoles et polynitrobenzènes dans les milieux mixtes CH₃OH — D.M.S.O., H₂O — D.M.S.O. Influence de la teneur en D.M.S.O. sur le mécanisme des réactions,*
par F. Terrier et R. Schaal.

L'addition de D.M.S.O. renforce considérablement la basicité des solutions aqueuses ou méthanoliques d'hydroxydes ou de méthoxydes alcalins de sorte que, même en se limitant à des concentrations de bases relativement faibles, on obtient dans les milieux H₂O — D.M.S.O. et CH₃OH — D.M.S.O. des alcalinités excessivement élevées. Nous avons mis à profit ces fortes alcalinités pour étudier le comportement acido-basique d'un grand nombre d'acides organiques faibles dans ces mélanges, et notamment celui de divers polynitroanisoles et polynitrobenzènes. L'ionisation de ces composés qui s'effectue par addition d'ion méthoxyde ou hydroxyde (ionisation de type antibasique) est en effet suffisamment lente pour que nous ayons pu suivre cinétiquement son évolution par flux stoppé. Les résultats montrent que la teneur en D.M.S.O. des mélanges joue un rôle essentiel dans le mécanisme de l'ionisation.

Communiqués S.C.F.

Assemblée annuelle 1974

Organisée par la Section de Nancy, l'Assemblée annuelle de la Société Chimique de France se tiendra dans cette ville les 29, 30 et 31 mai 1974.

Présentation, envoi des résumés des communications

Les résumés des communications de l'Assemblée annuelle, comme d'ailleurs tous les résumés destinés aux réunions de la S.C.F., doivent être présentés de la manière suivante :

- le titre de la communication souligné (éviter d'écrire le texte en lettres capitales) ;
- les noms des auteurs précédés de M., Mme ou Mlle et des initiales des prénoms ;
- le texte de la communication, d'une vingtaine de lignes au maximum, sera séparé des noms des auteurs par un double interligne (éviter de souligner les mots). Nous rappelons que les composés chimiques doivent être désignés par des chiffres arabes soulignés et que les formules développées doivent être dessinées avec le plus grand soin ;
- éventuellement la bibliographie, séparée par un double interligne du texte, doit être présentée conformément aux règles du Bulletin de la S.C.F. : noms des auteurs, titre de la revue souligné, année, numéro du tome doublement souligné, pages ;
- entre parenthèses et souligné, indiquer l'intitulé et l'adresse complète du laboratoire en évitant d'écrire le texte en lettres capitales.

Adresser les résumés *avant le 4 mars 1974* aux Secrétaires des Divisions de la Société Chimique de France :
Division de chimie analytique : Mme D. Bauer,

Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75005 Paris ;
Division de chimie organique : M. J. C. Depezay, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris ;
Division de chimie physique et chimie minérale : M. B. Besançon, Laboratoire de chimie minérale, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 06 ;
Division de l'enseignement de la chimie : M. R. Guillaumont, Division de radiochimie, Bâtiment 100, I.P.N., Faculté des Sciences, 91400 Orsay.

Prix de la Société Chimique de France

I. Règlement en vigueur

Nature des prix

- Deux « prix généraux » : Prix Le Bel et Prix Süe sont attribués chaque année par le Conseil d'Administration, indépendamment de la nature des travaux présentés, sous réserve qu'ils s'inscrivent dans le cadre de l'activité de la Société Chimique de France.
- Chaque année, deux « prix de Division » sont attribués par le Conseil d'Administration à chacune des Divisions : Division de chimie analytique, Division de chimie physique et minérale, Division de chimie organique et Division de l'enseignement de la chimie. Ces prix prennent la suite des prix Adrian, Ancel, Leblanc, Schutzenberger et Willemart (annuels ou non) dont la couverture financière est, pour une très large part, assurée par la Société Chimique de France. Le Conseil d'Administration de la Société Chimique de France désigne, lors de la réunion de mars-avril, les lauréats de l'année en cours, selon les dispositions ci-après :

Dossiers de candidature

Tout dossier, sous peine de nullité, doit satisfaire aux conditions suivantes :

- être parvenu avant le 15 janvier, à l'un des Présidents en exercice
soit de la Division chimie analytique
soit de la Division chimie physique et minérale
soit de la Division chimie organique
soit de la Division enseignement de la chimie,
- n'être présenté qu'à une seule Division,
- être présenté par une (ou deux) personne (en dehors de l'intéressé) membre de la Société Chimique de France,
- comporter les pièces suivantes :
un court curriculum vitae,
un exposé de l'orientation des travaux et des résultats obtenus (3 pages maximum),
un exemplaire des tirés à part des publications,
- les candidats devront être membres de la Société Chimique de France.

Commission divisionnaire des prix

Chaque Président de Division constitue chaque année, avant le 1^{er} février, une Commission des Prix relative à sa spécialité (analytique, physique et minérale, organique, enseignement).

Il soumet la liste des membres au Président de la Société Chimique.

Le Président de la Division est Président de cette Commission.

Il choisit 6 membres appartenant à la Division pour constituer ainsi une Commission de 7 personnes. 3 membres au moins devront être extérieurs à la région parisienne.

3 membres au moins devront faire partie du Conseil d'Administration de la Société Chimique de France.

Travail des Commissions

Chaque Commission examine les dossiers reçus et vérifie leur conformité aux règles énoncées ci-dessus.

Toute liberté est laissée au Président de Commission pour l'examen des dossiers.

Les membres des Commissions sont tenus au secret.

Les décisions sont prises par vote secret, à la majorité des 7 membres; le vote par correspondance étant admis.

Présentation des conclusions

Chaque commission de Division :

a) présente, si la valeur des travaux soumis le justifie un ou deux candidats aux prix généraux et rédige un rapport sur la valeur intrinsèque des travaux et les mérites de son ou de ses candidats;

b) établit pour l'attribution de ses deux prix de Division une liste classée comprenant :
trois noms si la Commission estime que ses candidats aux prix généraux ne doivent pas être présentés au Conseil pour un prix de Division, ou si elle n'a pas présenté de candidats aux prix généraux,

quatre noms si la Commission estime que l'un de ses candidats à un des prix généraux peut être présenté pour un prix de Division,

cinq noms si la Commission estime que ses deux candidats aux deux prix généraux peuvent être présentés pour un prix de Division.

Le tableau de présentation devra stipuler clairement le cas où les chiffres ci-dessus ne seraient pas atteints (mention néant sur les lignes correspondantes).

Les noms des membres de la Commission de Division figureront sur ce document prévu en a) et b).

Ce document sera envoyé au Président de la Société Chimique de France.

Les rapports relatifs aux candidatures aux prix généraux (4 pages maximum) devront parvenir aux membres du Conseil au moins 15 jours avant la date de la réunion de mars/avril du Conseil d'Administration.

Examen par le Conseil

Prix généraux : Le Conseil attribue successivement, sans discussion, au vote secret, à la majorité absolue, les prix généraux Le Bel et Süe.

Prix de Division : Les Présidents de Division rappellent ensuite les candidatures subsistant pour l'attribution des prix de Division. Ils exposent les raisons du choix de leur Commission.

Le Conseil d'Administration se prononce ensuite à la majorité absolue, par vote secret, sur les attributions des prix, Division par Division, d'abord pour le 1^{er} prix, puis pour le 2^e prix.

Nota : Par majorité absolue on entend : majorité absolue des suffrages exprimés par les membres présents.

Si, pour l'attribution d'un prix le nombre des candidats proposés est égal ou inférieur à deux, il ne sera procédé qu'à un tour de scrutin.

Le Conseil est souverain pour décider que tel ou tel prix (général ou de division) ne peut être attribué.

Communication des résultats

Les récipiendaires sont informés par les soins du Président du Conseil d'Administration.

Montant des prix 1974

Prix Le Bel : 5 000 F.

Prix Süe : 3 000 F.

Prix de Division : un prix de 2 000 F, un prix de 1 000 F.

II. Modalités d'application pour 1974

Les dossiers seront présentés par une personne autre que l'intéressé, membre de la Société Chimique de France, et envoyés aux adresses suivantes :

a) *chimie analytique* : M. le Président de la Division de chimie analytique de la S.C.F. (aux bons soins de Mme D. Bauer), Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris;

b) *chimie physique et minérale* : M. J. Flahaut, Président de la Division, Laboratoire de chimie minérale, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris;

c) *chimie organique* : M. J. Rigaudy, Président de la Division, Laboratoire de chimie organique, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris;

d) *enseignement de la chimie* : M. R. Collongues, Président de la Division, C.E.C.M., 15, rue Georges-Urbain, 94 Vitry-sur-Seine.

Division de chimie analytique

Journées sur la chromatographie en phase liquide

Une table ronde sur la chromatographie en phase liquide, organisée par MM. Porthault et Lamotte, aura lieu à l'Université de Lyon I le mercredi 13 mars (le matin) et le jeudi 14 mars (journée).

Le programme sera diffusé ultérieurement.

Pour tout renseignement, s'adresser à : MM. Porthault ou Lamotte, Laboratoire de chimie analytique, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne. Tél. : (78) 52.07.04.

Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides

La Division de chimie analytique organisera, au mois de mai 1974, une journée de conférences et de communications sur les propriétés fondamentales des électrodes spécifiques à membranes et des membranes liquides. La date et le lieu seront précisés ultérieurement.

Les dispositifs à membrane ont fait l'objet de nombreux travaux et leur développement constant permet leur utilisation analytique dans un domaine très large. C'est pourquoi la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France propose de consacrer une journée à l'étude de leurs propriétés fondamentales. Le sujet est très vaste et seuls deux thèmes principaux ont été retenus : le premier relatif aux propriétés fondamentales des membranes axé particulièrement sur les membranes liquides, le second relatif aux applications récentes des électrodes spécifiques à membranes. Tous ceux qui sont susceptibles de participer à cette réunion par une communication sont priés d'envoyer un résumé *avant le 25 janvier 1974*, à M. René Gaboriaud, Physicochimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cédex 05.

Assemblée annuelle

Le conférencier de la Division sera M. P. Chovin, Directeur du Laboratoire central de la Préfecture de Paris, qui parlera des *Méthodes modernes de dosage des principaux polluants atmosphériques*.

Les personnes désirant présenter des communications traitant de la chimie analytique dans ses applications

à la pollution et à l'environnement, sont invitées à prendre contact avec Mme Bauer, Secrétaire de la Division de chimie analytique, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris. (Tél. : 535.00.04).

Division de chimie organique

Journée parisienne de la Division

La Journée parisienne de la Division de chimie organique aura lieu le jeudi 14 mars 1974. Quatre conférences plénières sont prévues. La participation des professeurs V. Prelog (École Polytechnique de Zürich), L. Ghosez (Université de Louvain), F. Minisci (Université de Milan), P. Potier (Institut des Substances naturelles de Gif-sur-Yvette) est déjà assurée.

Cette réunion remplacera le séminaire S.C.F. du jeudi pour le mois de mars et se tiendra dans l'amphithéâtre A de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e) (parking disponible rue Soufflot).

Groupe d'études de chimie organométallique

La deuxième réunion du Groupe d'Études de chimie organométallique, Gecom II, aura lieu du 27 au 30 avril à Roscoff (Finistère).

Ces journées sont destinées aux chercheurs de toutes catégories. Le nombre de participants est limité à 60 et le choix sera fait de telle sorte que les principaux thèmes de la chimie organométallique soient représentés.

Le programme scientifique consistera en conférences générales, en courtes communications que tout participant pourra être invité à exposer et en quelques discussions par thèmes.

Les personnes intéressées par cette réunion sont priées de poser leur candidature avant le 15 février en écrivant à : H. Patin, Laboratoire de chimie des organométalliques, 35031 Rennes-Cédex.

Des renseignements complémentaires peuvent être obtenus à la même adresse ou auprès des membres du Comité d'Organisation :

R. Dabard, Université de Rennes.

J. Dunoguès, Université de Bordeaux-Talence.

J. F. Fauvarque, École Normale Supérieure de Paris.

J. C. Maire, Université de Marseille III.

P. Mazerolles, Université de Toulouse.

G. Soussan, Université d'Orsay.

Journées de chimie organique 1974

Les Journées d'automne de chimie organique 1974 seront organisées du mercredi 18 au vendredi 20 septembre 1974 dans les locaux de l'Université de Paris XI à Orsay.

Elles seront précédées par une séance solennelle consacrée à la commémoration du centenaire de la théorie du carbone asymétrique et en particulier de l'apport de Le Bel.

Cette séance aura lieu le mardi 17 septembre après-midi à la Maison de la Chimie à Paris.

Division de chimie physique et minérale

Assemblée annuelle

Les communications portant sur l'étude structurale et les relations entre propriétés physiques et structure dans l'état solide ne seront pas acceptées dans le cadre de l'Assemblée annuelle. Des journées d'automne qui auront lieu à Paris, en septembre 1974, leur seront consacrées.

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Caen

Réunion du jeudi 10 mai 1973

Présidence : M. Lozac'h, *Président*.

Au cours de cette séance les communications suivantes ont été présentées :

La méthode du facteur orbital de couplage dans le calcul des couplages proton-proton, par R. Lozac'h et B. Braillon

L'approximation du facteur orbital de couplage est une méthode de calcul des couplages proton-proton dans un formalisme LCAO très simple de type Hückel. Dans le cas de composés symétriques, un choix judicieux des orbitales de base fait apparaître des incréments dont l'addition permet de tenir compte simultanément des divers types de délocalisation. Nous avons appliqué cette méthode :

a) au cas des constantes vicinales : on retrouve ainsi rapidement la formule de Karplus,

b) au cas des constantes transannulaires dans une série d'hétérocycles plans : on met ainsi en évidence les contributions respectives des différents facteurs structuraux aux couplages observés.

(Laboratoire de spectroscopie moléculaire II)

Analyse des spectres d'absorption infrarouge (région 2 800-3 100 cm⁻¹) de quelques composés deutériés renfermant le groupement O — CHR — O, par O. Saur, A. Janin, J. C. Lavalley et R. Romanet

Dans le cadre d'une étude générale des vibrations de valence des groupements — CH₃, >CH₂ et >CH, nous nous sommes intéressés aux composés contenant le groupement O — CHR — O. Nous en avons synthétisé trois types, deutériés pour simplifier les spectres dans la région 2 800-3 100 cm⁻¹ : les diméthoxyméthane, dioxanne-1,3 et dioxolanne, avec R = H, D. La simplicité du spectre du diméthoxyméthane (D₇) (une seule bande à 2 911 cm⁻¹) est due à la présence d'une seule forme isomère. Deux bandes bien distinctes apparaissent dans les spectres du dioxanne (D₇) (2 828 et 2 990 cm⁻¹) et du dioxolanne (D₅) (2 853 et 2 960 cm⁻¹) sont attribuées à $\nu(\text{CH})$; elles montrent l'existence de deux sites différents pour l'atome d'hydrogène et l'influence des doublets libres des atomes d'oxygène sur $\nu(\text{CH})$. Les résultats obtenus permettent d'envisager l'extension de cette étude à la détermination de la conformation de composés de même type avec d'autres groupements R, notamment avec R = CD₃.

(Laboratoire de chimie générale, 14032 Caen Cédex)

Étude des spectres de vibration (région 1 500-200 cm⁻¹) du trichloro-2,2,2 éthanol et de trois composés analogues deutériés, par J. Travert, J. C. Lavalley et R. Romanet

La comparaison des spectres de vibration (région 1 500-200 cm⁻¹) de CCl₃CH₂OH à ceux de trois composés analogues deutériés (CCl₃CH₂OD, CCl₃CD₂OH et CCl₃CD₂OD) permet de mettre en évidence les couplages affectant les vibrations de déformation plane $\delta(\text{OH})$ et de déformation hors du plan $\gamma(\text{OH})$ du trichloro-2,2,2 éthanol à l'état

monomère. Le nombre d'onde des vibrations non perturbées correspondantes peut être évalué respectivement à 1 295 et 300 cm^{-1} . Cette dernière valeur est élevée (en général $\gamma(\text{OH}) \sim 210 \text{ cm}^{-1}$), ce qui confirme l'existence, dans l'alcool à l'état monomère, d'une liaison pontale hydrogène intramoléculaire stabilisant la forme gauche prépondérante à température ordinaire.

(Laboratoire de chimie générale, 14032 Caen Cédex)

Chloration de diènes-1,2 par le dichlorure d'iodobenzène, par M. C. Lasne

La chloration radicalaire des allènes (propadiène, butadiène-1,2, méthyl-3 butadiène-1,2, pentadiène-2,3, cyclononadiène-1,2, cyclodécadiène-1,2) par le dichlorure d'iodobenzène permet d'éviter la formation de dérivés monochlorés insaturés et la télomérisation observées lors de la chloration directe; on obtient exclusivement les dérivés dichlorés d'addition. Ces résultats sont discutés et comparés à ceux des autres additions radicalaires effectuées sur ces composés.

(ERA 391, Département de chimie, Université 14032 Caen Cédex)

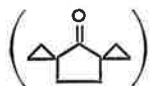
Contribution à l'étude des cétones cyclopropaniques par R.M.N. à l'aide des déplacements paramagnétiques induits,

par C. G. Andrieu, B. Lemarié et D. Paquer

Quatre cétones cyclopropaniques sont étudiées par R.M.N. à l'aide des déplacements paramagnétiques induits par le tris-dipivaloyl méthanoate d'euporium. Négligeant le mécanisme de contact les auteurs

vérifient la formule : $\Delta\delta = \frac{K(3 \cos^2\varphi_i - 1)}{r_i^3}$ (*) et

calculent la constante K pour un composé dont la conformation est nécessairement s-cis, s-cis : la dispiro[2.1.2]nonanone-4



en utilisant pour chaque proton H_i des valeurs r_i et φ_i déterminées sur des modèles moléculaires de Dreiding. Ils montrent ainsi que :

l'acétyl cyclopropane présente presque exclusivement la conformation s-cis

l'acétyl-1 méthyl-1 cyclopropane est partagé; le rapport $\frac{s-cis}{s-trans}$ serait voisin de 4

la dicyclopropyl cétone présente la seule conformation s-cis, s-cis.

(*) $\Delta\delta$: déplacement chimique induit, pour une solution équimoléculaire cétone/sel d'Euporium

φ_i : angle OEuHi

r_i : distance Eu... Hi.

(ERA 391 et Laboratoire de spectroscopie moléculaire II)

Localisation des cations A¹ dans les pyrochlores du type A¹B₂X₆,

par C. Jacoboni, J. L. Fourquet et R. De Pape

Les ions A¹ (Rb⁺, Tl⁺) dans les pyrochlores A¹B₂X₆ (X = O, F) occupent les positions 32e du groupe d'espace Fd3m, avec un taux de présence de 0,25, au lieu des positions 8b qui étaient couramment admises. L'examen des clichés de diffraction X (Buerger et Weissenberg) effectué sur des monocristaux de RbCoCrF₆, TlNb₂O₅F, RbNb₂O₅F révèle en effet de très faibles taches de diffraction imputables aux raies telles

que $h = 4n$, $k = 4n$, $l = 4n + 2$ dont les facteurs de structure ne dépendent que de l'occupation des positions 32e.

Le déplacement de A¹ par rapport à la position 8b (0,6 Å pour Tl⁺ et 0,4 Å pour Rb) est en bon accord avec la grande taille de la cavité centrée sur 8b (environ 1,80 Å). Cependant l'ion Cs⁺, dont le rayon est bien adapté à cette cavité, n'est pas déplacé en 32e.

(Laboratoire de chimie du solide et de mesures physiques, Faculté des Sciences, Centre Universitaire du Mans, 72000 Le Mans)

Énergie de rupture de WC — Co,

par J. L. Chermant et A. Iost

La mécanique de la rupture est encore peu appliquée à l'étude des matériaux fragiles malgré les nombreux renseignements qu'elle peut fournir.

Nous avons déterminé par trois méthodes différentes l'énergie d'initiation de fissure γ_i de composites à base de carbure de tungstène cimenté par du cobalt; puis nous avons vérifié que le facteur d'intensité de contrainte calculé à partir de γ_i était bien la valeur limite K_{Ic} .

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

Étude structurale et évolution thermique de nouveaux pyrochlores d'hydroxonium et d'argent,

par C. Michel, D. Groult et B. Raveau

Les propriétés d'échanges d'ions des pyrochlores AMWO₆ précédemment mises en évidence au laboratoire ont permis de synthétiser les pyrochlores d'hydroxonium H₃OMWO₆ et d'argent AgMWO₆.H₂O pour lesquels M = Ta, Nb, Sb. L'étude structurale de ces composés permet d'établir la position des ions d'insertion dans les cavités de la structure. L'étude de la stabilité thermique de ces phases ainsi que celle des pyrochlores H₄OM₂O₆ (M = Ta et Nb) est effectuée par A.T.G. et A.T.D. Elle conduit en outre à de nouveaux pyrochlores lacunaires anhydres dont la structure est discutée.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

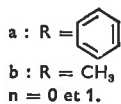
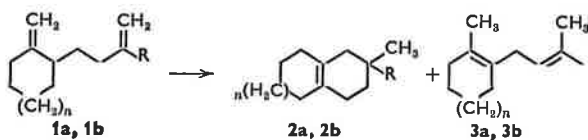
Synthèse et isomérisation de polyènes- δ à structure « exométhylénique » et étude de leur comportement en milieu acide,

par Mme J. Ferard, MM. M. Keravec et P. F. Casals

L'application de la réaction de Wittig à de très nombreuses dicétones- δ tricétones- δ,δ et tétracétones- δ,δ,δ aliphatiques, alicycliques et aromatiques a permis d'accéder à des polyènes- δ présentant en particulier une structure « exométhylénique » peu commune. Ces polyènes par suite de leur nature polyisoprénique peuvent conduire à des produits d'intérêt biologique. La transformation d'une partie seulement des groupes carbonyles présents dans la molécule polycétonique peut être effectuée soit directement, soit avec de bien meilleurs résultats par l'intermédiaire de polycétones dont certaines des fonctions sont protégées sous forme d'éthylène-acétals. On accède ainsi à des composés à la fois cétoniques et polyéniques en position δ .

L'isomérisation en milieu acide protonique ou acide de Lewis (TiCl₄, SnCl₄, AlCl₃, ...) des polyènes δ à doubles liaisons « exo » conduit suivant les cas soit à une rentrée des liaisons doubles dans la chaîne (polyènes difficilement cyclisables) soit à une cyclisation prédominante (1a, n = 1 → 2a, n = 1) soit à un mélange de produits issus de ces deux processus

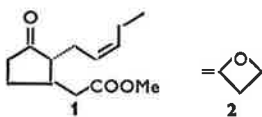
($1b \rightarrow 2b + 3b$ et $1a, n = 0 \rightarrow 2a, n = 0$). Un mécanisme est proposé pour la cyclisation.



(Laboratoire de physicochimie et photochimie organiques, Faculté des Sciences, route de Laval, 72017 Le Mans)

Utilisation d'une réaction de rétro-Diels et Alder pour synthétiser le jasmonate de méthyle et l' α -méthylèneoxétane, par F. Rouessac, Ph. Ducos et J. Haslouin

On décrit deux synthèses, l'une du (*d*)jasmonate de méthyle **1** et l'autre de l' α -méthylèneoxétane **2**, à partir de réactions courantes dont l'une consiste en une thermolyse du type rétro-Diels et Alder.

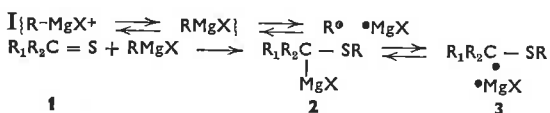


Les structures de quelques produits annexes ainsi que la technique utilisée sont indiqués. Il apparaît que les molécules qui peuvent par chauffage, libérer une molécule de cyclopentadiène sont parmi les plus intéressantes pour l'exploitation à l'échelle préparative de cette réaction de clivage.

(Laboratoire de synthèse organique, Centre Universitaire du Mans, 72017 Le Mans Cédex)

Coupage homolytique de magnésiens. Étude en R.P.E., par M. Dagonneau et J. Vialle

La dissociation homolytique des magnésiens selon l'équilibre I peut être observée sur les magnésiens intermédiaires **2** dans la réaction des réactifs de Grignard sur les thiocétones **1**



(thiobenzophénone **1a**, thiopivalophénone **1b**, tétraméthyl-2,2,5,5 cyclopentanethione **1c**, thiofenchone **1d**). Les radicaux **3** obtenus sont stables et peuvent être étudiés par R.P.E.

(E.R.A. 391, Département de chimie, Université, 14032 Caen Cédex)

Synthèse de poly(vinyl-4 benzophénones) par réaction de Fries, par MM. C. Pinazzi et A. Fernandez

L'action du chlorure de vinyl-4 benzoyle sur le phénol et le méthoxy-3 phénol a permis d'obtenir les vinyl-4 benzoates correspondants. Ces monomères ont été polymérisés par voie radicalaire, en solution, avec des taux de conversion pouvant atteindre 75 %. Les polymères en solution dans le nitrobenzène ont été traités par le chlorure d'aluminium. La comparaison des produits obtenus avec des polymères modèles a permis de déterminer les structures prépondérantes. Le réarrangement du poly(vinyl-4 benzoate de phényle)

conduit à la poly(vinyl-4 hydroxy-4' benzophénone) alors que dans le cas du polymère méthoxylé la transposition se fait principalement en ortho.

(Laboratoire de chimie et physicochimie organique et macromoléculaire, Centre Universitaire, route de Laval, 72000 Le Mans)

Synthèse de polystyrènes à extrémités acrylate et méthacrylate, par MM. C. Pinazzi, G. Lescuyer et A. Pleurdeau

La synthèse de polystyrènes ω -monofonctionnel et ω, ω' -difonctionnel, de faible masse moléculaire, est réalisée par réaction de terminaison contrôlée sur l'extrémité vivante du polystyryllithium. Ainsi, par action de l'oxyde d'éthylène, des extrémités hydroxyles sont placées sur la chaîne macromoléculaire. Ces polymères sont utilisés dans le but d'étudier le comportement des fonctions hydroxyles terminales et leur activité vis-à-vis de réactions organiques classiques. Les polystyrènes ω -hydroxylé et ω, ω' -dihydroxylé sont soumis à l'action des anhydrides acrylique et méthacrylique, en milieu tétrahydrofurane et pyridine. Cette réaction conduit à des polymères possédant une ou deux extrémités du type acrylate ou méthacrylate. Du fait de la sélectivité réactionnelle des anhydrides, la modification chimique des fonctions hydroxyles terminales en fonctions acryliques est complète. Ces fonctions ont été caractérisées par étude spectrographique infra-rouge et par dosage chimique de l'acide méthacrylique libéré par réaction de solvolysse.

(Laboratoire de chimie et physicochimie organique et macromoléculaire, Équipe de Recherche Associée au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Centre Universitaire du Mans, route de Laval, 72000 Le Mans)

Synthèse de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium olates-4 et d'(aryl-5 dithiole-1,2 ylio-3)-4 phénolates, par D. Barillier, P. Rioult et J. Vialle

La condensation du disulfure d'hydrogène en présence de gaz chlorhydrique sur les acétoxy-2 diaryl-1,3 propanediones-1,3 conduit aux chlorures de diaryl-3,5 hydroxy-4 dithiole-1,2 ylium. La sulfuration des mêmes β -dicétones par le pentasulfure de phosphore, suivie d'addition d'acide perchlorique conduit aux perchlorates de diaryl-3,5 hydroxy-4 dithiole-1,2 ylium. Soumis à l'action de la pyridine ces chlorures et perchlorates fournissent les diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium olates-4 correspondants.

Les mêmes réactions, appliquées aux aryl-1 (*p*-hydroxyphényl)-3 propanediones-1,3 conduisent aux (aryl-5 dithiole-1,2 ylio-3)-4 phénolates.

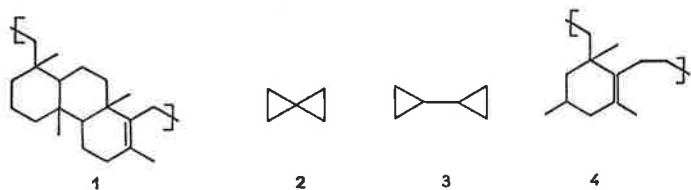
(E.R.A. 391, Département de chimie, Université, 14032 Caen Cédex)

Cyclopolymérisation de monomères diéniques et cyclopropaniques, par MM. C. Pinazzi, G. Legeay et J. C. Brosse

Le processus de cyclisation intramoléculaire des polydiènes (tels que les polyisoprènes-1,4 et -3,4) s'effectue le plus souvent par l'action d'acides de Lewis ou de catalyseurs de Friedel Crafts et les structures qui en résultent sont constituées de cycles accolés **1**. Des polymères de structures analogues à celles des cyclopolyisoprènes sont obtenus avec un isomère spirannique de l'isoprène : le spiropentane **2** par cyclopolymérisation cationique ou Ziegler-Natta. Le diméthyl-2,3 butadiène conduit aussi, en présence des mêmes catalyseurs, à des polymères cyclisés. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence des

groupes électroneurs méthylés de ce monomère sur le mécanisme de cyclisation.

Les cyclopolycadiènes obtenus sont généralement constitués de cycles accolés à 6 atomes de carbone dont le nombre par séquence est difficile à déterminer : ce nombre varie de 3 à 6 en moyenne pour les monomères précités. Ce nombre ne peut dépasser l'unité avec les polymères d'un isomère du diméthyl-2,3 butadiène : le bicyclopropyle **3**. La réaction de polymérisation par les catalyseurs cationiques ou de Ziegler-Natta conduit en effet à la formation de chaînes linéaires comportant des groupes cyclohexéniques substitués par trois méthyles et séparés par trois méthylènes en chaîne, empêchant la formation de cycles accolés à 6 atomes de carbone **4**.



(Laboratoire de chimie et physicochimie organique et macromoléculaire, Centre Universitaire, route de Laval, 72000 Le Mans)

Étude de la réaction de l'isocyanate de chlorosulfonyle avec les microstructures 1,2-polybutadiéniques et 3,4-polyisopréniques,
par MM. C. Pinazzi, P. Noireaux et Mlle D. Reyx

La réaction de l'I.C.S. avec un alcène conduit à la formation de β -lactame chlorosulfoné et d'amides insaturés. L'action de ce réactif sur les polymères insaturés provoque des modifications profondes de microstructures que nous nous proposons d'étudier. L'utilisation de molécules modèles des polymères dont on envisage la modification permet de déterminer les différentes microstructures susceptibles de se former. L'objet de la présente communication consiste en l'étude de l'action de ce réactif sur les molécules modèles des polyisoprènes-3,4 et polybutadiènes-1,2. Cette étude nous a permis de mettre en évidence des réarrangements au cours de la réaction de l'I.C.S. avec le modèle de l'unité 3,4-polyisoprénique alors que la réaction avec le modèle de l'unité 1,4-polybutadiénique ne donne que le produit normal d'addition et les amides attendus.

Les possibilités d'obtention de structures lactames libres, amino-acide et nitriles insaturés à partir des lactames N-chlorosulfonés ont également été envisagées.

(Laboratoire de chimie et physicochimie organique et macromoléculaire, Centre Université, route de Laval, 72000 Le Mans)

Réunion du vendredi 18 mai 1973

Présidence : M. Lozac'h, *Président*.

Au cours de cette réunion, M. S. Gronowitz (Université de Lund, Suède) a prononcé la conférence suivante : *3,2-Borazaropyridine, a new stable aromatic system.*

Réunion du vendredi 25 mai 1973

Présidence : M. Lozac'h, *Président*.

Au cours de cette réunion, M. A. Kaji (Université de Kyoto) a prononcé la conférence suivante : *Thermal rearrangement of thiocarbonyl compounds.*

Réunion du mardi 29 mai 1973

Présidence : Mme Walter Lévy.

Au cours de cette réunion, le Professeur E. A. Secco (Saint Francis Xavier University, Canada) a présenté la conférence suivante : *Kinetics of thermal decomposition of metal hydroxy compounds.*

Réunion du vendredi 8 juin 1973

Présidence : M. M. Bernard, *Vice-Président*.

Au cours de cette réunion, le Professeur O. Knop (Université d'Halifax, Canada) a prononcé la conférence suivante : *Étude des transitions ordre-désordre dans les sulfures de type Pentlandite par effet Mössbauer.*

Réunion du mercredi 20 juin 1973

Présidence : M. N. Lozac'h, *Président*.

Au cours de cette réunion, M. A. Rassat (Université de Grenoble) a présenté la conférence intitulée : *Les règles de Woodward-Hoffmann ont-elles un rapport avec la symétrie et les orbitales moléculaires?*

Réunion du vendredi 22 juin 1973

Présidence : M. N. Lozac'h, *Président*.

Au cours de cette réunion, le Professeur A. Kirrmann (École Normale Supérieure) a prononcé la conférence suivante : *La naissance des formules développées.*

Section de Lille

Réunion du vendredi 11 mai 1973

Présidence : M. G. Mazingue, *Président*.

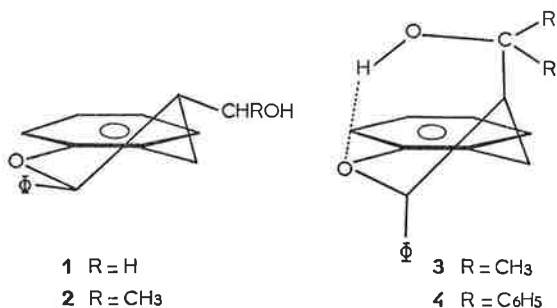
Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Université des Sciences et Techniques de Lille (amphithéâtre Pasteur), M. A. Lablache-Combié a prononcé un exposé intitulé : *Pourquoi la résonance magnétique nucléaire est-elle intéressante en chimie organique?*

Les communications suivantes ont été présentées :

Préférence conformationnelle diaxiale de substituants encombrants dans la série des trans-flavannyl-3 carbinols,
par Mme M. Sliwa et M. H. Sliwa

La stéréochimie de dérivés du flavanne substitués en position-3 s'avère intéressante à étudier car l'absence d'interactions diaxiales classiques permet d'observer des effets conformationnels particuliers. Plus précisément si le substituant en -3 porte une fonction alcool juxtacyclique, ce qui est le cas des flavannyl-3 carbinols dont nous avons déjà proposé une méthode de synthèse commode en 2 étapes (1), l'interaction de cette fonction alcool avec l'oxygène hétérocyclique par formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire peut favoriser une conformation diaxiale pour des trans-flavannyl-3 carbinols. Effectivement l'étude en R.M.N. et en I.R. montre que si le cycle dihydropyranique des trans-flavannyl-3 carbinols **1** et **2** existe essentiellement sous une

conformation demi-chaîse à substituants équatoriaux, le trans-flavanyl-3 diméthyl carbinol (**3**) donne lieu à un équilibre conformationnel qui est totalement déplacé en faveur du conformère diaxial dans le cas du dérivé diphenylé (**4**). Ces résultats s'interprètent par le fait que les contraintes stériques résultant de l'interaction des substituants équatoriaux deviennent de plus en plus importantes au fur et à mesure que croît l'encombrement des substituants du groupe hydroxy-méthyl en -3.



(1) M. Sliwa, H. Sliwa et P. Maitte, *C.R. Acad. Sc.*, **C**, 1969, p. 263 et *Bull. Soc. Chim.* (en cours de publication).

(Laboratoire de chimie organique II et Centre de spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

Utilisation de la R.M.N. à l'étude conformationnelle des polypeptides de synthèse,
par M. H. Loucheux et C. Dufлот

Des copolymères d'aspartate de benzyle et d'aspartate de para nitro benzyle ont été étudiés par R.M.N. 250 (appareil Thomson-Cameca, C.E.N. de Saclay). Les polymères considérés présentent la caractéristique suivante : lorsqu'ils contiennent moins de 30 % d'aspartate de para nitro benzyle ils adoptent, en solution dans le chloroforme, une configuration en hélice α gauche ; quand au contraire ils contiennent plus de 30 % d'aspartate de para nitro benzyle ils adoptent, dans les mêmes conditions, une configuration en hélice α droite. A partir de plusieurs copolymères de différentes compositions, l'étude R.M.N. réalisée a permis de montrer que le comportement des chaînes latérales est différent selon que le copolymère adopte une configuration en hélice α droite ou en hélice α gauche. De plus, à partir d'un copolymère contenant 28 % d'aspartate de benzyle, il a pu être montré que, dans le domaine de la transition hélice α gauche \rightarrow hélice α droite, le polymère est bien constitué d'un mélange de ces deux structures et ne se présente pas sous forme d'une pelote statistique.

(Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

Réunion du mercredi 20 juin 1973

Présidence : M. G. Mazingue, Président.

Le mercredi 20 juin 1973, M. H. Benoît (Strasbourg) a présenté à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, une conférence intitulée :

Application de la chromatographie d'exclusion en phase liquide à l'étude des polymères,

La chromatographie par perméation de gel est une méthode de choix pour séparer des macromolécules de tailles différentes et ce fait pour caractériser les polymères. On passera en revue rapidement les théories proposées pour expliquer le phénomène. On montrera que le paramètre selon lequel les polymères sont

« triés » est leur volume hydrodynamique. On montrera ensuite comment l'utilisation, à côté du détecteur réfractométrique classique d'un détecteur viscosimétrique permet de résoudre rapidement un certain nombre de problèmes :

- caractérisation des copolymères ;
- détermination du degré de ramification ;
- établissement de la relation entre masse et viscosité.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cédex, France)

Réunion du vendredi 26 octobre 1973

Présidence : M. G. Mazingue, Président.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Université de Lille I, les communications suivantes ont été présentées :

La sonde à faisceau électronique et ses applications,
par J. M. Leroy

Le principe de la méthode est rappelé brièvement. Nous montrons tout d'abord l'utilisation, dans les domaines variés (catalyse, métallurgie, biologie, minéralogie...), des différents signaux émis au point d'impact du faisceau électronique.

Parallèlement à cet aspect analytique, nous considérons la possibilité d'exploiter le microfoyer de RX formé sur une anticathode mince (microdiffraction...).

Nous signalons enfin les nouvelles possibilités des combinaisons microsonde-microscope à balayage (étude simultanée de la morphologie, de la structure cristalline et de la composition chimique de précipités extraits sur répliques...).

(E.N.S.C.L., B.P. 40, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

Analyse par microsonde électronique de la répartition des inclusions et impuretés dans les cristaux de ferrite,

par A. Noël, P. Perrot et G. Tridot

La microsonde électronique permet de détecter la présence d'inclusions, de vérifier l'homogénéité des cristaux et de déterminer la répartition d'impuretés. Dans le cas de ferrites développés en bains fondus les inclusions proviennent essentiellement du solvant et du platine du creuset. Selon le ferrite préparé, le platine peut se trouver sous forme de fines aiguilles ou d'un composé défini. C'est ainsi qu'il a été détecté un platinat de zinc, de structure spinelle, susceptible de rentrer en solution solide dans le ferrite de zinc. Le platine n'est pas réparti de façon homogène dans le cristal et sa teneur peut être très élevée en surface.

(École Nationale Supérieure de Chimie de Lille et Laboratoire de chimie minérale appliquée)

Oxydation de basse température du méthane,
par N. Pelini et S. Antonik

Étude par la méthode statique de l'oxydation du méthane dans un intervalle de température compris entre 400 et 500 °C. La réaction est suivie par des mesures de l'effet lumineux et en dosant le formaldéhyde et le peroxyde d'hydrogène par polarographie ; le méthanol, l'oxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le méthane et l'oxygène par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats expérimentaux s'interprètent aisément, en admettant le mécanisme général suivant : la réaction débute par un processus en chaînes linéaires accumulant du formaldéhyde qui, suivant les

conditions paramétriques, conduit à la ramification par l'intermédiaire de l'acide performique (mécanisme L_3) ou de l'hydroperoxyde de méthyle (mécanisme L_1).

(Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de cinétique et chimie de la combustion, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

Section de Montpellier

Séance du vendredi 15 juin 1973

Présidence : M. Orzalesi, Président.

Au cours de cette séance les communications suivantes ont été présentées :

Réactions photochimiques de quelques dinitro-2,4 phényl-1 imidazoles,
par P. Bouchet et C. Coquelet

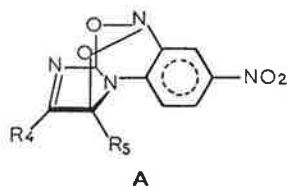
Les dinitro-2,4 phényl-1 imidazoles (D.N.P. imidazoles) subissent en solution alcoolique des transformations photochimiques.

Le phényl-4 D.N.P. imidazole conduit au benzoyl-2 nitro-6 benzimidazole **1**.

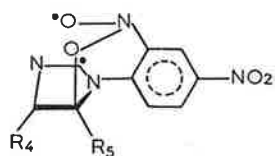
Le diphenyl-4,5 D.N.P. imidazole conduit à 4 produits : l'hydroxy-1 phényl-2 nitro-6 benzimidazole **2**, le phényl-2 nitro-6 benzimidazole **3**, l'hydroxy-1 amino-2 nitro-6 benzimidazole **4**, le benzile **5**.

La structure des produits **3** et **4** est prouvée par synthèse directe. Les preuves physicochimiques sont apportées pour déterminer les différentes structures proposées.

Le mécanisme de la réaction est identique à celui invoqué pour la photochimie des D.N.P. pyrazoles :

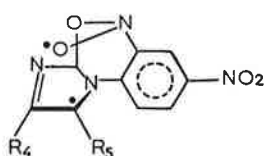


A



B

B conduit aux produits **4** et **5**



C

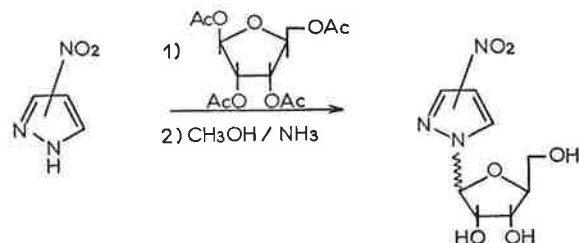
C aux produits **1** **2** et **3**.

Les différentes voies sont discutées.

(Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimique d'hétérocycles azotés, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

Recherches sur les nucléosides de synthèse : V^1 sur l'obtention de β -D-ribofuranose nitropyrazole,
par MM. J. L. Barascut, C. Tamby et J. L. Imbach

Afin de parvenir aux ribofuranonucléosides des pyrazolo-pyridines et -pyrimidines, nous avons été amenés à étudier tout d'abord la synthèse des D-ribofuranose-nitropyrazole **1**.



Ces composés ont été obtenus avec des rendements quantitatifs par réaction de fusion entre les divers nitropyrazoles et le tétra-O-acétyl- β -D-ribofuranose en présence de catalyseur,

le nitro-4 pyrazole et le nitro-3 (5) pyrazole, conduisent chacun à deux composés dont la structure a été déterminée sur la base des données physico-chimiques. En particulier un nouveau critère (2) pour la détermination de la configuration anomère des nucléosides de la série du ribofuranose a été utilisé.

(1) Partie IV voir : B. L. Kam, C. Tapiero et J. L. Imbach, *Abstract of the 4th International Congress in Heterocyclic Chemistry*, Salt Lake City 1973, sous presse.

(2) J. L. Imbach, J. L. Barascut, B. L. Kam, B. Rayner et C. Tapiero, *Tetrahedron Letters*, à paraître.

(Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire de chimie bio-organique, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

La chimie de coordination du béryllium. Étude spectroscopique (Raman et infrarouge) des diéthérates des halogénures de béryllium,

par MM. B. Mula, J. C. Labarthe et J. Mounier

Dans le cadre général de l'étude des interactions entre les bases et les acides de Lewis et plus particulièrement celle sur la formation et la stabilité des complexes tri et tétracoordinés du béryllium entreprise depuis quelques années au laboratoire, nous avons abordé l'étude des complexes de stœchiométrie 1 : 2 que forment les halogénures de béryllium avec l'éther éthylique.

Dans une première partie un rapide aperçu sur la préparation et l'analyse des produits sera donné. La seconde partie est consacrée à leur étude spectroscopique (Raman et infrarouge). Des glissements de l'ordre de 50.60 cm^{-1} des fréquences de vibrations du squelette de l'éther sont observés et les attributions suivantes sont proposées :

$\nu_a \text{BeCl}_2$	675 cm^{-1}	$\nu_s \text{BeCl}_2$	590 cm^{-1}
$\nu_a \text{BeBr}_2$	650 cm^{-1}	$\nu_s \text{BeBr}_2$	575 cm^{-1}
$\nu_a \text{BeI}_2$	620 cm^{-1}	$\nu_s \text{BeI}_2$	520 cm^{-1}
et			
$\nu_a \text{BeO}_2$	615	615	605
$\nu_s \text{BeO}_2$	540	530	

dans les différents éthérates.

(Laboratoire des acides minéraux, U.S.T.L., 34060 Montpellier Cédex)

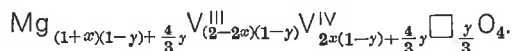
Stabilité en fonction de la pression partielle d'oxygène des phases de type spinelle dans le ternaire $\text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_4$ à 1273 K ,
par MM. B. Cros et G. Tourne

L'étude du système $\text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_4$ à 1273 K sous des pressions d'oxygène comprises entre 10^{-6} et 10^{-10} atm montre l'existence de solutions solides de type spinelle dont le domaine de composition augmente avec la pression d'oxygène : sur le pseudo-binaire $\text{MgV}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{VO}_4$, les solutions solides binaires de formule $\text{Mg}_{1+x}\text{V}_{2-2x}^{\text{III}}\text{V}_x^{\text{IV}}\text{O}_4$ se forment pour $\text{PO}_2 \leq 10^{-6.09} \text{ atm}$, l'égalité correspondant à la limite inférieure de pression d'oxygène d'existence de Mg_2VO_4 . Sur le pseudo-binaire $\text{MgV}_2\text{O}_4 - \text{MgVO}_3$, la solution solide lacunaire de

formule $\text{Mg}_{1+\frac{y}{3}}\text{V}_{2-2y}^{\text{III}}\text{V}_{\frac{y}{3}}^{\text{IV}}\square_{\frac{y}{3}}\text{O}_4$ atteint $y = 0,57$ pour $\text{PO}_2 = 10^{-2.22} \text{ atm}$.

Ces deux solutions solides binaires limitent un domaine

de solution solide ternaire de type spinelle lacunaire de formule :



Pour les compositions riches en vanadium, ces solutions solides peuvent coexister en présence de

V_2O_5 ($\text{PO}_2 < 10^{-9,10}$ atm),

V_3O_8 ($10^{-9,10} < \text{PO}_2 < 10^{-7,50}$ atm),

V_4O_{13} ($\text{PO}_2 > 10^{-7,50}$ atm).

L'évolution du paramètre de chacune des solutions solides en fonction de la composition est précisée.

L'augmentation de la proportion de Vrr se traduit toujours par une diminution du paramètre.

(Laboratoire de chimie des solides, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

Section de Nancy

Séance du mercredi 6 juin 1973

Présidence : M. P. Caubère, *Président*.

Au cours de cette réunion, qui a eu lieu à 16 h 30, à l'Université de Nancy I, M. S. Hanessian (Université de Montréal) a prononcé la conférence suivante :

Applications diverses de réactifs d'arrachement d'hydrure aux glucides.

Le traitement des acétals du type phényl-2 dioxolanne-1,3 dans la série des glucides, par le fluoroborate de trityle, conduit aux ions benzoxonium correspondants.

Ces derniers peuvent subir une hydrolyse en milieu aqueux pour donner des esters (monobenzoates). En présence d'un nucléophile comme l'ion azide, ou un halogénure, il y a attaque par celui-ci sur les atomes de carbone impliqués dans le cycle dioxolannique, et on obtient des glucides spécifiquement substitués. Il apparaît que les additions consécutives d'un réactif d'arrachement d'hydrure et d'un nucléophile, permet d'introduire dans des molécules polyfonctionnelles des groupements synthétiquement utiles, d'une façon stéréosélective, à partir des acétals facilement accessibles.

Le fluoroborate de tritylpyridinium, obtenu à partir du fluoroborate de trityle et la pyridine est un réactif efficace de tritylation, surtout dans le cas des alcools encombrés. Les réactions semblent être nettement plus rapides qu'avec le chlorure de trityle, dans la pyridine et la simplicité de manipulation du nouveau réactif présente un avantage certain sur la méthode classique.

Demandes et offres diverses

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1925-1972 complet, avec tables depuis l'origine (1858), Broché, exc. état. Écrire Soc. Chimique n° 189, ou tél. 702.36.98.

Recherchons index formules cumulés Chemical Abstracts 1920 à 1946 et 1947 à 1956. Écrire Soc. Chimique n° 190.

A vendre, état neuf, collections suivantes :

J. Amer. chem. Soc., années 1958-1972.

J. Org. Chem., 1958-1972.

Chem. Rev., 1959-1972.

Angew. Chem., Intern. Edit., 1962-1972.

Bull. Soc. chim. Fr., 1956-1972.

Chem. Abstr. :

a) Édit. compl. avec tables, 1959-1962.

b) Org. Chem. Sect., depuis 1963.

Écrire à la Soc. Chimique n° 191.

Docteur en chimie, nationalité anglaise, 27 ans; plus. années de recherche en chimie organométallique, français et allemand, cherche poste

à responsabilité. Écrire à Soc. Chimique n° 192.

A vendre :

1. 8 silos métalliques de stockage d'aliments en parfait état 127 × 127 × 174 cm, à base conique (dim. extér.), volume approx. de chaque silo : 1 500 l, équipés partie sup. trou d'homme oblique Ø 500 mm, et partie inf., ouverture à glissière permettant remplissage seaux.

Revêtement intér. en « C.P.V. alimentaire », épais. 2 mm, adhésivé aux parois sur surface totale des silos. Extérieur : sous-couche antirouille.

2. 1 lot à céder en bloc, composé de :

— 1 lampe à vapeur de mercure

haute pression de 450 W

Hanovia, Ref. 679 A 36,

— 2 filtres tubulaires Hanovia de

280 mm, l'un en vycor, Ref. 512 27 114,

l'autre en corex, Ref. 513 27 114,

— 1 transformateur pour alimentation

de la lampe ci-dessus, se branchant

sur secteur 220 V 50 Hz, avec

toutes connexions utiles.

Matériel *neuf*, n'a jamais servi.

En sus, 2 réacteurs *neufs*, en pyrex de

500 et 1 000 ml ad hoc.

3. Recherchons urgent une cuve en inox de 1 000 litres, fermée par hublot hermétique tenant la pression, avec double enveloppe permettant de chauffer et de refroidir, pouvant supporter une pression de 3 bars en marche normale (pression d'épreuve maxi. 6 bars). Avec manomètre, soupapes de sûreté sur cuve et sur double enveloppe, robinet de vidange + agitateur fixé sur presse-étoupe pour tenir la pression. Écrire à M. J. J. Courtin, Castaigne S.A., B.P. 3005, 31023 Toulouse Cédex.

Docteur 3^e cycle (Ch. Min.) 25 a. Dég. oblig. mil. Trois ans expér. synthèse et principales techn. étude état solide, recherche emploi industriel. Région indifférente. Écrire M. Fontenit, Laboratoire de chimie du solide, Université de Bordeaux I, 33405 Talence.

Chimiste, nationalité iranienne. Doctorat préparé en Allemagne en chimie organométallique. Cherche emploi. Écrire à : M. Nezam Wessal, Hôtel de la Poste, 25, rue de la Poste, 38000 Grenoble.

Bulletin de la Société Chimique de France

Décembre 1973

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

BRUSSET (H.), MENDELBAUM (H.-G.) et FLICOTEAUX (C.). Sur les propriétés texturales des gels d'oxyde de titane (Mise au point) ...	3307		
ANTONIK (S.). Oxydation et combustion de basse température du méthane en présence de chlore	3296	FERRONI (G.), ANTONETTI (G.), ROMANETTI (R.) et GALEA (J.). Étude potentiométrique des équilibres de dissociation et d'association de l'ion di-hydrogénophosphate en milieu $K^+(Cl^-) = 3 M$ entre 5 et 65 °C	3269
ARNAUD-NEU (F.) et SCHWING-WEILL (M.-J.). Étude des molybdates d'amines à propriétés photochromes. I. — Facteurs du photochromisme	3225	KARBASSIAN (A.), CACHET (C.) et BEN-AÏM (E. I.). Étude des produits de réaction dans l'oxydation de basse température du pentane normal	3249
ARNAUD-NEU (F.) et SCHWING-WEILL (M.-J.). Étude des molybdates d'amines à propriétés photochromes. II. — Photochromisme du trimolybdate monohydraté de diéthylamine	3233	MADELMONT (C.) et PERRON (R.). Étude du système laurate de sodium-eau par analyse thermique différentielle. I. — Le savon anhydre	3259
ARNAUD-NEU (F.) et SCHWING-WEILL (M.-J.). Étude des molybdates d'amines à propriétés photochromes. III. — Généralisation de l'interprétation du photochromisme des molybdates d'amines	3239	MADELMONT (C.) et PERRON (R.). Étude du système laurate de sodium-eau par analyse thermique différentielle. II. — La courbe Ti	3263
BORDIER (E.). Oxydation du cyclohexène en phase liquide par l'oxygène moléculaire catalysée par les sels de cobalt. II. — Étude de quelques paramètres pour un taux d'avancement plus important	3291	PALAZZI (M.). Monothiophosphate trisodique. Étude radiocristallographique	3246
CHENION (J.) et LANG (F. M.). Étude de l'adsorption et de la désorption de la vapeur d'eau sur les matériaux à l'aide d'un élément marqué	3273	PLANTE (T.), DEMAZEAU (G.), POUCHARD (M.) et HAGENMULLER (P.). Sur une nouvelle série de bronzes oxygénés de tungstène: Hg_xWO_3	3301
CONTANT (R.). Étude en solution, du système arséniate-molybdate-ions H_3O^+	3277	SOUCHAY (P.) et CONTANT (R.). Étude, en solution, du 3 molybdo-arséniate tétramère	3287
ELGUERO (J.), MARZIN (C.) et BERTHOU (J.). Étude comparative de la stéréochimie de quatre cinnamaldazines à l'état solide (rayons X) et en solution (UV, IR, RMN) ...	3303	WOLFF (C.-M.) et SCHWING (J.-P.). Effet catalytique des tungstates sur la réaction d'oxydation de l'iodure par le bromate. Application au dosage du paratungstate B	3255

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

VINCENDON (M.). Résonance magnétique nucléaire des oligo- et polysaccharides (Mise au point)	3501		
ANDRIEUX (J.), BODO (B.) et MOLHO (D.). Synthèse et propriétés physiques de perchlorates de flavylum	3421	de l'oxydation électrochimique des dérivés phényles de l'hydrazine	3487
BELJEAN (M.) et PAYS (M.). Hydrazines et hydrazones hétérocycliques. II. — Synthèse de dérivés hydrazino et hydrazones dans la série des thiazolo[4.5-d]pyridazines-7	3324	CHALCHAT (J.-C.) et THERON (F.). Réactivité nucléophile de la double liaison carbone-carbone. X. — Nitriles et esters β -halogénocrotoniques. Réactions avec la t-butylamine et les ions $t-BuO^-$ et $t-BuS^-$	3361
BUZAS (A.), COSSAIS (F.), JACQUET (J.-P.) et MEROUR (A.). Synthèse de dérivés de la famille des benzo[a]quinolizines III. — Synthèse de nouveaux composés analogues au « quantril »	3476	COLLET (A.) et JACQUES (J.). Étude des mélanges d'antipodes optiques. V. — Acides mandéliques substitués	3330
CALLOT (H. J.). Réaction de Wittig sur les formylporphyrines. Un cas de déformylation particulièrement facile ...	3413	COLLONGES (F.) et DESCOTES (G.). Cétols. Réactions de cyclisation. VIII. — Synthèse et déshydratation de ζ et η -cétols insaturés	3491
CASTRO (B.) et DORMOY (J. R.). L'hexafluorophosphate d'azido-trisdiméthylamino-phosphonium. Un excellent réactif de couplage peptidique	3359	COMPAGNON (O.) et COMPAGNON (P.-L.). Cétones dérivées de la pyridine et de la quinoléine. Orientation sélective de la condensation du benzonitrile avec les dérivés organo-alcalins des lutidines et de la s-collidine	3381
CAUBERE (P.), GUILLAUMET (G.) et MOURAD (M. S.). Condensations aryamiques d'énolates de cétones. IX. — Synthèse simple de benzocyclonones substituées sur le noyau aromatique	3493	COMPAGNON (O.) et COMPAGNON (P.-L.). Cétones acétyléniques dérivées de la pyridine et de la quinoléine. Condensation sélective de nitriles ω -acétyléniques vrais avec les dérivés organolithiens des composés pluriméthyles de la pyridine et de la quinoléine	3385
CAUQUIS (G.), CHABAUD (B.) et GENIES (M.). L'oxydation électrochimique des dérivés phényles de l'hydrazine	3482	COULOMB (F.), ROUMESTANT (M.-L.) et GORE (J.). Addition d'iode à divers allènes	3352
CAUQUIS (G.), CHABAUD (B.) et GENIES (M.). La condensation sur les oléfines de quelques cations diazéniums issus		CUONG LUU DUC et AGNIUS-DELORD (C.). Étude du benzimidazole et ses dérivés. I. — Synthèse du benzimidazole-2 ^{14}C (Note de laboratoire)	3317

ELGUERO (J.) et MARZIN (G.). Sur la stéréochimie des pyrazolines-2 résultant de l'action de l'hydrazine sur des cétones α -éthyléniques de configuration différente: cas de l'éthyl-3 pentène-3-one-2	3401	LE GUILLANTON (G.). Étude de la réduction électrochimique de nitriles β -cétoniques. II. — Réduction des α -aryl α -formyl acétonitriles et des α -aryl α -acétyl acétonitriles .	3458
FESTAL (D.), TISON (J.), N'GUYEN KIM SON, PINEL (R.) et MOLLIER (Y.). LXVII. — Composés sulfurés hétérocycliques. Synthèse et réactivité d' α -(dithiole-1,2 ylidène-3) cétones et de trithia-1,6,6aS ^{IV} pentalènes diversément substitués	3339	LE POGAM (J.), JENSEN (H.), NEUZIL (E.) et GARRIGOU-LAGRANGE (C.). Dérivés N-dinitro et N-trinitrophénylés d'acides aminoalkylphosphoniques	3389
FIGINI (J.), GENÉT (J.-P.) et DEPEZAY (J.-C.). Réaction des ynamines avec les esters, les γ -butyro et δ -valérolactones	3367	LERIVEREND (P.). Une nouvelle synthèse totale des (\pm) cuparénones (Lettre à la Rédaction)	3498
FIGINI (J.), GENÉT (J.-P.) et DEPEZAY (J.-C.). Acylation des ynamines par les lactones d'énol à 6 chaînons: une nouvelle méthode d'annélation	3369	MERCIER (F.) et EPSZTEIN (R.). Étude cinétique de la cyclisation alcaline des composés acétyléniques β -hydroxylés .	3393
FOUR (P.). Isomérisation thermodynamique d'acides phényl alcanoniques et de phényl alcanenitriles isomères dans le milieu où ils se forment par action de benzène, en présence de AlCl ₃ , sur des acides et nitriles éthyléniques	3344	MERTZ (R.), VAN ASSCHE (D.), FLEURY (J.-P.) et REGITZ (M.). Carboacides polycyanés. III. — Réaction des azides sur le malodinitrile	3442
GAUDEMAR-BARDONE (F.) et GAUDEMAR (M.). Sur la réactivité du dérivé zincique ou magnésien du dibromomalonate d'éthyle. II. — Passage aux dérivés cyclopropaniques.	3467	MORBAU (C.) et ROUESSAC (F.). Le comportement thermique de trois alcénylphénols. Les <i>m</i> - et <i>p</i> -hydroxyphényl-5 pentène-1 et l' <i>o</i> -méthyl <i>m</i> -hydroxyphényl-5 pentène-1 (1 ^{er} mémoire)	3427
GELIN (R.), GELIN (S.) et GALLIAUD (A.). Acylation de l'acétylacétate d'éthyle. Influence de la structure de l'anion, du contre ion, du solvant et de la nature du chlorure d'acide	3416	MORBAU (C.) et ROUESSAC (F.). Thermocyclisation d'alcénylphénols. Limites d'application de cette réaction. (2 ^e mémoire)	3433
GROUILLER (A.), THOMASSERY (P.) et PACHECO (H.). Chimie des composés flavoniques. XV. — Influence quantitative des substituants sur la cinétique de cyclisation des hydroxy-2' chalcones en flavanones	3448	NGUYEN KIM SON, PINEL (R.) et MOLLIER (Y.). Composés sulfurés hétérocycliques. LXVI. — Synthèse, étude structurale de thia-7 fluoranthénethiones-8	3334
GROUILLER (A.), THOMASSERY (P.) et PACHECO (H.). Chimie des composés flavoniques. XVI. — Influence des substituants sur les propriétés spectrales UV, IR et RMN des hydroxy-2' chalcones. Structure de ces composés	3452	NONCIAUX (J.-C.), GUILARD (R.) et LAVIRON (É.). Préparation électrochimique de composés cycliques. III. — Étude de la réduction chimique et électrochimique de dinitrothiényles	3318
GROUILLER (A.), THOMASSERY (P.), PACHECO (H.), DECORET (C.) et TINLAND (B.). Chimie des composés flavoniques. XVII. — Étude HMO d'hydroxy-2' chalcones substituées. Traitement PPP et CNDO/S de l'hydroxy-2' chalcone libre	3454	PANSARD (J.) et GAUDEMAR (M.). Stéréochimie de la réaction de Reformatsky. Addition des dérivés zinciques de bromacétates d'alcoyles à la <i>tert</i> butyl-4 cyclohexanone et la menthone	3472
KOLB (A.), HUYNH DINH (T.) et IGOLEN (J.). Synthèse de C-nucléosides. V. — Cyano-1 désoxy-2 di-O- <i>p</i> -toluyl-3,5 α - et β -D-érythro-pentofuranoses (Note de laboratoire) ..	3447	PICARD (P.) et MOULINES (J.). Composés hétérocycliques spiranniques. II. — Synthèse et étude configurationnelle d'oxa-1 spiro[<i>n</i> .5]alcanes et alcanones-2 (<i>n</i> = 4 et 5)	3377
LE COUSTOMER (G.) et MOLLIER (Y.). Composés sulfures hétérocycliques. LXVIII. — Action d'amines aliphatiques primaires sur des iodures d'alkyl-5 méthylthio-3 dithiole-1,2 ylium	3349	RABILLER (C.), MABON (G.) et MARTIN (G. J.). Acylation des acétyléniques selon Friedel et Crafts. II. — Synthèse de dihalogénocyclopenténones par cyclisation directe et par halogénéation d' α -chlorocyclopenténones	3462
LE FLOC'H (Y.), BRAULT (A.) et KERFANTO (M.). Propriétés de composés gem-diaminés: nouvelle synthèse de dithioacétals dérivés d'aldéhydes α -carbonylés (Lettre à la Rédaction)	3499	SANIÈRE-KARILA (M ^{me} M.), CAPMAU (M ^{lle} M.-L.) et CHODKIEWICZ (W.). Stéréochimie de l'addition d'organométalliques issus du bromo-3 butyne sur les dérivés carbonylés	3371
		TEXIER (F.) et CARRIÉ (R.). Cycloadditions dipolaires-1,3. XIX. — Addition d'un ylure d'azométhine à quelques dipolarophiles hétéroatomiques	3437
		TsATSARONIS (G.) et SOULIS (T.). Méthylation de l'amino-4 phényl-5 pyrimidine	3397
		ZAHRA (J.-P.) et WARGELL (B.). Synthèse et étude structurale de quelques α -fluoro cyclanones à structure contrainte	3407

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.

Nom et prénom : M., M^{me}, M^{lle} * (en capitales) _____

Titres ou profession : _____

Adresse : _____

A _____ le _____ 197

Je désire adhérer :

- * à la Division de chimie analytique.
- * à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- * à la Division de chimie organique.
- * à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. _____

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : _____

Signature des parrains : _____

* Rayez la mention inutile.

COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1974 DES MEMBRES DE LA S.C.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., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnée du versement correspondant (chèque bancaire à l'ordre de la Société Chimique de France remplacer par une chèque 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



L'actualité chimique

a publié dans ses sept premiers numéros d'Avril à Décembre 1973 :

N° 1 Avril 1973

Sur le langage de la chimie

par *Etiemble*

La catalyse hétérogène

par *Raymond Maurel* et *Maxime Graulier*

Origine et développement de l'activité optique sur la terre

par *Jean-Pierre Vigneron*

La rénovation de l'enseignement de la chimie

par *Maurice Gomel*

N° 2 Mai 1973

Les phénomènes de propagation et l'inflation

par *François Perroux*

Structures et synthèses de phéromones d'insectes

par *Annick Rouessac*, *Francis Rouessac* et *Jean-Pierre Morizur*

N° 3 Juin 1973

De la culture

par *Jean-Marie Domenach*

Synthèses de prostaglandines

par *Jacques Martel*

Intérêt de l'emploi de la simulation numérique dans l'enseignement de la cinétique formelle

par *D. Cabrol*, *J. Basso* et *C. Cachet*

N° 4 Septembre 1973

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

par *Jean-Pierre Contour*

Les enzymes, catalyseurs biochimiques

par *R. Drapron*

Prévision de la géométrie moléculaire au moyen de la théorie de répulsion des paires électroniques des couches de valence

par *R. J. Gillespie*

N° 5 Octobre 1973

Les Américains et la science

par *André Kaspí*

Photochimie. I. Principes

par *Jean Kossanyi*

Enzymes immobilisées en structure

par *G. Broun*

N° 6 Novembre 1973

Vers la théorie de l'homme

par *Pierre Vendryès*

Photochimie. II. Photoisomérisation de composés aromatiques

par *Alain Lablache-Combiér*

Hommes et laboratoires

par *Pierre Tap*

Pages d'histoire

par *Chemicus*

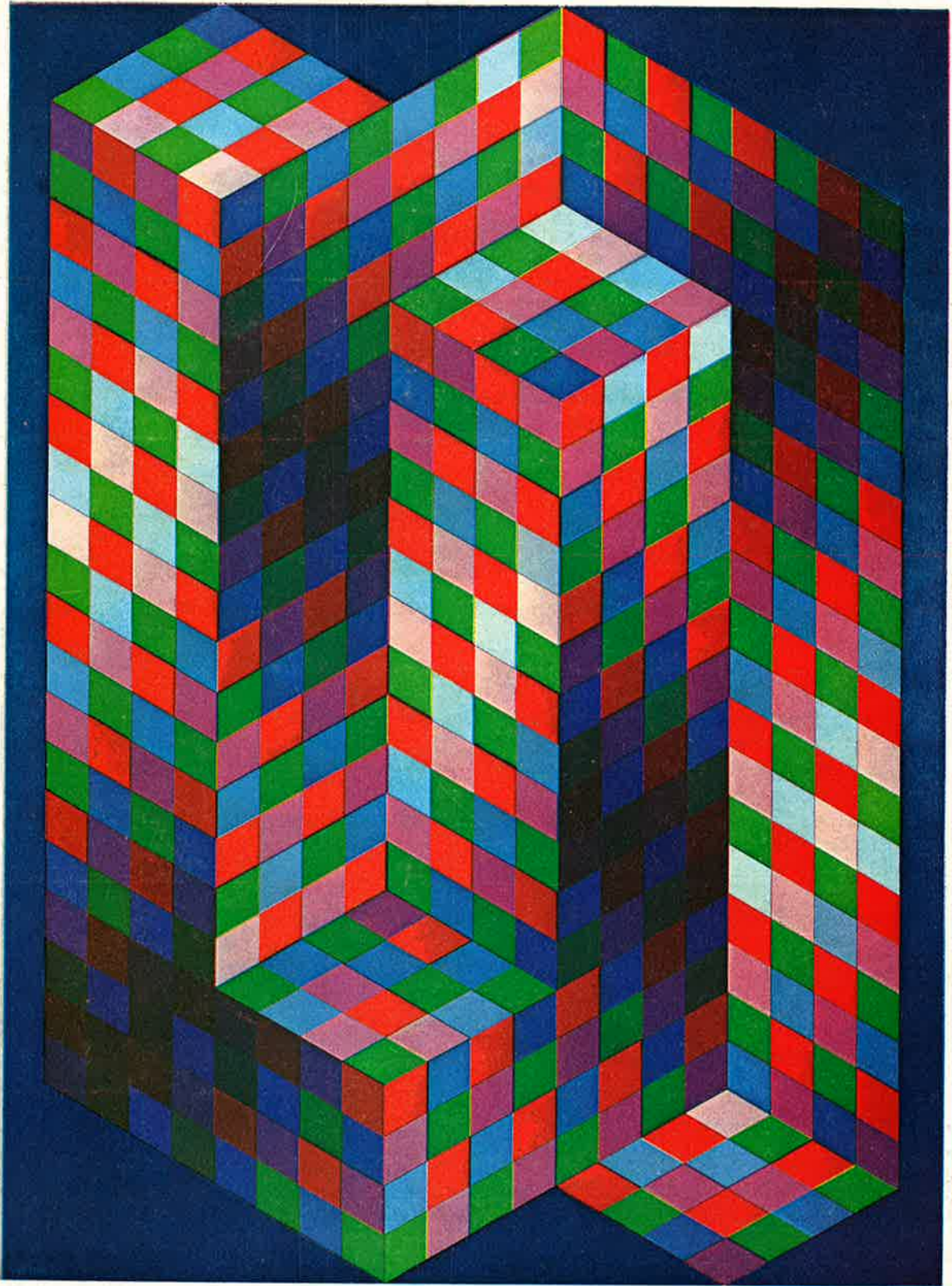
N° 7 Décembre 1973

Prévision technologique. Un exemple pratique : l'énergie

par *B. Delapalme*

Une tentative d'étude prospective sur l'orientation scolaire et universitaire

par *Maurice Reuchlin*



Vasarely : Peinture à l'huile, sur toile