

## Les livres

### Analyses des livres reçus

*M.T.P. International review of science. Organic chemistry, serie one. Vol. 10: Free radical reactions, Consultant editor D. H. Hey F.R.S., Editor W. A. Waters F.R.S., publié par Butterworths, Londres, 1973; 319 p.; £ 10,00.*

Les chimistes qui étudient les réactions de radicaux libres sont plus concernés par l'élucidation des mécanismes du changement chimique que par la synthèse de nouveaux composés. Comme les théories ne peuvent se réduire à une tabulation formelle par une calculatrice même la plus compliquée, la publication de mises au point, telles qu'on en trouve dans ce volume, est essentielle pour tous ceux qui désirent se mettre au courant des développements récents de la pensée scientifique. Cependant le sujet de la chimie des radicaux libres est encore dans une telle croissance qu'il a fallu choisir des thèmes majeurs sélectionnés pour cet ouvrage qui couvre deux ans jusqu'à septembre 1971.

Des mesures récentes et des théories concernant la structure et les réactivités des radicaux libres sont largement examinées dans le premier chapitre, y compris une section sur la substitution aromatique homolytique, question classique mais toujours d'actualité. Les structures et réactions des ions radicaux font l'objet du chapitre 10, dont l'importance pour les mécanismes de polymérisation est si grande. Les chapitres 2 à 4 présentent des développements de réactions générales connues du carbone et du soufre pour lesquels peu de réactions réellement nouvelles ont été publiées ces deux dernières années. La chimie des peroxydes a retenu particulièrement l'attention, en raison de son importance pratique. Ici, il a semblé nécessaire de montrer l'interconnection des réactions homo- et hétérolytiques.

Les chapitres 6 et 7 montrent l'extension de la chimie des radicaux libres à des hétéroéléments : en particulier l'azote. Le chapitre 7 consacré à l'oxydation phénolique, est d'une grande importance par ses implications dans la biosynthèse des produits végétaux.

Un chapitre, traitant des réactions des ions des métaux de transition, est axé sur les processus de transfert monoélectronique et montre que des théories de mécanismes de réactions homolytiques peuvent et doivent être appliquées aussi bien en chimie minérale qu'en chimie organique.

Le dernier chapitre montre que lorsque des composés organiques en solution, et même des organismes vivants, sont soumis à des radiations ionisantes ils produisent, par le moyen d'électrons solvatés, des atomes d'hydrogène et des radicaux hydroxyl, des radicaux organiques libres dont beaucoup ont souvent été décrits antérieurement. Il montre que la radiochimie n'est pas une science spécialisée, mais bien plutôt une technique expérimentale qui donne une information qui peut maintenant être unifiée avec les autres branches de la chimie organique et de la biochimie.

*J. P. Dole-Robbe.*

*Ultrapureté. Méthodes et techniques, par M. Zief et R. Speights, publié par Marcel Dekker Inc., New York, 1972; 699 p.; \$ 37,50.*

Les difficultés concernant la haute pureté des espèces chimiques se sont posées d'abord dans l'industrie de l'énergie nucléaire puis dans celle des semi-conducteurs et se sont largement généralisées. Le présent ouvrage fait le point de la préparation, de la manipulation et du stockage de produits chimiques ultra purs.

Il comprend quatre parties. Des exemples variés de préparations nécessitant des soins spéciaux sont donnés : halogénures alcalins, purification des solvants, sodium et potassium purs, pentoxyde de phosphore, paraxylène, isopropylbenzène, eau, cholestérol. Ces exemples sont traités en relation avec la méthode physique utilisée, par exemple, sublimation, cristallisation, chromatographie gaz-liquide, distillation, etc...

La deuxième partie concerne les manipulations pouvant provoquer des contaminations ne serait-ce que par l'air. La troisième partie est relative aux récipients : verre, silice, etc... La dernière partie concerne les problèmes de l'analyse de traces d'impuretés et énumère les techniques de spectroscopie d'émission, de spectroscopie de flamme, d'analyse par activation par les neutrons de spectrophotométrie dans le visible et par titration coulométrique.

Ce livre présente de l'intérêt pour les chimistes qui ont besoin de produits ou de haute pureté.

M. Durand.

**Polymer chemistry,**  
par Bruno Vollmert (traduit de l'allemand par  
Edmund H. Immergut),  
publié par Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,  
1973; 652 p.; D.M. 72; U.S. \$ 27,50.

Il y a actuellement nombre de livres sur les polymères en langue anglaise. Certains couvrent l'ensemble du domaine, d'autres tirent vers les domaines voisins : chimie organique, chimie physique, physique de l'état solide. Il semblerait donc à première vue assez inutile de produire un nouveau livre, en plus en traduisant un ouvrage écrit en allemand.

Cependant l'ouvrage de Vollmert se distingue par la qualité de son contenu qui justifie sa publication et sa traduction. Tout en ayant un caractère éducatif de par son texte, ce livre présente de nombreuses figures et tableaux qui donnent un accès facile à de nombreuses données, tout en regrettant qu'il n'y ait pas des références bibliographiques. De plus le texte approfondit certaines propriétés et certains procédés et permet ainsi de saisir d'une manière intellectuelle plus satisfaisante des phénomènes un peu compliqués. Par ailleurs l'ouvrage présente la synthèse, la caractérisation et les propriétés des systèmes polymères d'une manière classique.

Dans le second chapitre l'accent est placé sur la description systématique et complète des différents types de processus de polymérisation et des techniques correspondantes avec un article fort bien venu sur les synthèses enzymatiques et de protéines qui ne sont pas habituellement incluses dans les ouvrages pédagogiques de chimie des polymères.

Le chapitre 3 est consacré aux propriétés de la macromolécule individuelle du point de vue chimie-physique : masses moléculaires, courbes de distribution, conformation. Ces détails fort importants sont habituellement traités superficiellement; ici un intérêt égal a été porté à l'expérimentation et à la théorie.

Le dernier et quatrième chapitre traite des états d'aggrégation moléculaire : après un préambule sur les forces intermoléculaires et les associations, l'auteur traite des solutions macromoléculaires, puis des gels, de l'état élastique et finalement de l'état solide. Cet exposé fait appel aux plus récents développements de la question.

Il convient de noter que la traduction effectuée par E. H. Immergut est non seulement une traduction mais également une mise à jour, effectuées par un homme lui-même spécialiste de ces questions. De plus la langue anglaise utilisée est très simple et intelligible.

Enfin la qualité de la présentation matérielle est excellente aussi bien par la composition typographique que par la qualité du papier. On note l'emploi du numéro de la page pour désigner les tableaux et figures qui s'y trouvent ce qui permet un report facile du texte au tableau ou à la figure désignée.

Il nous semble que le prix demandé pour un tel ouvrage (D.M. 72) n'est pas excessif vu les qualités qu'il réunit en ses 652 pages.

J. P. Dole-Rabbe.

**Fortschritte der chemischen Forschung, Topics in current chemistry. Schriftleitung: F. Boschke. Band 2g: Automation in analytical chemistry,**  
par P. Fletzke, K. Kuhn et al.,  
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 103 p.; U.S. \$ 8,90.

Ce fascicule, qui fait partie d'une série *Progrès en recherche chimique*, consacré à l'automatisme en chimie analytique, décrit 5 appareils de dosages automatiques et les applications particulières de chacun d'entre eux : analyse séquentielle de la dégradation Edman des protéines et peptides, avec un modèle construit par Beckman; utilisation de l'analyseur chimique D.S.A. 560 en médecine pour la détermination d'une quarantaine de paramètres (Beckman), ou de celui de Braun-Systematik, selon Baustein. Les autoanalyseurs Technicon pour usage médical sont passés en revue. Un chapitre, enfin, concerne les contrôles automatiques dans l'industrie. Ces articles résument ainsi les réalisations nouvelles (antérieures à 1972) de plusieurs firmes dans des domaines bien définis, le plus souvent médicaux,

et s'ils s'adressent à des réalisations analytiques, ils relèvent toutefois davantage de l'ingénierie que de l'analyse à proprement parler, cette dernière n'apparaissant que sous forme d'énumération des applications de ces appareils.

S. Courtecuisse.

**Topics in current chemistry, Band 37: Chemical lasers,**  
par K. L. Kompa,  
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 92 p.; U.S. \$ 14,10.

K. L. Kompa, qui avait déjà publié une revue sur les lasers chimiques en 1970 dans *Angew. Chem.*, et qui avait participé, aux côtés de G. C. Pimentel, à certains des premiers travaux sur ce sujet, en présente ici le point à la date de Mai 1972 (205 réf.). Rappelons que la première émission connue est celle du système  $H_2/Cl_2$  décrit par Kasper et Pimentel en 1965.

Après un bref rappel des notions physiques de base (sur les caractéristiques de relaxation des molécules) et sur les conditions à remplir pour obtenir des oscillations et des impulsions dans un système chimique, l'auteur nous livre un compte rendu complet des systèmes connus : lasers basés sur la photo-dissociation, lasers utilisant H.F., et les autres hydracides halogénés, CO, etc. Les performances obtenues en opération continue ou pulsée sont décrites en détail dans le cas du laser H.F., de loin le plus étudié à ce jour, en particulier en ce qui concerne les montages à haute puissance.

Les perspectives de développement de nouveaux lasers chimiques (grâce, en particulier, aux progrès des recherches sur les mécanismes de transfert d'énergie) sont également considérées, ainsi que l'apport des lasers chimiques aux études de cinétique.

G. Mavel.

**Topics in current chemistry, Band 42: New concepts II,**  
par M. Simonetta et al.,  
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 170 p.; U.S. \$ 22,20.

Ce fascicule comporte trois articles d'importance comparable : *Étude qualitative et semiquantitative des chemins réactionnels*, par M. Simonetta (47 p., 199 réf.). Ce chapitre comporte tout d'abord une description d'ensemble des règles de Woodward-Hoffmann et de leur application aux réactions électrocycliques, sigmatropiques, etc... L'auteur présente ensuite une discussion de l'utilisation du critère de localisation maximum pour le calcul des surfaces d'énergie potentielle des systèmes réactifs : il présente, avec un exemple à chaque fois, le cas des calculs de type E.H.M.O., S.C.F. (C.N.D.O., M.I.N.D.O.), « ab initio », etc., en terminant par le calcul des « trajectoires » dans le cas des systèmes simples.

*Théorie des graphes et orbitales moléculaires*, par I. Gutman et N. Trinajstić (45 p., 201 réf.). Les auteurs établissent d'abord (après quelques rappels sur la théorie des graphes, la représentation matricielle, etc.) l'équivalence entre la recherche des orbitales dans la méthode de Huckel et la recherche du spectre du graphe. Les théorèmes que l'on peut en déduire pour les systèmes alternants, l'établissement de la règle des  $(4n + 2)$  de Hückel, le cas des structures de Kekulé (dans le cadre de la méthode de la mésomérie) sont ensuite présentés en détail. La liste des problèmes en suspens — en particulier en ce qui concerne les systèmes non alternants — est brièvement indiquée.

*Interprétation des propriétés moléculaires basée sur le potentiel électrostatique moléculaire*, par E. Scrocco et J. Tomasi (76 p., 86 réf.). Cet article repose principalement sur les travaux originaux des auteurs visant le calcul (grâce aux ordinateurs) des interactions moléculaires à partir du potentiel électrostatique. On sait en effet déduire celui-ci de la connaissance de la fonction d'onde de la molécule isolée. Des cartes de potentiel sont ainsi présentées pour plus de vingt molécules, plus ou moins simples, allant de  $H_2O$  ou  $NH_3$  à l'adénine. Rejoignant ainsi les objectifs de M. Simonetta dans le premier article, les auteurs appliquent la méthode à la prédiction de la réactivité relative des groupements fonctionnels dans des réactions « ioniques », telle l'interaction eau-molécule organique permettant l'étude de la conformation des complexes correspondants.

G. Mavel.

**Topics in current chemistry, Band 43: New concepts III,**  
par P. Carsky et al.,  
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 115 p.; U.S. \$ 19,70.

Alors que le précédent volume de *New Concepts* était consacré à des problèmes théoriques d'orbitales moléculaires et de réactivité, celui-ci est bâti autour de deux questions du domaine de la spectroscopie.

P. Cársky et R. Zahradník traitent (56 p., 113 réf.) de l'analyse quantitative des spectres électroniques des radicaux soit par des méthodes

semi-empiriques soit (dans des cas plus rares) par des méthodes *ab initio*. Leur article s'ouvre naturellement par la présentation du traitement quantique des systèmes possédant des couches incomplètes, traitement qui emprunte son formalisme à Roothan; compte tenu des possibilités du calcul électronique, l'accent est mis sur la méthode de Longuet-Higgins-Pople, particulièrement commode à utiliser dans l'approximation Z.D.O. Des exemples variés d'analyse sont ensuite passés en revue : les premiers concernent les radicaux hydrocarbures alternants ou non alternants de taille plus ou moins importante, justiciables d'approximations assez grossières; les suivants portent sur de petits radicaux (BH<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, ...) dont on peut étudier l'ensemble des électrons de valence. Les spectres électroniques (et, dans quelques cas, photoélectroniques) correspondants sont reproduits; les résultats des analyses sont reportés sous forme de tables.

H. Hartmann, K. H. Lebert et K. P. Wanczek nous livrent ensuite une revue de la *spectroscopie de résonance cyclotronique des ions* (I.C.R.) (59 p., 264 réf.) qui se distingue de celles qui l'ont précédée dans les dernières années (dont celle de Beauchamp dans les *Ann. Rev. Phys. Chem.*) en mettant l'accent sur l'apport de la technique à la connaissance des *réactions entre ion et molécule*. Après une description très poussée du principe et de la réalisation des spectromètres (surtout du plus répandu d'entre eux, le « syrotron » de Varian) ainsi que de l'exploitation des données expérimentales, les auteurs passent aux diverses applications :

mesure des sections efficaces et des fréquences de collision;

étude des déplacements nucléophiles en phase gazeuse (tels que  $\text{CH}_3\text{FH}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{N}^+ + \text{HF}$ );

réactions de photo-dissociation, de réarrangement, etc.;

en les illustrant de nombreuses tables. Les cas les plus intéressants en pratique (réactions de l'hydrogène, des hydrocarbures, halogénures d'alcanes et d'alcènes) sont détaillés.

G. Mavel.

### **Advances in polymer science. Band 13. Thermal analysis of polymers,**

**par W. Wrasidlo,**

**publié par Springer-Verlag, 1974; 99 p.; D.M. 46.**

L'énorme développement du sujet au cours de la dernière décennie est traduit par le grand nombre de publications qui y sont consacrées, de même que des sociétés et des journaux nouvellement créés. Un ouvrage entier consacré à l'analyse thermique (R. C. Mac Kenzie, *Differential Thermal Analysis* 2 vol. Academic Press London and New York 1970-1972) y consacre un chapitre (polymères synthétiques) dans le premier volume et deux dans le second outre les explosifs et tous les chapitres généraux : thermodynamique et appareillage. Les aspects de l'analyse thermique des polymères sont trop nombreux pour être traités dans un ouvrage réduit comme celui examiné ici. L'attention est portée sur quelques problèmes de la caractérisation des polymères à l'état solide, par des techniques thermiques, un chapitre central dans la physique des polymères.

De plus les problèmes d'analyse thermique des polymères sont beaucoup trop interdisciplinaires par nature pour conduire à une ligne cohérente pour la présentation. Un choix a donc été fait et la matière retenue a été séparée en trois parties à caractère plutôt théorique.

1. L'intervalle de transition vitreuse des polymères non cristallins.

2. La transformation de ces matériaux en structures ordonnées, par cristallisation.

3. La fusion des cristaux de polymères, précédée par une partie consacrée à un aspect pratique.

4. Les techniques expérimentales avec les derniers progrès dans les mesures.

L'exposé sur les théories de la transition vitreuse est long et souligne les insuffisances théoriques, tout en insistant sur leur aspect essentiel pour la compréhension des propriétés thermiques des verres organiques. Un intérêt particulier a été porté au polyéthylène qui sert de modèle dans ce domaine, tout en constatant que des simplifications abusives ont été faites dans l'interprétation du comportement.

Avec 93 pages de textes, largement illustrées, pour 46 D.M. soit 1 F/page, c'est un ouvrage cher.

J. P. Dole-Robbe.

### **Organic molecular photophysics. Vol. 1,**

**par John B. Birks,**

**publié par J. Wiley and Sons, Chichester, 1973; 600 p.; relié, £ 13,50.**

Cet ouvrage est le premier d'un ensemble de deux volumes, de la série des « Monographs in Chemical Physics » de Wiley, qui est destiné à compléter le traité publié en 1970 par J. B. Birks dans cette même série, « Photophysics of aromatic molecules ». Cette fois ci, l'éditeur a fait appel à des spécialistes particulièrement qualifiés pour présenter, de manière approfondie, un bilan des connaissances et l'état actuel des théories concernant divers phénomènes spectroscopiques ou « processus primaires », initiés par l'irradiation des molécules organiques. Les domaines traités sont les suivants :

Chapitre 1. *La spectroscopie des états électroniques- des hydrocarbures aromatiques*, par J. B. Birks (Manchester) (55 p.), qui,

après la classification de ces états, expose pour chacun d'eux les méthodes d'observation et d'identification.

Chapitre 2. *Fluorescence des molécules aromatiques à l'état de vapeurs*, par M. Stockburger (Gottingen) (45 p.), qui montre l'intérêt de l'excitation sur un niveau vibrationnel unique pour l'observation de transitions radiatives nettes « S.V.L. fluorescence ». Sont traités également les cas d'émission de fluorescence à partir du second état excité singulet et l'étude de la relaxation vibrationnelle à l'état excité.

Chapitre 3. *Absorption et luminescence des molécules aromatiques sous hautes pressions*, par H. W. Offen (Santa-Barbara) (48 p.), qui, à l'autre extrême, examine les modifications qu'apporte la pression aux caractéristiques spectroscopiques des molécules isolées dans des matrices inertes et aux interactions entre molécules organiques à l'état excité. L'intérêt de la variation de pression est qu'elle constitue l'unique méthode permettant de modifier, de manière graduée, l'environnement d'une molécule absorbante ou émettrice.

Chapitre 4. *Transitions non radiatives*, par B. R. Henry (Winnipeg) et W. Siebrand (Ottawa et Groningue) (84 p.), lesquels, après une introduction qualitative, développent le traitement quantitatif, essentiellement mathématique, de la théorie de ces transitions chez les molécules complexes.

Chapitre 5. *Lasers à colorants organiques*, par B. B. Snavely (Rochester) (57 p.), qui décrit les dispositifs actuels correspondant aux trois types d'excitation utilisés (« pompage » laser, excitation par éclairs ou par ondes continues), ainsi que les limites d'emploi des divers colorants dans ces lasers, instruments très prometteurs par leur capacité d'être « accordables ».

Chapitre 6. *Spectres d'absorption triplet-triplet des molécules organiques*, par H. Labhart et W. Heinzelmann (Zurich) (58 p.), qui présentent les méthodes expérimentales d'enregistrement utilisées, selon l'état des molécules (milieux rigides, solutions, gaz), ainsi qu'une compilation, sous forme de tableaux, des énergies (E<sub>T-T</sub>) et coefficients d'absorption (ε<sub>T-T</sub>) publiés dans la littérature jusqu'à septembre 1971.

Chapitre 7. *Excimères intramoléculaires*, par W. Klopffer (Francfort-sur-le-Main) (45 p.), qui discute, de manière détaillée, les règles de formation de ces espèces moléculaires excitées, en fonction des structures et des conditions de milieu, en les comparant aux excimères intermoléculaires. Sont traités également les cas des polymères vinyliques, comportant des motifs aromatiques, et ceux des biopolymères, tels que les acides nucléiques, ou de leurs modèles.

Chapitre 8. *Processus à vitesse contrôlée par la diffusion*, par A. H. Alwattar, M. D. Lumb et J. B. Birks (Manchester) (53 p.), où après l'exposé des théories de la diffusion, les auteurs expliquent et interprètent l'effet de divers facteurs (viscosité macroscopique du solvant, température, tailles respectives des molécules de soluté et de solvant) sur la vitesse de ces processus. Suit une discussion sur l'origine des déviations à la relation de Stokes-Einstein qui relie le coefficient de diffusion D à la température et à la viscosité du solvant.

Chapitre 9. *Photo-éjection d'électron par les molécules aromatiques en milieu condensé*, par R. Lesclaux et J. Jousset-Dubien (Bordeaux) (30 p.), où sont présentés, de manière très claire, les principes et les exemples de photo-ionisations à deux photons et à un seul photon, en milieu rigide puis en milieu fluide, et discutés les divers modes de captures d'excitons et autres effets de solvant.

Chapitre 10. *Interactions entre excitons chez les solides organiques*, par C. E. Swenberg et N. E. Geacintov (New York) (75 p.), lesquels décrivent les nombreux types d'interactions des espèces excitées, singulet et triplets, entre elles, ainsi qu'avec les électrons ou les photons, et discutent dans le détail leurs aspects expérimentaux et théoriques, en se référant particulièrement aux effets magnétiques. Il est à noter que tous ces articles, de haut niveau, comportent une bibliographie abondante, qui s'étend souvent jusqu'à 1972, et qu'à la fin de l'ouvrage, deux tables, par auteurs et par sujets, rendent les références particulièrement accessibles. Les spectroscopistes et les théoriciens au premier chef, mais aussi leurs proches parents que sont les photochimistes, y trouveront par suite une richesse d'information scientifique qui dépasse le plus souvent celle qu'ils pourraient rapporter de l'assistance à un Symposium international consacré à ce domaine.

J. Rigaudy.

### **Zeolite molecular sieves. Structure, Chemistry and use,**

**par D. W. Breck,**

**publié par John Wiley & Sons, Chichester, 1974; 771 p.;**

**£ 18,00.**

Depuis les premiers travaux d'Union Carbide sur les zéolites synthétiques, en 1948, près de dix mille articles et brevets ont été publiés sur le sujet. L'auteur, qui a participé à ces travaux presque depuis leur début, s'est proposé de rendre compte des aspects les plus variés de ces recherches en y incluant nombre de résultats inédits obtenus dans sa Société. La littérature ainsi disponible est couverte jusqu'à fin 1972.

Leur *structure* cristalline étant la clé de leurs propriétés, l'auteur consacre une description très détaillée et très illustrée (en particulier par des vues stéréoscopiques) aux divers types structuraux que présentent les sept groupes principaux de zéolites synthétiques, en insistant sur les aspects les plus importants pour les applications

(structure des canaux, du squelette, etc.) : cinquante tableaux condensent les données essentielles pour chaque type. Les zéolites d'origine naturelle présentant, en contre point, un intérêt non négligeable, un chapitre est consacré à trente-trois types d'origine ignée ou sédimentaire.

Les méthodes de *synthèse hydrothermale* sont ensuite présentées en grand détail avec les diagrammes de phase correspondants ; de nombreux tableaux permettent l'identification (en particulier par diffraction des rayons X) des produits. Une grande part des données de ce chapitre provient de la littérature des brevets, dont la richesse est exceptionnelle en la matière. (La fabrication à l'échelle industrielle est traitée dans le chapitre final de l'ouvrage.)

Les *propriétés physiques* (optiques, électriques et diélectriques) et la caractérisation des grandeurs essentielles (état de l'eau par résonance et relaxations nucléaire et par diffusion des neutrons, structure « moléculaire » par infrarouge, porosité) sont ensuite envisagées, de même que les propriétés *chimiques* et les *réactions*. Une attention particulière est évidemment portée aux réactions d'*échange de cation* (pour lesquelles les zéolites montrent un comportement anormal comparé à celui des autres échangeurs minéraux et organiques) et d'*adsorption des gaz et vapeurs*, à l'état sec. De nombreuses courbes et tableaux résument l'essentiel des résultats obtenus sur ces questions fondamentales pour l'usage des zéolites, en particulier pour ce qui est du raffinage du pétrole et des gaz naturels. Une seule application importante, la catalyse (en particulier celle du craquage des hydrocarbures) a été laissée en dehors de l'ouvrage ; elle mérite un livre entier à elle seule, l'auteur en envisage la préparation. On trouvera donc dans cet ouvrage, une somme de connaissances — dispersées jusqu'à ce jour — et d'un intérêt considérable pour les minéralistes et les physico-chimistes, sans compter, bien sûr, tous ceux qu'intéresse l'usage des zéolites.

G. Mavel.

### *Statistical thermodynamics,*

par B. J. McClelland,

publié par Chapman et Hall, Londres, 1973.

Ce livre correspond à un cours de thermodynamique statistique. L'intention de l'auteur est de donner au lecteur d'une part un niveau de connaissance déterminé lui permettant d'appliquer concrètement ses acquisitions, d'autre part une compréhension aussi profonde que possible des principes de la thermodynamique.

Ce livre s'adresse à des étudiants en chimie physique. Il faut cependant noter qu'une bonne connaissance de la thermodynamique classique est nécessaire pour entreprendre avec profit la lecture de cet ouvrage. Après un court rappel concernant les unités utilisées appartenant au Système International et les principaux symboles, le livre est divisé en deux grandes parties :

la première (soit dix chapitres) est consacrée à la « théorie statistique » : celle de Maxwell-Boltzmann et à ses applications.

Parmi les sujets alors largement développés en raison de leur importance et des difficultés souvent rencontrées par l'étudiant pour une bonne compréhension, citons :

le calcul des propriétés thermodynamiques (énergie interne, entropie...), l'étude statistique des gaz, les changements d'état chimique avec le calcul pratique des constantes d'équilibre.

la deuxième (soit quatre chapitres) envisage des aspects complémentaires : application de la thermodynamique classique (équi-partition de l'énergie, distribution des vitesses des molécules d'un gaz parfait) ; étude du mécanisme des réactions (théorie du complexe activé) ; autres théories statistiques : loi de distribution de Bose-Einstein, de Fermi-Dirac.

A la fin de chaque chapitre, une série de problèmes permet au lecteur de vérifier l'état de ses connaissances. Ces exercices qui, souvent, permettent une meilleure compréhension de l'exposé ne sont malheureusement accompagnés d'aucun corrigé ni même de simples réponses et ceci est vraiment regrettable dans la mesure où de tels livres constituent des outils de travail.

Cet ouvrage d'un niveau élevé intéressera aussi bien le futur physicien ou le futur chimiste que le lecteur isolé, soucieux de pénétrer dans un domaine souvent mal compris de la physique.

M. Tardy.

### *Microwave spectroscopy of free radicals,*

par Alan Carrington,

publié par Academic Press, Londres, 1974 ; 264 p. ;

\$ 12,50.

Plutôt qu'une revue exhaustive des résultats obtenus en spectroscopie des microondes sur les radicaux libres, Carrington s'est proposé d'en traiter, en profondeur, quelques aspects essentiels, tant du point de vue expérimental que de celui de la théorie. Sa monographie englobe donc les études directes ou indirectes en microondes (à partir des spectres de rotation et de résonance électronique en phase gazeuse, d'une part, des expériences de double résonance optique-microondes ou de résonance sur jets moléculaires de l'autre) des trois types de « radicaux » qu'il reconnaît : molécules possédant des états électroniques fondamentaux à couche incomplète ; molé-

cules possédant des états excités instables, molécules à couche fermée mais instables dans l'état fondamental (tels  $CF_2$ ).

Chaque technique expérimentale fait donc, d'abord, l'objet d'une présentation très illustrée pour en saisir les éléments et les principes sans pour autant entrer dans le détail technologique : dans ce domaine où l'appareillage est le plus souvent de fabrication maison (ce qui « procure le même plaisir que le Meccano »), l'auteur commente quelques exemples historiques — d'une histoire toute récente, il est vrai, qui inclut en particulier la radioastronomie, science dont l'apport s'est révélé extrêmement bénéfique.

La théorie qui suit est celle des niveaux de rotation et de leur structure fine et hyperfine ; elle débouche sur l'écriture de l'hamiltonien effectif des molécules diatomiques et sur une brève discussion du cas des molécules polyatomiques. La discussion des molécules diatomiques, véritable cœur de l'ouvrage, peut être ainsi abordée sur des exemples de complexité croissante pour des systèmes dans un état  $^1\Sigma$  (Cs, AlF...);  $^1\Pi$  ( $C_2$  excité) ;  $^1\Delta$  ( $O_2$ , SO...);  $^2\Sigma$  (CN, OH,  $H_2^+$ ) ou ceux, plus nombreux encore correspondant aux états  $^2\Pi$ ,  $^2\Sigma$  ou  $^3\Pi$ .

Le cas des molécules triatomiques clôt l'ouvrage avec un traitement détaillé du seul exemple connu de molécule linéaire dans un état dégénéré (NCO) et une discussion plus systématique des molécules non linéaires possédant un électron non apparié ( $NO_2$ ,  $ClO_2$  et surtout HCO), celles à couche complète ( $HNO$ ,  $CF_2$ ,  $SiF_2$ ) étant plus rapidement traitées.

On le voit, la définition de « radical libre » qui est adoptée par Carrington est celle d'un spectroscopiste plus que d'un chimiste. L'ensemble de l'ouvrage est d'ailleurs d'une facture très personnelle, agrémentée de quelques touches d'humour et d'une lecture très agréable et très claire. On y trouvera aussi bien une introduction très progressive au sujet que des vues personnelles sur les voies d'avenir qu'il offre aux chercheurs. Il serait regrettable que l'audience de cet ouvrage ne dépasse pas le cercle des spécialistes ; tous les physico chimistes y trouveront plaisir.

G. Mavel.

### *Reactive free radicals,*

par J. M. Hay,

publié par Academic Press, Oxford, 1974 ; 158 p. ; \$ 11,50.

Rejetant la présentation classique de la chimie moléculaire, le présent volume interprète la réactivité des radicaux libres uniquement à partir de leur structure, c'est-à-dire en considérant la nature de l'orbitale contenant l'électron célibataire. Cette idée qui n'est pas originale en soi est une approche nouvelle du problème dans la mesure où l'auteur fait abstraction totalement du mode de synthèse de ces radicaux. Sous réserve de cette particularité, cet ouvrage est avant tout un ouvrage de base qui s'adresse à des étudiants du 3<sup>e</sup> cycle ou à des chercheurs désirant aborder la chimie radicalaire.

Après la présentation des radicaux et de leur chimie (62 références), les chapitres suivants traitent de leur structure (54 références), de l'énergie de dissociation des liaisons (39 références), pour aborder enfin le problème de leur réactivité (111 références) en faisant une place particulière aux effets polaires dans ces réactions (7 références).  
D. Bernard.

### *Matter energy, and life. Third edition,*

par J. J. W. Baker, C. E. Allen,

publié par Addison-Wesley, Reading, 1974 ; 232 p. ;

\$ 4,50.

Destiné avant tout à des étudiants débutant la chimie ce volume expose les principes nécessaires à la compréhension de la structure de la matière en vue d'une étude de la biologie.

L'exposé est très bien conçu et il est pratiquement impossible aux profanes de ne pas suivre la pensée de l'auteur qui, par exemple, partant des notions de matière et d'énergie réussit à introduire clairement des notions comme l'entropie et l'acido-basicité.

Ce cheminement permet une progression sans heurts de la thermodynamique à la chimie organique, cette deuxième partie traitant principalement des molécules rencontrées dans les organismes vivants, glucides, lipides et phospholipides, aminoacides et protéines. Il est bien évident que ce livre ne prétend pas être exhaustif comme un traité, mais la pédagogie dont fait preuve l'auteur pour introduire les différentes notions chimiques de base est remarquable et mérite de retenir l'attention.

D. Bernard.

### *Rodd's chemistry of carbon compounds. Second edition.*

*Volume III : Aromatic compounds, Part B,*

par S. Coffey,

publié par Elsevier, Amsterdam, 1974 ; 519 p. ; Dfl 160,00.

La présentation des « composés de la chimie du carbone » de Rodd n'est plus nécessaire puisqu'elle a déjà une excellente réputation auprès de tous les chimistes organiciens. La deuxième partie de ce troisième volume comprend les chapitres 8 à 11. Les deux premiers traitent des quinones et dérivés ainsi que des composés benzéniques

dont un substituant comprend un atome d'azote. On trouve ensuite deux chapitres relatifs aux composés organométalliques aromatiques. Le dernier traite particulièrement d'un sujet très actuel : celui des métaux de transition et constitue une intéressante mise au point dans ce domaine.

Cet ouvrage possède les caractéristiques générales de ce traité et l'on y trouve un exposé clair et complet des acquisitions récentes les plus importantes; accompagné d'une abondante bibliographie (jusqu'en 1971).

G. Cahiez.

***Ion exchange and solvent extraction,***  
**par J. A. Marinsky et Yizhak Marcus. Vol. 6,**  
**publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 301 p.;**  
**\$ 27,50.**

Faisant suite au volume 3 de la même série, ce nouvel ouvrage est consacré à divers aspects de l'*extraction liquide-liquide*, mêlant ainsi applications et recherches de caractère fondamental.

Le premier chapitre de G. Schill (57 p., 89 réf.) porte sur l'*extraction par paires d'ions des composés organiques*. Le cas des ions ammoniums, de loin le plus étudié, permet d'illustrer le rôle des différents facteurs qui jouent sur la constante d'extraction (influence du contre-ion, de la phase organique, importance des réactions parasites, etc.). Le cas, plus complexe, des ions hydrophiles est ensuite considéré : la possibilité d'utiliser des extractants qui donnent à la fois un contre-ion et, en phase organique, un complexe avec la paire d'ions qui est formée permet d'obtenir des extractions particulièrement poussées, telles qu'avec les catécholamines, en présence d'acides dialkylphosphoriques. Les applications microanalytiques de la technique sont enfin brièvement passées en revue, en y comprenant les possibilités de sélectivité qu'offre l'usage de réactions masquantes.

La *dynamique des procédés d'extraction* fait l'objet du deuxième chapitre, de G. G. Pollock et A. I. Johnson (79 p., 78 réf.). Trente-trois des contributions les plus significatives sur ce sujet (soit sous l'angle théorique — traité par analyse ou par simulation —, soit sous l'angle expérimental — en y comprenant l'étude des techniques de contrôle) sont passées une à une en revue, certaines en plusieurs pages. Les auteurs en tirent des conclusions critiques sur les types de modèles utilisés et sur leur validité. Un appendice de près de 20 pages détaille, pour le néophyte, les concepts mathématiques de base de l'analyse dynamique (en particulier en régime pulsé).

On quitte le génie chimique pour la thermodynamique appliquée avec le chapitre de H. M. N. H. Irving (49 p., 61 réf.) sur l'*utilisation du concept de solubilité en extraction liquide-liquide*, en se plaçant dans le cadre strict de la théorie des solutions régulières. Des nombreux systèmes sont décrits à titre d'exemples (extraction des nitrates d'euprotium et de thorium, des halogénures de germanium, de la 8-hydroxyquinoline, des  $\beta$ -dicétones, etc.) puis les méthodes de détermination des paramètres de solubilité.

Le dernier chapitre, de B. Weaver est volumineux (89 p.) quoique restreint à l'*extraction par solvant des terres rares et des actinides* dans leur état trivalent (à l'exception de Sc et Pu). D'une abondante littérature (538 réf.) (pour une grande part peu accessible, en particulier sous forme de rapports), il tire une présentation raisonnée dans diverses classes d'agents extractants (phosphorés, aminés, cétones, etc.) — chacune accompagnée des données disponibles sur les performances obtenues. Il considère ensuite le problème du synergisme des extractants. Les rares applications industrielles connues sont enfin citées pour clore ce chapitre.

G. Mavel.

***Careers in industrial research and development,***  
**par J. H. Saunders,**  
**publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 254 p.;**  
**cartonné : \$ 11,75; relié : \$ 7,75.**

La recherche industrielle est très souvent opposée à la recherche fondamentale. Elle est en effet entourée d'un certain mystère car ses motivations et son organisation ne sont pas toujours comprises dans l'optique universitaire, berceau de la recherche. Ce livre se veut avant tout une présentation de ce monde avec ses règles et ses contraintes, pour permettre à l'étudiant d'orienter sa carrière en connaissance de cause.

Il est abordé successivement les notions de recherche et de développement, les motivations du chercheur industriel, les règles régissant la vie industrielle, l'organisation des laboratoires, des centres de recherche et des sociétés, le recrutement et la promotion des chercheurs, le choix des programmes de recherche et leurs objectifs, le critère de créativité, le problème de la communication, les brevets,

les notions de coûts et de profits, le problème des relations publiques et enfin les facteurs humains (personnalité, sens des responsabilités, ingéniosité, ...).

Cet ouvrage, qui a donc le mérite de présenter un certain nombre d'aspects de la recherche industrielle, s'adresse avant tout aux étudiants sur le point d'entrer dans la vie active; il est à conseiller également à tous ceux, ingénieurs, chercheurs et enseignants, qui sont en rapport avec ce domaine d'activité.

D. Bernard.

***Treatise on analytical chemistry. Vol. 9, part 1: Theory and practice,***  
**par I. M. Kolthoff, P. J. Elving et E. B. Sandell Ed.,**  
**publié par John Wiley, Chichester, 1972; 552 p. ; £ 12.**

Le traité de chimie analytique dont les Professeurs Kolthoff, Elving et Sandell sont les éditeurs s'enrichit d'une nouvelle unité avec la parution de ce volume. Celui-ci constitue le 9<sup>e</sup> tome de la première partie du traité, *Théorie et pratique*, et il est consacré aux méthodes radioactives et à l'application des mesures.

Les différents chapitres qui composent cet ouvrage sont les suivants :

#### Section D 6 : Méthodes radioactives

Chapitre 94 : *Méthodes isotopiques et radioactives d'analyse : nature, étendue, limitations et corrélations*, par H. L. Finston (40 pages, 32 références).

Chapitre 95 : *Radiations nucléaires : caractéristiques et détection*, par H. L. Finston (38 pages, 15 références).

Chapitre 96 : *Séparations radiochimiques*, par C. E. Crouthamel et R. R. Heinrich (44 pages, 305 références).

Chapitre 97 : *Techniques utilisant un traceur*, par W. Seaman (68 pages, 165 références).

Chapitre 98 : *L'analyse par activation*, par V. P. Guinn (58 pages, 18 références).

#### Section E : Application de la mesure

Chapitre 99 : *Combinaison des propriétés physiques et chimiques pour la caractérisation et l'analyse*, par R. W. King (190 pages, 248 références).

Chapitre 100 : *L'analyse de traces : aspects essentiels*, par R. K. Skogerboe et G. H. Morrison (25 pages, 30 références).

Chapitre 101 : *Détermination de la pureté*, par F. H. Stross et J. H. Badley (68 pages, 175 références).

La section D 6 est conçue de manière à présenter les deux grandes méthodes radiochimiques d'analyse : celle qui utilise des traceurs (que ce soit l'analyse par indicateurs radioactifs, la dilution isotopique ou l'analyse radiométrique) (chapitre 97) et l'analyse par activation (chapitre 98). Mais afin que ces deux chapitres puissent être lus sans difficulté même par un non-spécialiste, ils sont précédés de deux autres (chapitres 94 et 95) qui sont des rappels des notions fondamentales de la radioactivité et d'un troisième (chapitre 96) qui est un exposé des différentes techniques de séparation radiochimique utilisables (échange isotopique, séparation des traceurs, méthodes électrochimiques, formation de radiocolloïdes).

La section E est, pour une part, l'aboutissement de la 1<sup>re</sup> partie du traité puisqu'elle est consacrée aux applications des mesures réalisées en utilisant les méthodes décrites précédemment. Le problème du choix de la propriété, physique ou chimique, à mettre en œuvre pour caractériser ou analyser une substance (principalement organique) est particulièrement bien traité dans le chapitre 99. Il en est de même du problème de l'analyse des traces (chapitre 100) qui revêt bien souvent une importance capitale; après un rappel des techniques de mesure instrumentale utilisables dans ce domaine, et des problèmes de prétraitement et d'échantillonnage, les auteurs terminent ce chapitre par un aperçu sur les questions de précision et de sélectivité, très importantes dans ce cas. Le dernier chapitre, consacré à la détermination de la pureté d'une substance, se rattache tout naturellement au précédent. Après avoir rappelé les différentes méthodes de séparation utilisables pour isoler un produit pur, les auteurs passent en revue les différents moyens de déterminer son degré de pureté (méthode mesurant une propriété physique du produit, méthodes chimiques et électrochimiques, colorimétrie, méthodes spectroscopiques et radiochimiques).

La réputation du Traité de chimie analytique du Professeur Kolthoff n'est plus à faire pour qu'il soit encore nécessaire de recommander cet ouvrage auprès des chimistes analystes. Mais au-delà de ceux-ci, nous pensons qu'il peut intéresser l'ensemble des chimistes pour qui la caractérisation d'un produit ou la détermination de son degré de pureté sont des problèmes courants.

G. Durand.