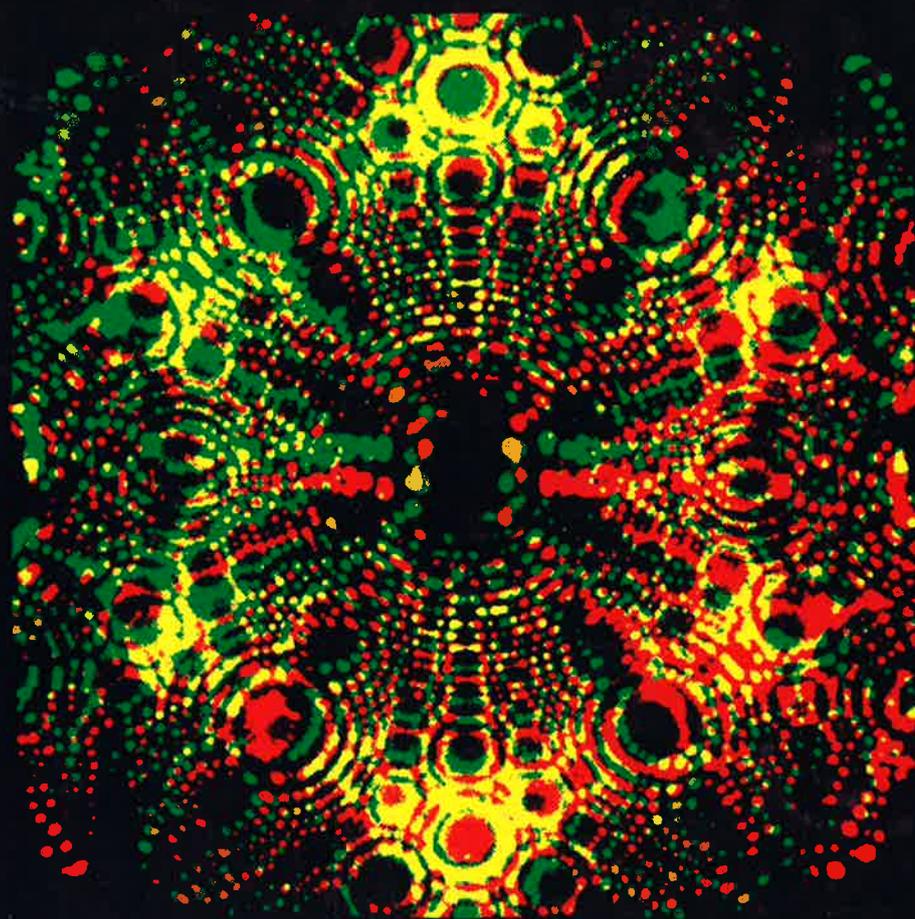


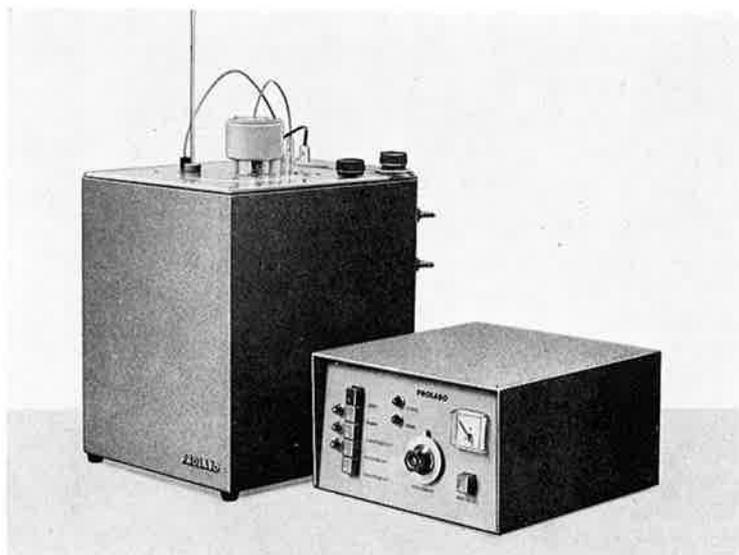
**L'actualité
chimique**

publiée
par la
Société
Chimique
de France

**Février 1976
n° 2**



CALORIMÈTRE ADIABATIQUE de précision à régulateur différentiel automatique



Le calorimètre à régulateur différentiel automatique est absolument *adiabatique*, c'est-à-dire que les échanges thermiques entre leseau calorimétrique et l'enceinte extérieure sont rendus suffisamment faibles pour être pratiquement négligeables. Ceci est obtenu en ajoutant aux dispositifs isolants habituels des calorimètres PROLABO un régulateur automatique qui asservit à tout instant la température de l'enceinte externe à celle du seau calorimétrique. Les échanges thermiques, qui sont **proportionnels aux différences de température**, se trouvent de ce fait pratiquement réduits à zéro, et il n'y a plus aucune correction à effectuer.

Grâce à ce nouveau système de régulation les **températures** initiale et finale du seau calorimétrique **sont stables**. Il n'est donc plus nécessaire de pointer périodiquement le thermomètre, deux lectures **suffisent**, l'une avant, l'autre après la combustion.

Comme il n'y a plus de corrections thermiques, les calculs sont très simples. Au total une chaleur de combustion se détermine en *moins d'une heure*, temps de préparation et calculs compris. De plus

comme la surveillance n'est pas constante un opérateur peut vidanger, nettoyer et préparer une bombe pendant qu'une seconde est en opération ou même conduire *plusieurs calorimètres* en même temps.

Le schéma de principe ci-dessous montre la constitution de l'appareil.

On reconnaît d'abord la *bombe calorimétrique*, le *seau calorimétrique* avec le moteur d'agitation M et le *thermomètre calorimétrique* Th. L'enceinte extérieure munie de l'orifice de vidange avec robinet R2 T3 est mise en communication par la pompe avec la *chambre de conditionnement* de l'eau de circulation. L'eau de l'enceinte extérieure circule donc à grande vitesse en circuit fermé entre cette enceinte et la chambre de conditionnement.

Cette chambre est munie d'une *double enveloppe réfrigérante* à deux orifices T1 T2. On y fait circuler de l'eau de ville dont le débit est réglé par un robinet. Elle possède un *chauffeur* de 800 watts commandé par le régulateur différentiel automatique.

Ce régulateur surveille la température du seau et de l'enceinte extérieure par l'intermédiaire des *sondes à résistance de platine* S1 et S2. Toute différence de température entre le seau et l'enceinte extérieure se traduit par un déséquilibre du pont dans lequel sont montées les sondes. Ce déséquilibre, amplifié par un *amplificateur à transistors* actionne un relais qui met sous tension le chauffeur de 800 W de la chambre de conditionnement si la température de l'enceinte est inférieure à celle du seau et qui le coupe dans le cas contraire. La température de l'enceinte est ainsi constamment *maintenue égale* à celle du seau.

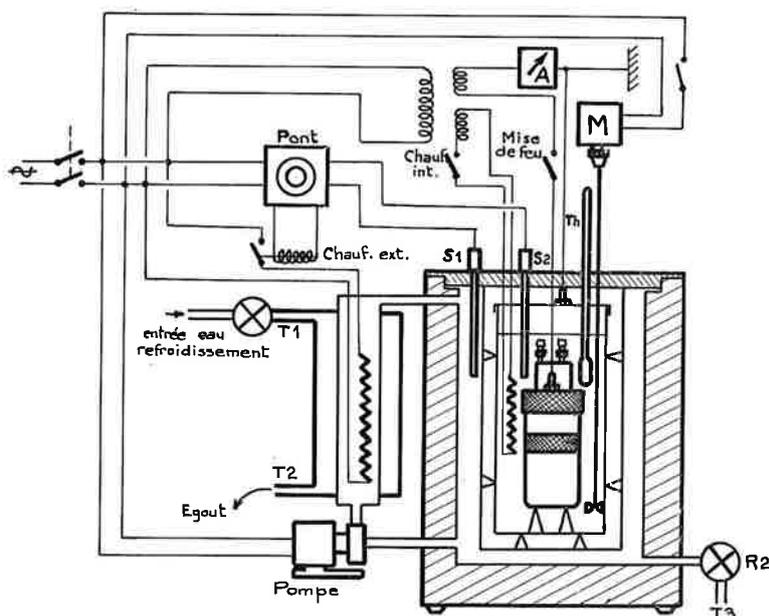
On reconnaît enfin sur le schéma un dispositif de *mise de feu* commandé par un bouton-poussoir et contrôlé par l'ampèremètre de contrôle A, et un dispositif de *chauffage intérieur* à commande manuelle destiné à porter la température initiale à la valeur choisie. La vitesse de montée est de 0,5 degré par minute.

Le calorimètre est construit en deux parties. D'une part un *grand coffret* contient le seau calorimétrique, l'enceinte extérieure, la pompe et la chambre de conditionnement. D'autre part un *coffret de commande et de contrôle* contient notamment l'amplificateur et le relais. Ces deux coffrets sont reliés par un câble multiconducteur de 2 mètres.

On reconnaît sur le dessus du grand coffret le thermomètre calorimétrique, le moteur d'agitation du seau, les sondes et les boutons de commande des robinets de vidange et de réglage du débit d'eau de refroidissement.

La façade du coffret de commande et de contrôle porte les contacteurs de commande de la pompe de l'agitateur et des chauffeurs, les voyants qui donnent l'état de la température de l'enceinte par rapport à celle du seau, le potentiomètre d'équilibrage du pont et le contacteur de mise de feu avec l'ampèremètre de contrôle.

Le seau calorimétrique reçoit les bombes calorimétriques PROLABO de 350 ou de 450 cm³. Les thermomètres recommandés par le constructeur sont les thermomètres calorimétriques PROLABO divisés en 1/100 °C, sur lesquels les millièmes de degré se lisent facilement, ils portent le point zéro. Le poids du réservoir, le poids de la tige et le poids du mercure sont gravés sur chaque instrument, ce qui permet de calculer « la valeur en eau » de sa partie immergée.



Téléphone : (1) 355.44.88
Télex : 680 566 PROLABO PARIS
Adresse postale :
B.P. : 200, 75526 PARIS CEDEX 11

PROLABO

12, rue Pelée
75-PARIS XI^e



Sommaire

- 3 Point de vue**
L'induction scientifique et les lois naturelles
par Robert Blanché †
- 5 Faisons le point**
Calorimétrie de réaction dans le fluor. Thermochimie des composés fluorés
par Georges T. Armstrong
- 15 Méthodes et techniques**
Thermochimie des équilibres en solution. Étude calorimétrique des constantes de stabilité des complexes (1^{re} partie)
par Paul Cléchet et Henri Tachoire
- 22 Enseignement**
Former des chimistes pour le 21^e siècle
par David R. Williams
- 27 Recherches. Développement. Appareils. Produits nouveaux...**
- 36 Pages d'histoire**
Baeyer
par Chemicus
- 37 Les livres**
Analyses des livres reçus
- 41 Communiqués et informations**
- 44 Informations S.C.F.**
Élections
Réunions
Communiqués
Compte rendu des séances des Sections régionales
Nouveaux Membres
Demandes et offres diverses
- 53 Fiches de demande d'adhésion et cotisations**
- 55 Fiches de changement d'adresse**

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
Alain Horeau
Président de la S.C.F.
Maurice-Marie Janot
Membre de l'Institut
Paul Laffitte
Membre de l'Institut
André Michel
Ancien Président de la S.C.F.
Henri Moureu
Membre de l'Institut
Henri Normant
Membre de l'Institut
Raymond Paul
Correspondant de l'Institut
Charles Prévost
Ancien Président de la S.C.F.
Jacques Tréfouel
Membre de l'Institut
Léon Velluz
Membre de l'Institut

Abonnements

(pour 10 numéros)

Membres de la S.C.F.

Les Membres de la Société versent une cotisation annuelle de 70 F qui leur donne droit à un abonnement préférentiel de 50 F à cette revue.

Non-membres

France, Europe, Afrique du Nord : 80 F
Autres pays (envoi par avion) : 130 F

Toute demande de changement d'adresse doit être accompagnée du numéro de code de l'abonné et d'une somme de 10 F (chèque ou timbres).

C.C.P. Paris : 280.28

Prix du numéro : 9 F

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

Point de vue

L'induction scientifique et les lois naturelles *

par Robert Blanché



Peu après nous avoir donné ce texte de présentation de son dernier livre, le logicien Robert Blanché, qui fut Professeur aux Facultés de Caen et de Toulouse, décédait le 6 décembre 1975, à l'âge de 77 ans. Robert Blanché fut, sans aucun doute, l'instigateur, en France, de l'enseignement de la logique moderne. Voici les titres des œuvres qui jalonnent sa carrière : La science physique et la réalité (1946) ; Attitudes des idéalistes (1948) ; L'axiomatique (1955) ; L'introduction à la logique contemporaine (1957) ; La structure intellectuelle (1966) ; La science actuelle et le rationalisme (1967) ; Raison et discours (1967) ; La logique et son histoire, d'Aristote à Russell (1971) ; L'épistémologie (1972).

A prendre les choses en gros, on peut caractériser l'induction scientifique comme l'opération qui consiste à aller des faits à la loi, ou du particulier au général. Ces formules sont courantes, et elles peuvent être conservées, mais à condition qu'on reconnaisse que les mots de fait et de loi, ceux de particulier et de général, sont encore bien vagues, et qu'ils revêtent des significations différentes selon les auteurs. Si l'on veut en préciser le sens, on ne tarde pas à voir que, loin d'être superposables, chacune de ces définitions renvoie à une conception qui s'oppose à l'autre plutôt que de la compléter.

* P.U.F. Collection SUP, n° 114 ; 176 p. ; 26 F.

Le passage du particulier au général renvoie à une philosophie du genre, alors que la science moderne, surtout sous sa forme la plus achevée, c'est-à-dire la physique, renvoie à une philosophie de la loi. Or ces deux philosophies, comme Bergson notamment l'a souligné, s'opposent plus qu'elles ne s'accordent : la pensée par genres étant celle qui joue essentiellement dans la science antique, tandis que la science moderne met au premier plan la notion de loi. D'une part donc un emboîtement hiérarchique d'espèces et de genres, d'autre part un système de relations mathématiques. Or, dès qu'on pousse chacune de ces formules, on s'aperçoit vite que, loin de s'accorder, elles s'opposeraient plutôt entre elles comme s'opposent une philosophie du genre et une philosophie de la loi. On se trouve ainsi conduit vers deux conceptions différentes de l'opération inductive.

Il reste néanmoins entre elles quelques traits communs. D'abord l'idée d'un point de départ dans l'expérience. Ensuite celle d'une remontée vers les principes, qui prend à rebours l'ordre déductif. D'où son caractère essentiellement conjectural : la valeur d'une induction se juge non par sa cohérence logique, mais par son accord avec l'expérience.

Nous venons de dire que ces deux conceptions de l'induction s'illustrent par la différence entre la science antique et la science moderne. Mais il ne faut pas oublier qu'entre ces deux façons d'entendre la connaissance scientifique s'en intercale une troisième qui, logiquement et historiquement, peut être regardée comme une transition. La première philosophie de l'induction repose sur une pensée statique, celle du rapport d'un attribut à une substance : pensée qui trouve normalement son expression verbale dans la phrase nominale.

Mais si, plutôt qu'aux propriétés des choses, on s'intéresse à la succession des événements, telle qu'elle s'exprime dans la phrase dite verbale, on débouche sur une autre philosophie, qu'on peut appeler phénoméniste ou causaliste, qui s'occupe de l'enchaînement des phénomènes dans le temps. Après une physique de la substance,

dont l'instrument intellectuel est le concept générique, on voit ainsi apparaître une physique de l'événement, dont l'instrument intellectuel est la liaison causale, en attendant l'avènement d'une physique des relations quantitatives, dont l'instrument intellectuel est la fonction mathématique.

D'où trois façons majeures d'entendre l'extrapolation inductive. Une extrapolation générique, qui conclut de quelques à tous, de l'individu à l'espèce ou de l'espèce au genre, selon un principe de la permanence substantielle de ces espèces et de ces genres. Une extrapolation spatio-temporelle, qui conclut de ce qui se passe ici et maintenant à ce qui se passera partout et toujours, selon un principe de constance dans les liaisons causales entre phénomènes. Une extrapolation fonctionnelle, qui conclut de quelques données numériques à la courbe et à son équation, selon ce qu'on pourrait appeler un principe du déterminisme quantitatif.

L'histoire de la science confirme bien cette vue. Comme l'a noté Lalande, une science à l'état naissant s'occupe essentiellement de constituer des genres et d'aboutir à des classifications; celles-ci préparent un second état de la science où l'on recherche les liaisons causales; mais la connaissance de telles liaisons entre termes hétérogènes ne satisfait pas encore l'esprit, parce qu'elle reste vague et ne dépasse pas le niveau des constatations empiriques; c'est pourquoi les sciences les plus avancées substituent de plus en plus aux relations causales des rapports mathématiques. De même Bachelard : « L'explication par la *substance* tend à céder le pas, même en chimie, à une explication par les *causes*, ou plus exactement à une explication par les *fonctions mathématiques*. »

L'opération inductive ne doit donc pas s'entendre de la même façon selon qu'on a affaire à un rapport entre attributs, à un rapport entre événements, à un rapport entre dimensions. Mais cette première division ne suffit pas à rendre compte des variétés de l'induction. Une seconde distinction doit se composer avec elle selon la façon dont on conçoit l'idéal scientifique. Celui-ci a toujours oscillé entre deux pôles d'attraction. De sorte qu'une division binaire vient recouper la suite de nos trois grandes étapes. A chacune d'elles, il faudra donc distinguer entre deux manières de concevoir la cohérence des attributs, la liaison causale, le rapport fonctionnel.

La première condition pour qu'une proposition puisse être prise en considération par la science, c'est qu'elle soit contrôlable

par l'expérience; sinon, c'est un énoncé dénué de sens, ou du moins de sens scientifique. Or, si l'on fait passer avant tout autre cette exigence de sécurité expérimentale, on s'engage dans la voie d'une certaine déontologie scientifique, dont le positivisme de Comte donne une expression parfaitement nette. Renonçant à connaître les causes intimes des phénomènes, la science « s'attache uniquement à découvrir leurs lois effectives... L'explication des faits n'est plus désormais que la liaison entre les divers phénomènes particuliers et quelques faits généraux ». La théorie n'est rien de plus qu'une systématisation, nous dirions aujourd'hui une axiomatisation, d'un certain nombre de lois. Cette première philosophie de la science peut être qualifiée de positiviste, par référence à Comte; ou d'empiriste, par son souci de ne jamais dépasser l'expérience; ou encore de phénoméniste puisqu'elle s'en tient à la connaissance des phénomènes sans viser les choses en soi qui sont censées les sous-tendre.

Seulement, à cette façon d'entendre l'impératif scientifique s'en oppose une autre, comme l'a vigoureusement souligné Em. Meyerson. La science exige le concept de chose, et ne se contente pas d'avoir affaire à leurs manifestations phénoménales; et elle recherche l'explication, c'est-à-dire qu'elle ne se satisfait pas de simplement relier les faits par des lois, elle veut connaître la raison explicative de ces lois. Le souci de positivité subsiste, mais il se subordonne à un souci d'intelligibilité. La prudence des positivistes les a paradoxalement rendus imprudents dans la limitation de la recherche scientifique : on sait quels démentis leur ont été infligés, depuis un siècle, par les développements de la physique.

La rivalité entre ces deux conceptions de l'idéal scientifique apparaît avec une parfaite clarté dans le conflit qui opposa, pendant la seconde moitié du XIX^e siècle, les partisans du mécanisme et ceux de l'énergétique. Mais on en trouve bien d'autres manifestations dans l'histoire de la science, par exemple dans l'opposition des cartésiens et des newtoniens, ou encore, pour remonter plus haut, dans la division, classique dans l'Antiquité et le Moyen âge, entre une astronomie « formelle » et mathématique, et une astronomie « physique » ou explicative. Les physiciens se laissent ainsi répartir en deux camps, selon le rapport qu'ils établissent entre physique expérimentale et physique théorique, et la préférence qu'ils accordent à l'une ou à l'autre.

Ces différences vont naturellement se répercuter sur la façon de concevoir l'opération

inductive, à quelque étape que ce soit du développement de la science. Pour un empiriste, les lois auxquelles elle aboutit ne sont que des « faits généraux », sa démarche n'est rien de plus qu'amplifiante. Les lois n'expriment que la constance de certaines conjonctions expérimentales, leur universalité n'est rien de plus qu'extensive, celle d'un « partout » et d'un « toujours ». Pour un rationaliste, au contraire, l'induction serait comparable à un saut en hauteur plutôt qu'en longueur; elle n'est pas essentiellement une généralisation, mais une analyse, une remontée vers les principes. L'induction, c'est avant tout le passage du fait à l'idée. L'établissement des lois et leur organisation en théorie ne diffèrent pas en nature, mais seulement en degré.

Cette dualité se manifeste au niveau même de la physique théorique, comme l'illustre bien le conflit contemporain sur l'interprétation à donner de l'indéterminisme en physique quantique. Comment entendre les lois probabilitaires qu'elle établit? Selon les uns, l'indétermination est une donnée ultime pour le savant; si l'on s'en tient, comme le demande l'empirisme, à ce qui est observable, on doit s'arrêter sur une probabilité elle-même reconnaissable à la fréquence. Mais on peut aussi, selon une exigence rationaliste, refuser de s'en tenir à cette fréquence en tant que donnée brute, et en chercher l'explication par l'hypothèse d'un déterminisme plus profond. On reconnaît là l'opposition entre les deux tendances qui se manifestent dans toute l'histoire de la science, et dans l'interprétation de l'inférence inductive.

Si l'on compose cette dualité d'inspiration avec les trois façons essentielles que nous avons reconnues d'entendre l'opération inductive selon qu'on la conçoit comme visant à établir un rapport entre qualités, ou entre phénomènes, ou entre dimensions, on obtient six cases, qui se laissent organiser en un tableau à double entrée. Sans doute a-t-on, en combinant diachronie et synchronie, et en recoupant ainsi les trois grandes étapes du développement de la science par la bipolarité permanente de l'idéal scientifique, passablement stylisé. On ne doit pas oublier qu'il y a des formes de passage et des conceptions mixtes, et que les types ainsi dégagés se présentent rarement à l'état tout à fait pur. Qu'il ne s'agisse pas cependant ici d'une construction arbitraire, c'est ce qu'atteste l'histoire des sciences. La majeure partie du livre est consacrée à le montrer par des exemples tirés de cette histoire. On peut donc présenter ce tableau à six cases comme une sorte de grille qui aide à reconnaître les formes maîtresses, les « bonnes formes », de l'induction scientifique et à les situer les unes par rapport aux autres.

Faisons le point

Calorimétrie de réaction dans le fluor. Thermochimie des composés fluorés

par Georges T. Armstrong
(Thermochemistry Section, Physical Chemistry Division,
Institute for Material Research, National Bureau of Standards,
Washington, DC 20234, U.S.A.)

Dans cette mise au point, on envisagera l'intérêt du fluor en calorimétrie de réaction, les avantages et les difficultés liés à son emploi. On décrira les techniques développées au National Bureau of Standards dans le domaine de la calorimétrie à la bombe et de la calorimétrie de flamme, techniques qui font intervenir, comme oxydant, le fluor ou des composés fluorés. Leur application à l'étude de substances telles que CF_4 , BF_3 , CIF , CIF_3 , les composés réfractaires, comme B_4C , sera envisagée. L'exactitude obtenue et le domaine de mesures possible seront examinés en relation avec le rôle de la thermochimie des composés fluorés.

I. Introduction

Le fluor est une véritable pierre angulaire de la chimie. L'étude de ses propriétés fournit en général les données nécessaires à l'établissement de corrélations entre les propriétés des différents éléments. Dernier élément de la seconde période (à couche incomplète) et premier élément de la colonne des halogènes, l'atome de fluor occupe un angle de la classification de Mendeleïev (figure 1). De tous les atomes qui acquièrent une configuration stable par formation d'une couche à huit électrons, l'atome occupant cette position possède le noyau le plus petit et correspond à l'ion le plus petit.

Actuellement, l'un des buts principaux de la thermochimie est de connaître les propriétés des éléments et de leurs composés. A l'aide

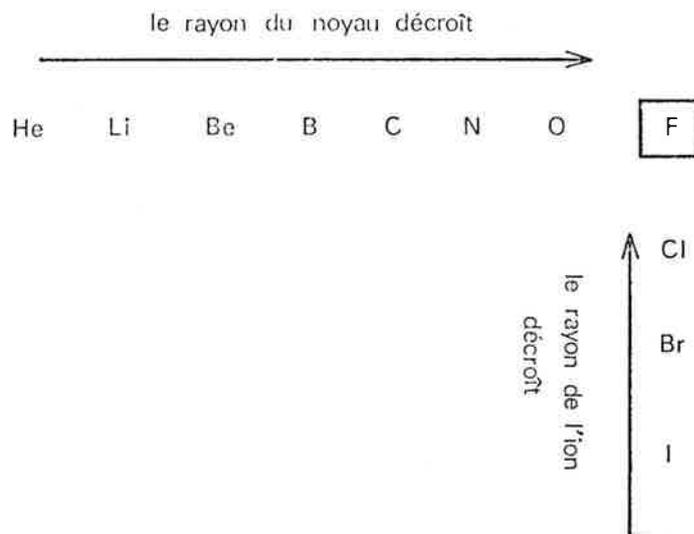


Figure 1.
Le fluor dans la classification périodique.

de corrélations ou de modèles, on pourra, par la suite, évaluer les propriétés de toute substance avec l'exactitude requise par les applications envisagées. Pour la plupart des autres éléments, les procédés de corrélation permettent d'utiliser l'interpolation et l'extrapolation pour contrôler la fiabilité des méthodes de prévision. Dans le cas d'un élément qui occupe un angle de la classification périodique, aucune interpolation n'est réalisable. Les seules prévisions possibles, à partir des propriétés des autres éléments, font appel à des extrapolations.

Les propriétés des composés fluorés ont fait l'objet de prévisions qui se sont révélées inexactes. Le tableau 1 donne quelques exemples : il contient les valeurs numériques prévues, il y a quelques années, en l'absence de données expérimentales, pour les enthalpies de formation de certains composés. Il donne également les valeurs obtenues, plus récemment, par l'expérience.

Tableau 1.
Chaleur de formation de composés fluorés (ΔH_f estimé et mesuré).

Composés	$\Delta H_f / \text{kJ mole}^{-1}$		Erreur
	Estimé	Mesuré	
NbF ₅ (c)	- 1 431	- 1 807	376
PF ₅ (g)	- 1 318	- 1 595,8	278
	- 1 757		- 161
RuF ₅ (c)	- 1 255	- 892,9	- 362
SF ₄ (g)	- 653	- 718,4	+ 65
TaF ₅ (c)	- 1 255	- 1 903	+ 648
	- 1 506		+ 397
Erreur moyenne : 327 kJ mole ⁻¹			
Écart moyen : 177 kJ mole ⁻¹			

[Les valeurs estimées sont empruntées à la mise au point d'Armstrong et Krieger (1962) (1)].

L'erreur moyenne atteint 327 kJ mole⁻¹ et l'écart moyen 177 kJ mole⁻¹. Les enthalpies de formation obtenues sont systématiquement inférieures à celles qui ont été prévues (plus négatives). Les propriétés thermochimiques des composés de tout élément sont en général plus intéressantes que celles de l'élément lui-même : le tableau 2 indique quelques réactions déjà étudiées qui concernent la thermochimie des composés fluorés.

Tableau 2.
Processus types dont dérive la thermochimie des composés fluorés.

- (1) C₂F₃ (polymère solide) + O₂ (g) + 42 H₂O (l) = 2 CO₂ (g) + 4 (HF, 10 H₂O) (l)
- (2) BeO (c) + 2 HF (aq) = BeF₂ (aq) + H₂O (l)
- (3) NaF (c) = Na⁺ (aq) + F⁻ (aq)
- (4) SiF₄ (g) + 2 H₂O (g) = SiO₂ (cristobalite) + 4 HF (g)

Pour fonder cette thermochimie sur une base cohérente avec celle des autres substances (c'est-à-dire pour rapporter les propriétés au processus de formation à partir des corps simples dans leur état standard), il est nécessaire d'avoir étudié au moins un processus impliquant le corps simple lui-même.

Dans le cas du fluor, il n'y eut, pendant plusieurs années, qu'un nombre limité de telles réactions thermochimiquement bien connues. La formation du fluorure d'hydrogène gazeux à partir de l'hydrogène était le plus fiable parmi les processus figurant dans le tableau 3. Cette réaction fournit réellement l'information minimale nécessaire à l'élaboration de la thermochimie du fluor : le fluorure d'hydrogène

Tableau 3.
Processus en phase gazeuse impliquant le fluor sous forme de corps simple (système sans eau).

- (1) CH₄ (g) + 4 F₂ (g) = 4 HF (g) + CF₄ (g)
- (2) H₂ (g) + F₂ (g) = 2 HF (g)
- (3) NH₃ (g) + F₂ (g) = 1/2 N₂ (g) + 3 HF (g)
- (4) CH₄ (g) + 2 F₂ (g) + 1/2 O₂ (g) = CO (g) + 4 HF (g)
- (5) CH₄ (g) + (F₂ + O₂) (g) en excès = aCF₂ (g) + bCOF₂ (g) + (1-a-b) CF₄ (g) + 4 HF (g)

et ses solutions aqueuses interviennent largement dans un grand nombre de processus thermochimiques soit comme réactif soit comme produit.

Les réactions figurant dans le tableau 3 ont été étudiées avant 1960. A cette époque, elles représentaient les processus dans lesquels le fluor réagit avec l'hydrogène, ou des produits hydrogénés, pour former du fluorure d'hydrogène gazeux *. L'étude des réactions (4) et (5), qui font intervenir plusieurs oxydants, conduit à des résultats thermochimiques relativement inexacts étant données les difficultés liées à l'analyse des produits (3).

Dans les années 60, il devint évident que bâtir la thermochimie du fluor sur la réaction hydrogène-fluor (comme dans la première réaction du tableau 3) et sur d'autres réactions impliquant le fluorure d'hydrogène gazeux souffrait d'un très grave inconvénient, la grande influence de son association en phase gazeuse sur les propriétés du fluorure d'hydrogène.



Non seulement cette association fait intervenir des effets thermiques importants (figure 2) mais le degré d'association lui-même dépend beaucoup de la pression dans le domaine proche de la température ordinaire et de la pression d'une atmosphère. Ce degré d'association était alors mal connu (il est d'ailleurs influencé, dans une mesure indéterminée, par la présence d'autres gaz, produits de la réaction, réactifs en excès, gaz diluants ou porteurs). Dans ces conditions, la mesure de l'enthalpie de formation de HF (g) et la possibilité d'utiliser la valeur obtenue pour décrire tout mélange gazeux correspondant à tel ou tel processus devenaient incertaines.

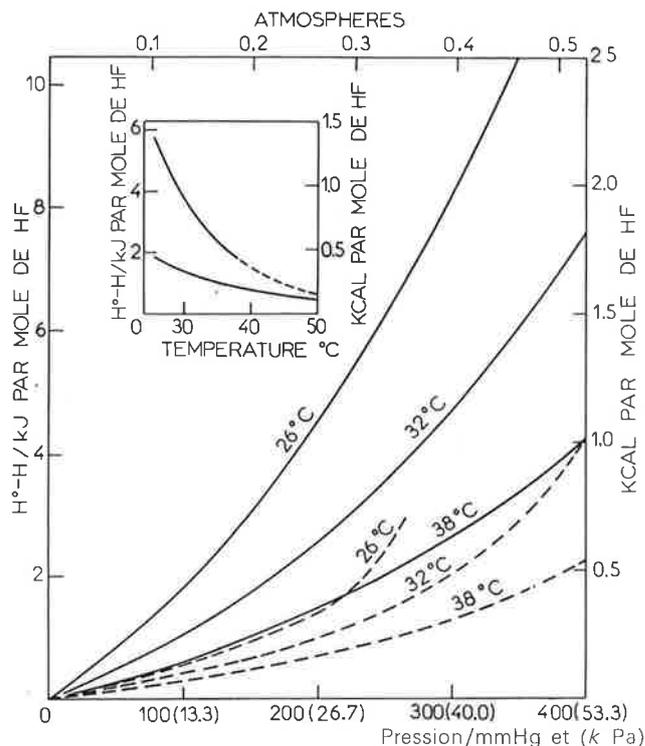


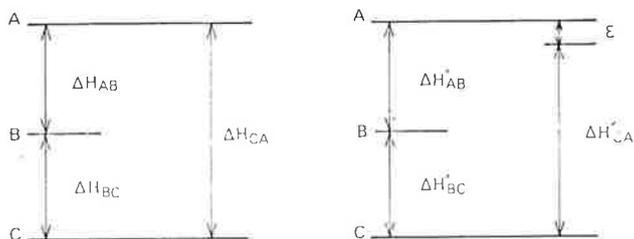
Figure 2.
Enthalpie de non-idéalité de HF (2).

Les graphes en traits continus et interrompus correspondent à différentes déterminations expérimentales.

On peut envisager de résoudre le problème en étudiant d'autres processus faisant intervenir le fluor gazeux afin d'obtenir des chemins supplémentaires entre le corps simple et ses composés. Cela présente deux avantages très importants pour l'évaluation de l'étendue du domaine d'application de la calorimétrie de réaction dans le fluor gazeux.

Cette façon de procéder fournit une certaine redondance dans l'information. Utilisant la loi de Hess, nous pouvons atteindre la même information de plusieurs façons. D'après cette loi, un accroissement

* Voir Armstrong et Jessup (2) pour étude succincte des réactions (1) à (3).



Loi de Hess
 $\Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CA} = 0$

Expérience réelle
 $\Delta H'_{AB} + \Delta H'_{BC} + \Delta H'_{CA} = \epsilon$

Figure 3.
 Application de la loi de Hess.

d'enthalpie nul est associé à tout chemin fermé. La fiabilité des mesures est vérifiée par la cohérence de cette loi et des résultats expérimentaux. Le diagramme suivant (figure 3) illustre cela. Les accroissements $\Delta H'_{AB}$, $\Delta H'_{BC}$ et $\Delta H'_{CA}$ peuvent être déterminés expérimentalement. La somme ϵ de ces quantités est une mesure de l'incohérence des expériences thermochimiques. A ce stade, nous n'envisageons pas que la loi de Hess puisse être inexacte...

Dans la mesure où il peut justifier cet écart ϵ en attribuant des incertitudes raisonnables à $\Delta H'_{AB}$, $\Delta H'_{BC}$ et $\Delta H'_{CA}$, l'expérimentateur pense qu'il maîtrise les expériences et qu'il n'intervient dans son travail aucune erreur systématique importante. Cette démonstration de l'autocohérence des résultats est importante pour la construction, sur des bases solides, de la thermochimie d'un élément, en particulier lorsque de sérieuses difficultés expérimentales interviennent.

Pour fonder la thermochimie du fluor, il est indispensable d'utiliser le fluor lui-même. Cet usage présente plusieurs avantages. Par exemple, certains processus dans lesquels intervient ce gaz permettent d'étudier la thermochimie d'autres éléments tout en évitant les difficultés liées à la mise en œuvre de certaines réactions.

Ainsi, l'enthalpie de formation des oxydes (déterminée par étude de la combustion des métaux dans l'oxygène) constitue un lien classique entre les éléments métalliques et leurs composés. Malheureusement, les oxydes métalliques sont souvent très réfractaires : la combustion d'un métal dans l'oxygène peut donner un mélange contenant un oxyde réfractaire, du métal non brûlé, et, éventuellement, des sous-oxydes.

Les fluorures, en particulier ceux qui correspondent au degré d'oxydation maximal des métaux, ont tendance à être beaucoup plus volatils

(probablement parce que le fluor fait intervenir une seule liaison à deux électrons alors que l'oxygène peut en former deux). Ainsi les fluorures produits par la combustion des métaux dans le fluor quittent la zone réactionnelle sous forme d'un gaz à haute température : cela permet d'obtenir la combustion complète du métal. La combustion du bore (tableau 4) constitue un exemple typique : dans l'oxygène, elle conduit à un mélange inséparable d'oxyde borique et de bore imbrûlé; dans le fluor, à du fluorure BF_3 gazeux; tout le bore qui n'a pas réagi reste isolé.

Tableau 4.
 La réaction du bore avec le fluor est plus « simple » que celle du bore avec l'oxygène.

$2 B (c) + 3/2 O_2 (g) = B_2O_3 (c)$	idéal
$(2 + x) B (c) + 3/2 O_2 (g) = (B_2O_3 + xB) \text{ amorphe}$	réel
$B (c) + 3/2 F_2 (g) = BF_3 (g)$	idéal
$(1 + x) B (c) + 3/2 F_2 (g) = BF_3 (g) + xB (c)$	réel

La polyvalence (réelle ou potentielle) de la calorimétrie de réaction dans le fluor est illustrée par les réactions indiquées dans le tableau 5. La combustion des substances inorganiques (avec formation de fluorures volatils) permet d'atteindre l'enthalpie de formation des fluorures. La technique permet également de déterminer l'enthalpie de formation de substances réfractaires dont les constituants forment des fluorures volatils, l'enthalpie de combustion de composés organo-fluorés (contenant ou non de l'hydrogène), l'enthalpie de combustion de substances qui conduisent à des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique et d'autres types de substances. Nous proposons la réaction 5 du tableau 5 pour réaliser, dans une bombe calorimétrique, la combustion sans oxygène d'hydrocarbures partiellement fluorés. Ce procédé éviterait la formation possible de CO_2 et COF_2 . On éviterait aussi l'inconvénient lié à la non-idéalité de HF en absorbant ce gaz par du fluorure de sodium.

Tableau 5.
 Quelques processus thermochimiques possibles faisant intervenir le fluor gazeux.

- (1) $Si (c) + 2 F_2 (g) \rightarrow SiF_4 (g)$
- (2) $B_4C (c) + 8 F_2 (g) = 4 BF_3 (g) + CF_4 (g)$
- (3) $Xe (g) + 2 F_2 (g) = XeF_4 (g)$
- (4) $C_{11}F_{24} (l) + 10 F_2 (g) = 11 CF_4 (g)$
- (5) $C_{11}H_{11}F_{13} (l) + 21 F_2 (g) + 11 NaF (c) = 11 CF_4 (g) + 11 NaHF_2 (c)$

Une série d'expériences auxiliaires serait nécessaire pour établir la différence d'énergie entre NaF et $NaHF_2$.

II. Utilisation expérimentale du fluor gazeux en calorimétrie

Dans la suite de cette mise au point, nous exposerons les procédés développés au National Bureau of Standards pour l'utilisation du fluor en thermochimie (4, 5) et nous décrirons quelques résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Par nécessité, nous mentionnerons seulement certains des excellents travaux réalisés dans d'autres laboratoires : les travaux effectués par Hubbard et ses collaborateurs au Laboratoire national Argonne, ceux de Gross et collaborateurs au Fulmer Research Institute, ceux de Plurien et d'autres au Centre d'Études Nucléaires de Saclay, ceux qui ont été réalisés à l'Académie des Sciences de Moscou, ...

Problèmes matériels

Les difficultés rencontrées habituellement dans l'utilisation du fluor gazeux sont liées à sa très grande réactivité : il attaque tous les métaux et enflamme spontanément plusieurs substances non métalliques, en particulier, les substances contenant de l'hydrogène, les éléments pouvant donner des fluorures volatils et quelques composés de ces éléments. La toxicité du fluor lui-même, celle du fluorure d'hydrogène et de quelques fluorures facilement hydrolysables entraînent des difficultés supplémentaires.

Les difficultés liées à l'usage du fluor gazeux peuvent être surmontées (mises à part celles liées à sa toxicité) par l'emploi de matériaux de construction convenable (figure 4) et la préparation des surfaces en contact avec le fluor ou les produits de réaction.

On dispose maintenant de matériaux métalliques résistant au fluor jusqu'à des pressions de 2 ou 3 MPa (20 ou 30 atmosphères). Fortuitement, ce sont parmi les plus intéressants du point de vue de la résistance mécanique, de l'usinage et du prix de revient. L'acier inoxydable, le monel, le nickel peuvent être soudés ou brasés à l'argent. On peut les obtenir sous forme de tubes, barres, lingots et tôles, en produits manufacturés, sous forme de vannes, de manomètres, de régulateurs de pression.

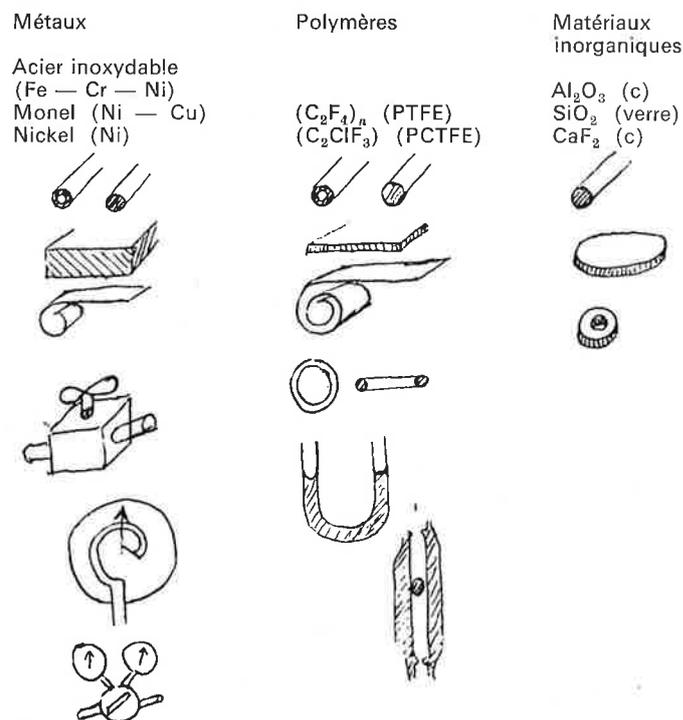


Figure 4.
 Matériaux utilisés en présence de fluor; quelques formes disponibles.

Il est aussi facile de se procurer des matériaux non métalliques qui résistent au fluor jusqu'à des températures moyennes. On peut obtenir du polytétrafluoroéthylène (PTFE) et du polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) sous des formes variées. Il existe par ailleurs des joints toriques et des débitmètres en PTFE et PCTFE, des graisses et des huiles à base de polymères de plus faibles masses moléculaires.

Comme isolant thermique et électrique, il est possible d'utiliser des matériaux inorganiques comme l'oxyde d'aluminium, le fluorure de calcium ou d'autres fluorures. Le quartz, et même le verre, peuvent être utilisés en présence de fluor sec. La présence d'humidité ou de fluorure d'hydrogène, même en petites quantités, rend ces deux matériaux inutilisables.

Il est difficile de se procurer du fluor de très bonne qualité pour l'usage du laboratoire. Plusieurs fabricants peuvent livrer du fluor dont la pureté est de l'ordre de 98 à 99 %.

Le procédé de préparation du fluor par électrolyse est simple dans son principe et il est possible d'acheter ou de construire la cellule électrolytique. Cependant, s'il est possible de trouver une source commerciale, il n'est pas recommandé de préparer du fluor au laboratoire.

Le procédé de fabrication fournit du fluor de meilleure qualité lorsqu'il est utilisé de façon continue comme c'est le cas dans une installation commerciale. Si cette qualité commerciale ne donne pas une pureté suffisante, il est recommandé d'acheter le gaz et de le purifier.

Le seul procédé qui permette actuellement d'obtenir un gaz de pureté supérieure à 99 % est fondé sur la distillation fractionnée [Hubbard et collaborateurs, Laboratoire national Argonne (6)].

On ne doit pas sous-estimer les effets toxiques du fluor et du fluorure d'hydrogène. Le plus grand soin doit être apporté à la construction d'un appareillage étanche et résistant. Heureusement, l'odorat est sensible à des quantités de fluor qui ne présentent aucun danger; cela permet d'agir à temps s'il se produit de petites fuites. Une libération massive de fluor peut avoir des conséquences catastrophiques dans un laboratoire à cause de la toxicité du gaz et des risques très élevés d'incendie. Nos laboratoires sont donc équipés de hottes et de systèmes de ventilation de secours.

La résistance des matériaux de construction à l'attaque du fluor est limitée au domaine des moyennes températures. A température élevée, tous les matériaux déjà signalés peuvent s'enflammer et brûler dans une atmosphère de fluor pur. Une pression élevée de fluor conduit à une combustion plus vive et un incendie violent peut se produire si le matériau du conteneur s'enflamme.

Après avoir construit un appareillage, il est nécessaire de traiter sa surface en introduisant du fluor d'abord en petites quantités puis en quantités de plus en plus importantes jusqu'à ce qu'un revêtement stable ait été formé et que toutes les impuretés éventuelles aient brûlé.

Malgré tout le soin apporté dans le choix des matériaux et dans la construction de l'appareillage, nous n'avons pu éviter une certaine corrosion durant les réactions, en particulier à proximité des brûleurs. Dans un calorimètre, cette corrosion entraîne des effets thermiques parasites dont on doit tenir compte; elle tend également à modifier le caractère de la réaction et à entraîner la détérioration progressive de l'appareillage.

Il se produit toujours une certaine corrosion même lorsque les matériaux utilisés ne subissent pas d'attaque apparente. Cela est particulièrement évident pour les tiges de vanes et toutes les fermetures métal-métal. Au cours de la préparation d'un métal pour un usage en présence de fluor, il se forme une couche superficielle de fluorure, fine, adhérente et imperméable. La fermeture d'une vanne écrase cette couche au niveau de la tige et du siège, aux points de contact, et expose donc une nouvelle surface à l'attaque du fluor. Une manipulation répétée de la vanne conduit évidemment à la formation de points d'usure chaque fois que le contact tige-siège se produit.

Il est indispensable de maintenir une très grande propreté dans le vase réactionnel. Si ce vase ou les tubulures d'admission contiennent de l'humidité ou une substance organique, une réaction se produira à la première introduction de fluor; cette réaction peut conduire à la formation de « points chauds » suivie parfois de l'inflammation du métal.

Les procédés de manipulation du fluor sont actuellement bien connus

III. Calorimétrie à la bombe dans le fluor

Nous allons décrire brièvement quelques particularités de la calorimétrie à la bombe dans le fluor et donner succinctement quelques-uns des résultats obtenus.

La figure 6 représente la coupe verticale d'une bombe calorimétrique.

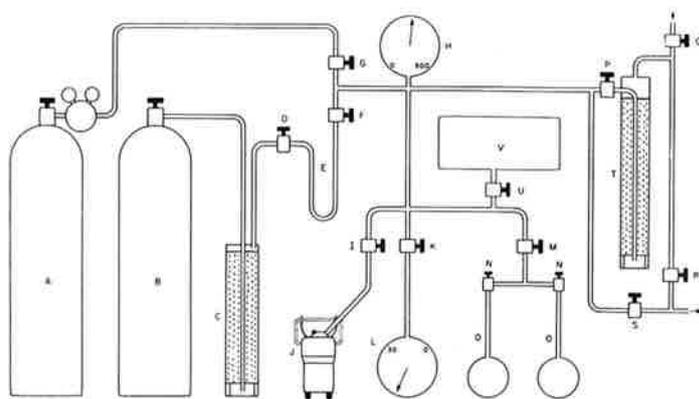


Fig. 5.
Dispositif de remplissage d'une bombe calorimétrique à fluor.

A Hélium	K Vanne pour indicateur de vide
B Fluor	L Indicateur de pression (0-760 mmHg)
C Piège pour fluorure d'hydrogène	M, N Vannes pour ballons collecteurs d'échantillons de gaz
C Vanne	P Vanne pour tour d'absorption du fluor
E Piège à azote liquide pour fluor	R Vanne vers ligne à vide via tour d'absorption
F Vanne pour fluor	S Vanne vers ligne à vide
G Vanne pour hélium	T Tour d'absorption du fluor
H Manomètre (0-35 kg cm ⁻²)	U Vanne vers réservoir-ballast.
I Vanne pour hélium	
J Bombe	

(2, 4, 5, 6, 7) et nous n'en parlerons pas en détail. La figure 5 représente le schéma d'un dispositif de remplissage d'une bombe calorimétrique (4). On voit sur ce diagramme les différents instruments permettant d'atteindre la pression désirée dans la bombe, de la vider, d'éliminer l'excès de fluor et les produits de la réaction, de prélever des produits de la réaction en vue de leur analyse. L'expérimentateur peut se protéger à l'aide d'une plaque de polyméthacrylate de méthyle (manœuvre des vannes, ...).

Tout dispositif destiné à un usage en présence de fluor doit être protégé le plus possible d'un contact avec de l'air humide. Une hydrolyse du film protecteur de fluorure pourrait se produire qui entraînerait des difficultés au cours d'une admission ultérieure de fluor dans le système (effets thermiques imprévus, formation de fluorure d'hydrogène par exemple).

L'appareillage peut être vidé à l'aide de pompes mécaniques ordinaires. Il faut éviter cependant que les gaz pénétrant dans les pompes contiennent du fluor. On peut utiliser avec succès, pour absorber le fluor, de l'alumine activée et de la chaux sodée placées dans une tour. Les gaz traversent cette tour avant d'entrer dans les pompes. Lorsque les gaz contenant du fluor traversent la tour, on peut apprécier facilement le degré d'épuisement de l'absorbant en repérant la position de la zone chaude.

Il est facile de porter le fluor contenu dans un réservoir presque vide à la pression exigée par un processus de combustion dans une bombe; il suffit de liquéfier, dans un tube en U, une quantité suffisante de gaz et de la vaporiser dans un récipient de volume réduit en relation avec la bombe.

A côté des problèmes matériels posés par la préparation du dispositif expérimental, on rencontre aussi des difficultés au niveau des processus thermochimiques. La plus irritante est certainement liée à l'exactitude limitée qu'on peut obtenir dans l'analyse quantitative du fluor et de ses composés; la confiance qu'on peut accorder au bilan massique des réactions est donc également limitée.

La corrosion entraîne inévitablement la perte d'une certaine quantité de fluor selon un processus qu'il est difficile d'évaluer. Au cours de la combustion d'une quantité donnée de fluor ou de substance fluorée, il est très souhaitable de pouvoir mesurer la quantité de fluor pénétrant dans le vase réactionnel et celle qui est contenue dans les produits de la réaction; on peut ainsi déterminer le bilan de la réaction étudiée. Cela est particulièrement important en calorimétrie à flux de réactif.

La construction de cette bombe est classique... mis à part les matériaux employés. Toutes les parties métalliques, excepté les électrodes, sont en monel, acier inoxydable ou nickel A. Les isolants sont en substances inorganiques. Les joints de pression sont en PTFE. L'emploi

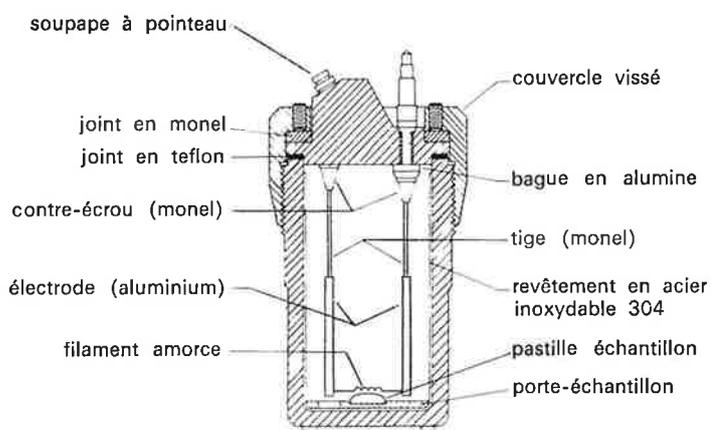


Figure 6.
Bombe calorimétrique à fluor. Disposition intérieure (4).

du monel est préférable du point de vue de la résistance mécanique et de l'usinage. Cependant, le nickel A conduit au seul fluorure NiF_2 : les corrections liées à la corrosion éventuelle sont donc plus sûres.

Le problème du porte-échantillon exige une certaine ingéniosité. La figure représente un support en monel disposé en permanence dans le fond de la bombe. Il est indispensable de trouver un « équilibre » entre sa capacité calorifique et son contact thermique avec les parois de la bombe, cela afin que l'échantillon et son support atteignent une température assez élevée pour que la combustion soit complète mais pas assez pour que le porte-échantillon lui-même s'enflamme. La préparation d'échantillons par mélange de combustible et de PTFE suivie d'une mise en pastilles, a été mise au point au laboratoire du National Bureau of Standards. Cette technique fournit des pastilles assez facilement inflammables et de faible conductivité thermique, même dans le cas d'un échantillon métallique : le PTFE entretient la combustion jusqu'à ce que pratiquement tout l'échantillon ait brûlé. La presse à pastiller, les moules, le porte-échantillon et une pastille-échantillon sont représentés par la figure 7.

Lorsqu'on doit brûler un matériau qui s'enflamme spontanément dans le fluor, on peut utiliser une bombe à un seul compartiment à condition que l'échantillon soit protégé de l'attaque du fluor avant le déclenchement de la réaction. Domalski (4) et Churney (5) ont développé une technique de protection des échantillons métalliques par un film de PTFE recouvert de PTFE en poudre comprimée. Cette technique a été utilisée avec succès pour la combustion du bore et de plusieurs de ses composés (figure 8).

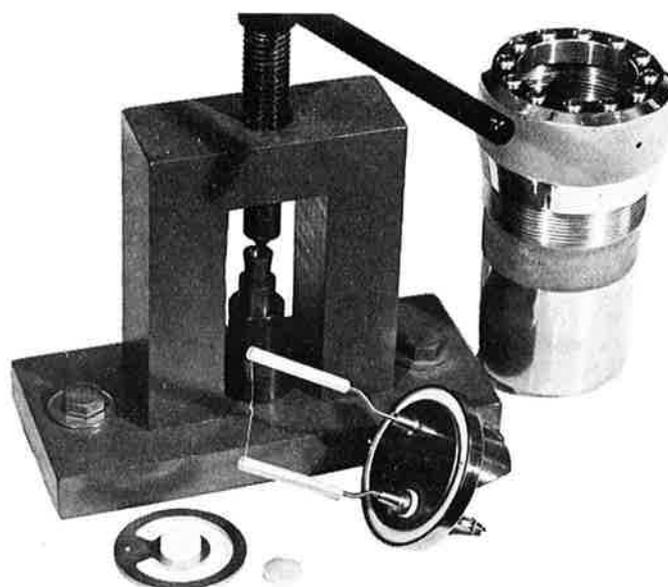


Figure 7.
Dispositif de préparation des échantillons; porte-échantillon (4).

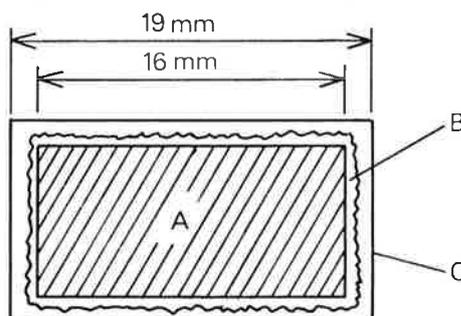


Figure 8.
Calorimétrie à la bombe dans le fluor : conditionnement des échantillons réactifs.

Pastille cylindrique

- A. Mélange de combustible (0,15-0,25 g) et de teflon 7 (1,3-2,0 g).
B. Enveloppe en film de teflon (0,3 g).
C. Teflon 7 (0,7-0,8 g).

Tableau 6.
Combustion du PTFE en poudre (5).

Expérience	1	2	3
m (pastille) g	4,287787	4,297522	3,796061
m (résidu) g	0	0,000600	0,000756
(1) m' (PTFE réagissant) g	4,287787	4,296922	3,795305
(2) $P_i(F_2)$ atm	18,58	18,57	20,26
(3) E^i (cont.) $J^\circ C^{-1}$	-19,96	-19,97	-19,83
(4) Δt_c $^\circ C$	3,04130	3,04877	2,69334
(5) ΔE_{IBP} J	44 514,66	-44 623,96	-39 422,01
(6) ΔE (gaz) J	18,68	18,72	17,26
(7) $-n\Delta E^\circ$ (amorce) J	17,71	18,75	18,49
(8) $-n\Delta E$ (Imp, gaz) J	1,99	1,99	1,99
(9) $\Delta E_c^\circ (t_h)/M$ Jg^{-1}	-10 372,18	-10 375,91	-10 377,10
(10) $(31 - t_h) \Delta C_v$ Jg^{-1}	-0,10	-0,10	-0,29
(11) $\Delta E_c^\circ (31^\circ C)/M$ Jg^{-1}	-10 372,88	-10 376,01	-10 377,39

Moyenne : $\Delta E_c^\circ (31^\circ C)/M = -10 373,07 Jg^{-1}$

Écart type = $1,16 Jg^{-1}$

$\Delta C_v (25 - 31) = 3,41 Jg^{-1}$

$\Delta E_c^\circ (25^\circ C)/M = -10 369,66 Jg^{-1}$

Écart type = $1,16 Jg^{-1}$

La signification des symboles utilisés est donnée dans la référence (6)

$\Delta E_{IBP} = [E(\text{calor.}) + E^i(\text{cont.})] (-\Delta t_c)$

$\Delta E(\text{gaz}) = \Delta E^i(\text{gaz})]_{P_i(F_2)} + \Delta E^f(\text{gaz})]_{P_f(\text{gaz})}$

Pour interpréter les résultats obtenus dans ces conditions expérimentales, il est nécessaire de connaître l'énergie de combustion du PTFE, grandeur qui possède par elle-même un certain intérêt. Le tableau 6 donne les résultats de trois expériences-types au cours desquelles du PTFE a été brûlé dans du fluor. La masse des échantillons est de l'ordre de 4 grammes; leur combustion a lieu sous une pression de 1,8 à 2,0 M Pa (18 à 20 atmosphères) : l'élévation de température du fluide calorimétrique est de l'ordre de 3 kelvins ce qui correspond à une libération d'énergie d'une quarantaine de kilojoules. On fait intervenir les « corrections de Washburn » et on tient compte de la chaleur de mise de feu; on obtient alors l'énergie spécifique de combustion à une température ordinaire (dans ce cas, 31 °C). La valeur numérique obtenue est égale à $-10\,369,66$ joules par gramme. L'écart-type trouvé (8 expériences) excède à peine 0,01 %. Ces résultats sont typiques dans le cas de la combustion du PTFE; ils sont très reproductibles d'un lot à un autre. Cependant, étant donné les variations observées parfois dans la qualité du PTFE commercial, nous avons procédé à une mesure à chaque changement de lot.

Le tableau 7 concerne deux expériences de combustion d'un mélange bore-PTFE. Il indique, sous forme très succincte, les principales grandeurs mesurées. Il ne donne aucun renseignement sur l'analyse des échantillons, des produits de la combustion et de la corrosion.

Tableau 7.
Combustion d'un mélange bore-téflon (10).

Expérience	1	2
(1a) <i>m</i> (échantillon) g	0,157378	0,153795
(1b) <i>m</i> (teflon) g	2,767867	2,813748
(2) <i>P</i> (F ₂) atm	21,2	21,6
(3) (ϵ) J deg ⁻¹	14 798,95	14 796,70
(4) Δt_c deg	3,05494	3,06023
(5) (ϵ) ($-\Delta t_c$) J	-45 209,9	-45 281,3
(6) ΔE (amorçage) J	20,2	20,5
(7) ΔE (gaz) J	13,2	13,6
(8) ΔE^0 (teflon) J	28 710,5	29 186,4
(9) ΔE_{303}^0 (échantillon) Jg ⁻¹	-104 627	-104 430

- (10) ΔE_{303}^0 (échantillon de bore) = $-104\,527$ Jg⁻¹
 (11) Écart type = 54 Jg⁻¹ = $0,14$ Kcal mol⁻¹
 (12) Contribution des impuretés = 545 Jg⁻¹ pour 0,763 % d'impuretés
 (13) $\Delta E_{298}^0 - \Delta E_{303}^0 = 2$ Jg⁻¹
 (14) ΔE_{298}^0 (bore) = $-104\,779$ Jg⁻¹ = $-270,74$ kcal mol⁻¹
 (15) $\Delta n_{RT} = -115$ Jg⁻¹
 (16) ΔH_{298}^0 (bore) = $-104\,894$ Jg⁻¹ = $-271,03$ kcal mol⁻¹

On peut ainsi constater qu'on utilise une proportion PTFE/bore relativement élevée (2,8/0,15) afin d'obtenir une combustion complète. Cependant, l'énergie de combustion du PTFE est faible et celle du bore élevée : 35 % environ de l'énergie totale sont libérés par la combustion du bore.

L'écart-type est de l'ordre de 0,05 %. Cette valeur relativement grande est due au fait que les fluctuations expérimentales se retrouvent intégralement dans les 35 % de l'énergie qui résultent de la combustion du bore.

Nous attachons une importance particulière à l'estimation des erreurs et à la détection des causes d'erreurs systématiques possibles. Celles-ci sont indiquées par le tableau 8 dans le cas de la combustion du bore dans le fluor. On peut remarquer que les principales sources d'erreurs

IV. Calorimétrie de flamme dans le fluor

Cette technique calorimétrique est recommandée pour la détermination des enthalpies de formation des produits de réaction entre des substances gazeuses et du fluor ou d'autres oxydants gazeux fluorés.

Dans notre premier travail (tableau 3), le fluorure d'hydrogène gazeux était toujours l'un des produits de combustion : à toutes les énergies de réaction était liée une incertitude due à sa polymérisation à un taux inconnu.

Lorsque nous avons fait la synthèse de nos travaux (réalisés avec R. C. King) nous avons essayé, après plusieurs années, de trouver un état final mieux défini pour les produits de réaction. C'est en prenant comme référence une solution aqueuse d'acide fluorhydrique que ce but a été atteint.

Le tableau 10 indique quelques réactions types de notre seconde

sont la perte de substance pendant la préparation des échantillons (0,10 %), l'analyse des impuretés (0,06 %) et les autres analyses (0,06 et 0,06 %). L'incertitude liée à la combustion du bore même, pour un intervalle de confiance de 95 %, est égale à 0,12 % (erreur aléatoire).

Tableau 8.
Combustion du bore dans le fluor (10). Estimation des erreurs.

Erreur	Ordre de grandeur (% de ΔH_{298}^0)
Pesée	0,01
Perte de substance au cours de la préparation de l'échantillon	0,10
Analyse des impuretés	0,06
Réaction précédant le déclenchement de la combustion	0,03
Détermination de la quantité de bore imbrûlée	0,06
Analyse du résidu	0,06
Énergie d'allumage	0,01
Corrosion de la bombe	0,01
Étalonnage	0,01
ΔE_c du PTFE	0,03
Combustion du bore	0,12
Masse atomique du bore	0,05
Erreur totale	0,19 (a)

(a) Erreur équivalente à $2,1$ kJ mol⁻¹

Le bore est un élément dont la masse atomique est assez « variable » pour qu'il soit nécessaire de vérifier la masse atomique de l'échantillon brûlé. L'incertitude liée à cette vérification est égale à 0,05 %.

De cette analyse des erreurs, nous déduisons une estimation prudente de l'exactitude absolue des mesures ($2,1$ kJ.mol⁻¹).

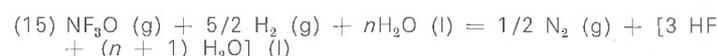
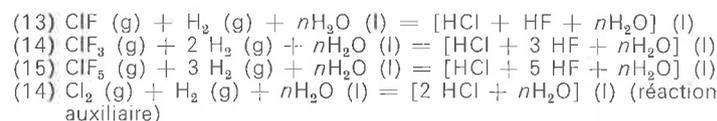
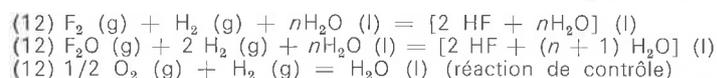
Après plusieurs années de travail, l'exactitude des résultats fournis par la calorimétrie à la bombe dans le fluor est satisfaisante. Dans le tableau 9, nous indiquons des résultats obtenus dans notre laboratoire (N.B.S.) et au Laboratoire national Argonne par des techniques de combustion assez différentes. Les différences relevées sont pratiquement égales à la somme des erreurs respectives.

Tableau 9.
Détermination de chaleur de formation (ΔH_f^0).
Comparaison des résultats obtenus par le National Bureau of Standards et l'Argonne National Laboratory.

	ANL	NBS	Δ	Références
AlF ₃	$-360,7 \pm 0,3$	$-361,00 \pm 0,29$	0,30	(4, 7, 8)
BF ₃	$-271,65 \pm 0,22$	$-271,03 \pm 0,51$	0,62	(9, 10)
CF ₄	$-223,05 \pm 0,18$	$-222,87 \pm 0,38$	0,18	(11, 7)

(Les valeurs obtenues sont exprimées en kcal mol⁻¹)

Tableau 10.
Processus en phase gazeuse impliquant du fluor (systèmes avec H₂O).



étape en calorimétrie de flamme. On peut noter que la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène, dont l'énergie est bien connue, peut être utilisée soit pour étalonner le dispositif expérimental soit pour contrôler la fiabilité du processus de mesure. Nous l'avons utilisée dans les deux buts.

Nous avons constaté que le type de réaction indiqué par le tableau 10 est très intéressant. Nous avons étendu son usage à l'étude des fluorures de chlore et de l'oxyde de trifluorammine. Il peut être étendu sans difficulté à celle du trifluoroammoniac, de la tétrafluorohydrazine et de plusieurs autres composés interhalogénés.

Notre procédé est fondé sur la réaction de deux substances en phase gazeuse suivie de la dissolution des produits de la réaction dans une phase aqueuse au sein du calorimètre.

La figure 9 représente la coupe verticale du vase réactionnel. La partie supérieure de ce vase est un brûleur dans lequel sont introduits gaz réactifs et gaz porteurs (hélium). Le mélange est enflammé à l'aide d'une étincelle et brûle dans un espace réduit de façon que les parois intérieures du vase réactionnel soient chaudes bien qu'elles soient entourées par le liquide calorimétrique (eau). Les produits de réaction traversent de haut en bas un dispositif en polyéthylène poreux qui les disperse dans la phase aqueuse remplissant le récipient inférieur.

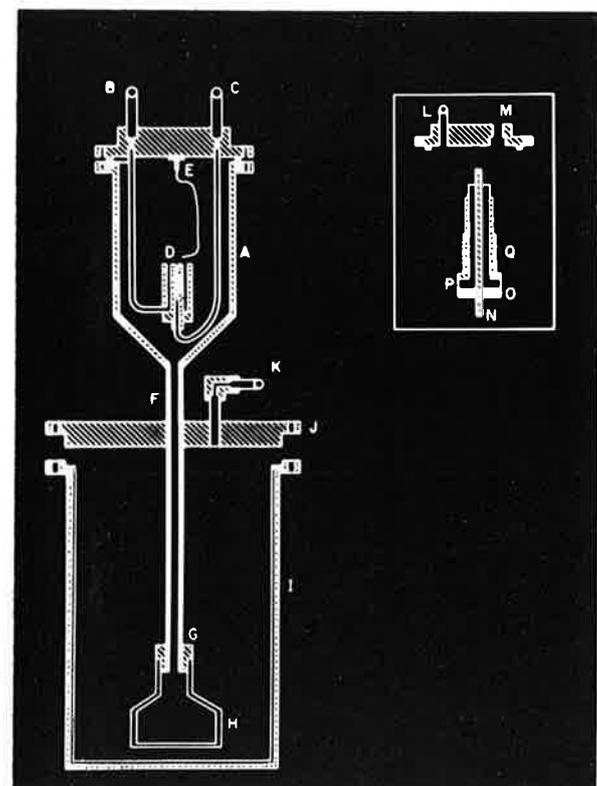


Figure 9. Chambre de combustion et système de dispersion des gaz pour réactions entre gaz (avec production de HF (aq.)) (12).

Le flux des bulles de gaz entraîne une agitation de cette phase aqueuse et son équilibre thermique. La figure 10 représente le vase réactionnel métallique. Les gaz entrant dans ce vase et ceux qui le quittent sont en contact avec un échangeur de chaleur représenté par un long tube. Un serpentín à paroi mince permet de disperser dans le liquide calorimétrique la chaleur dégagée au sein du courant gazeux. On voit, sur la même figure, le brûleur et le vase contenant la solution. A la sortie, les gaz traversent un second récipient contenant de l'eau.

Il se produit une légère vaporisation des produits acides contenus dans la première solution : les gaz quittent donc le calorimètre après avoir été en contact avec une solution aqueuse acide très diluée de composition essentiellement constante.

Dans la préparation de chaque expérience, il est nécessaire de trouver des valeurs convenables pour les débits gazeux et la taille de la flamme. Si l'on utilisait un vase réactionnel entièrement métallique, ce serait essentiellement une affaire de chance. Pour permettre à l'expérimentateur d'obtenir des conditions expérimentales convenables, on a conçu le vase réactionnel représenté par la figure 11 ; il est en quartz, recouvert d'un film plastique. Ce film a essentiellement pour but d'empêcher l'attaque du vase par le fluorure d'hydrogène produit. (La figure 11 montre une flamme F_2O -hydrogène).

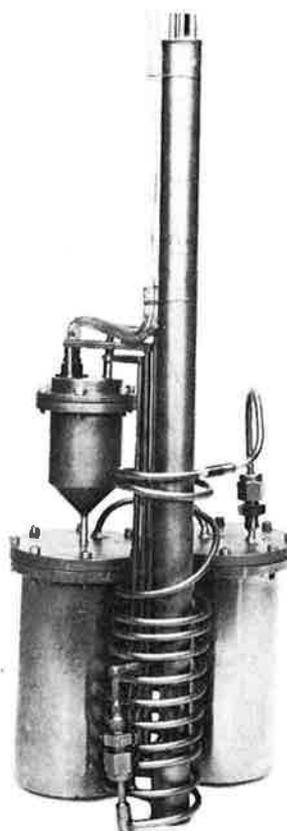


Figure 10. Vase réactionnel et vase d'absorption pour réactions entre gaz (avec production de solutions aqueuses d'acide fluorhydrique).

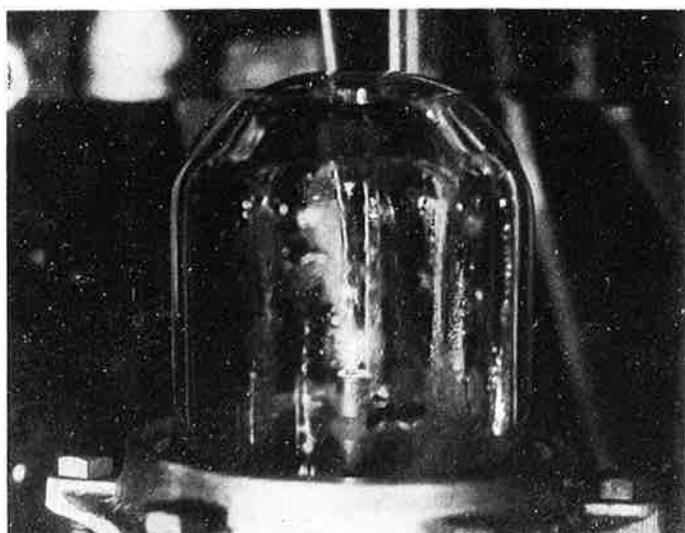


Figure 11. Vase réactionnel en quartz recouvert de plastique permettant l'observation des flammes.

La figure 12 représente le circuit des gaz utilisé. Nous utilisons des débitmètres pour l'oxydant (C), l'hydrogène (E) et le gaz de purge (D). Si cela est nécessaire, l'eau peut être éliminée des gaz effluants en I, le fluorure d'hydrogène en J ; les gaz effluants peuvent être échantillonnés en K, leur débit mesuré en M. Le dispositif est protégé d'une entrée d'air éventuelle par un bulleur L. Le dernier élément de cet ensemble est une tour N destinée à retenir les dernières quantités de gaz oxydant.

Le tableau 11 indique les résultats d'une série de 4 manipulations qui concernent la réaction trifluorure de chlore-hydrogène-eau. La masse de l'échantillon brûlé a été déterminée par pesée. Le bilan chimique de la réaction a également été déterminé par analyse, dans la solution finale, des quantités totales d'ions H^+ , Cl^- et F^- .

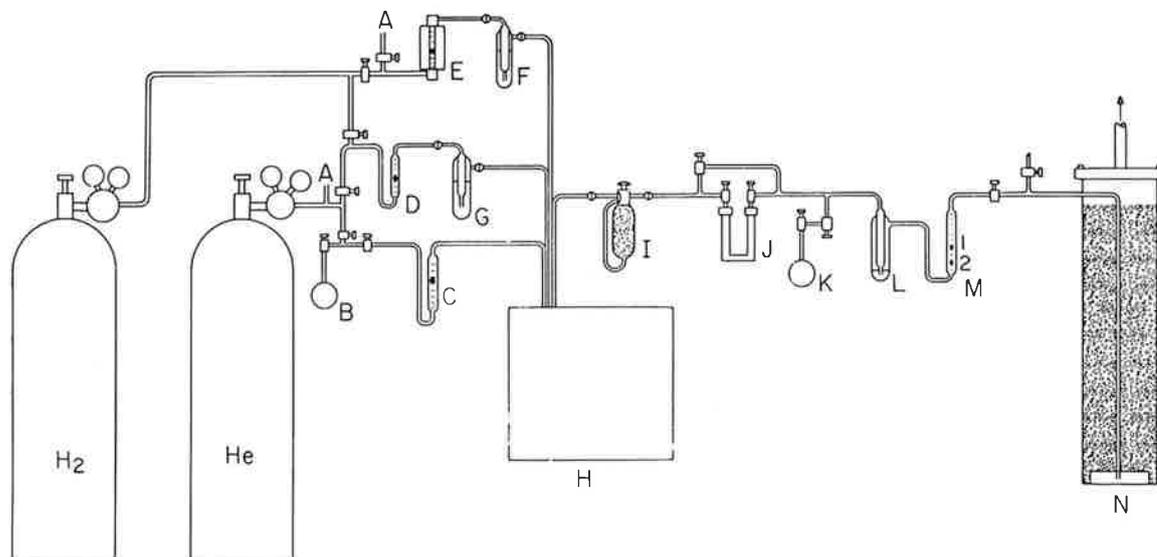


Figure 12. Circuit des gaz en calorimétrie de flamme avec du fluor (12).

Tableau 11. La réaction $\text{ClF}_3 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (14).

Expérience	1	2*	3	4	
(a) Mesure des quantités de chaleur :					
m	g	5,5074	5,3577	5,1142	4,4999
$n\text{ClF}_3$ (calc.)	mol	0,0594656	0,0578492	0,0552201	0,0485872
Δt_c	$^\circ\text{C}$	2,61907	2,53343	2,42975	2,14235
Δt (corr.)	$^\circ\text{C}$	0,05725	0,06031	0,05414	0,05426
t (moy.)	$^\circ\text{C}$	30,64	30,67	30,73	30,88
Δe	$\text{J } (^\circ\text{C})^{-1}$	3,4	3,3	3,1	2,8
E (ClF_3)	$\text{J } (^\circ\text{C})^{-1}$	21 952,5	21 952,4	21 952,2	21 951,9
q (obs.)	J	57 495,1	55 614,9	53 338,4	47 028,7
(b) Corrections diverses :					
q (ign.)	J	56,0	41,4	36,3	38,4
q (temp.)	J	- 38,3	- 40,1	- 34,9	- 33,7
q' (vap.)	J	147,1	143,0	141,1	124,4
q'' (vap.)	J	- 80,2	- 129,2	- 96,5	- 99,1
q_{O_2}	J	148,5	142,2	137,1	120,0
Corrections (total)	J	233,1	157,3	183,1	150,0
q (corros.)	J	1 263,9	1 638,2	1 310,2	991,8
q (ClF) (1)	J	57 262,0	55 457,6	53 155,3	46 878,7
q (ClF_3) (2)	J	55 998,1	53 819,4	51 845,1	45 886,9
$-\Delta H_{\text{dilu}}$	$\text{kJ } (\text{mol})^{-1}$	0,07	0,01	- 0,02	- 0,14

* Les résultats de cette expérience n'ont pas été utilisés.

Chaque expérience est poursuivie jusqu'à ce qu'un accroissement de température convenable ait été atteint. Au cours de chacune des manipulations concernées, la quantité d'énergie libérée a varié entre 47 et 57 kJ.

Plusieurs corrections sont nécessaires : elles sont indiquées dans la seconde partie du tableau 11, essentiellement pour donner une idée de leur ordre de grandeur. Les quantités de chaleur correspondantes représentent l'énergie d'allumage, l'énergie de mise en température des réactifs, les corrections liées à la vaporisation de l'eau, une correction due à la présence d'une impureté (oxygène) dans le trifluorure de chlore et, enfin, une correction destinée à rendre compte de la corrosion. Cette correction est très importante dans le cas du trifluorure de chlore, plus importante que dans tous les autres cas que nous avons étudiés. Elle est déduite du « déficit » en acides observé dans les solutions obtenues (on admet que ce déficit est lié à la formation de chlorures et de fluorures métalliques au sein du brûleur).

La figure 13 conduit à confirmer la validité de cette correction. Dans cette figure, nous avons représenté, pour la réaction avec OF_2 , la « variation » de l'enthalpie de réaction en fonction de l'importance de la correction de corrosion (avant et après correction). Bien que cette correction soit quelque peu empirique, sa validité semble assez bien établie.

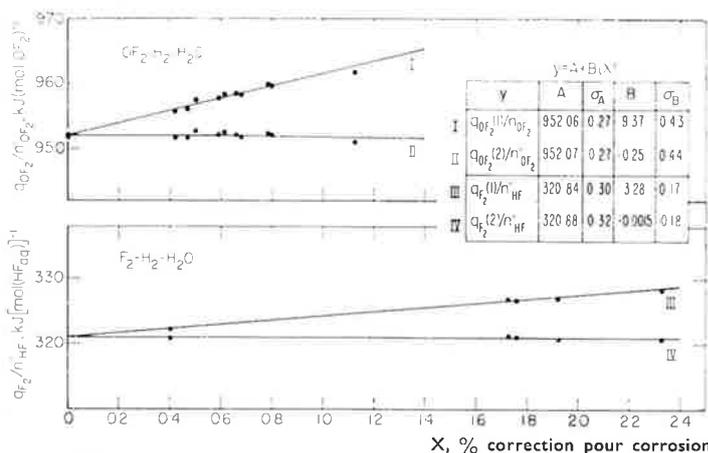


Figure 13. Influence des corrections dues à la corrosion dans les expériences avec OF_2 (12).

Comme en calorimétrie à la bombe, nous avons fait de sérieux efforts pour apprécier les sources possibles d'erreurs aléatoires et systématiques et estimer, de façon réaliste, l'incertitude liée à nos résultats. Nous avons été très prudents dans cette estimation. Pour la réaction du trifluorure de chlore avec l'hydrogène (tableau 12), l'erreur systématique vient essentiellement des analyses et des corrections de corrosion. Pour la réaction du chlore avec l'hydrogène, les erreurs systématiques possibles sont petites par rapport aux erreurs aléatoires.

Tableau 12.
Résumé des erreurs pour les réactions :
ClF₃ — H₂ — H₂O,
Cl₂ — H₂ — H₂O (14).

$\Delta H_{R, 303 K} / \text{kJ mol}^{-1}$	964,11 ± 4,99		166,81 ± 0,57	
	ClF ₃ — H ₂ — H ₂ O		Cl ₂ — H ₂ — H ₂ O	
	%	kJ mol ⁻¹	%	kJ mol ⁻¹
Erreurs aléatoires :				
Étalonnage (σ_e)	0,02	0,19	0,02	0,03
Réaction (σ_r)	0,062	0,60	0,16	0,27
Imprécision $2\sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_r^2}$	0,131	1,26	0,32	0,53
Erreurs systématiques :				
Étalonnage (15)	0,014	0,13	0,01	0,02
Analyse	0,20	1,93	0,02	0,03
Corrosion	0,33	3,19		
Erreur chimique totale	0,39	3,73	0,02	0,03
Erreur systématique globale	0,39	3,73	0,022	0,04
Incertitude	0,52	4,99	0,34	0,57
Incertitude (kcal mol ⁻¹)		1,19		0,14

L'ensemble des réactions dont l'étude est nécessaire à la détermination de l'enthalpie de formation du trifluorure de chlore est indiqué dans le tableau 13. Nous rapportons, dans le tableau 14, les enthalpies de formation que nous avons obtenues pour les trois fluorures de chlore.

Le même tableau indique également les énergies d'atomisation, les énergies moyennes de la liaison Cl — F et l'énergie moyenne de liaison par atome. En examinant l'évolution de cette dernière quantité, on remarquera qu'il y a une très petite perte de stabilité au sein de cette séquence.

Tableau 13.
Enthalpie de formation de ClF₃(g) (14).

	ΔH et incertitude totale * kJ mol ⁻¹ (T = 303,5 K)	
ClF ₃ (g) + 2 H ₂ (g) + 100 H ₂ O (l) → [HCl, 3 HF, 100 H ₂ O] (l)	- 964,11 ± 4,99	(2)
1/2 Cl ₂ (g) + 1/2 H ₂ (g) + [3 HF, 100 H ₂ O] (l) → [HCl, 3 HF, 100 H ₂ O] (l)	- 166,16 ± 0,57	(3)
3/2 F ₂ (g) + 3/2 H ₂ (g) + [150 H ₂ O] (l) → [3 HF, 150 H ₂ O] (l)	- 962,64 ± 1,0	(4)
[3 HF, 100 H ₂ O] (l) + 50 H ₂ O → [3 HF, 150 H ₂ O] (l)	- 0,04	(5)
1/2 Cl ₂ (g) + 3/2 F ₂ (g) → ClF ₃ (g)	- 164,65 ± 0,14 (39,35 ± 1,23 kcal mol ⁻¹)	(1)

La réaction 1 est la « somme » des réactions (3 + 4 - 5 - 2).
* Limite de confiance à 95 % de probabilité.

Tableau 14.
Enthalpies de formation et énergies de liaison * des fluorures de chlore.

Composés	ΔH_{f0}^0	$\Delta H_{\lambda 0}^0$	E(Cl — F)	Énergie moyenne de liaison par atome
	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
ClF (g)	- 60,1	256,6	256,6	128,3
ClF ₃ (g)	- 160,5	510,7	170,2	127,7
ClF ₅ (g)	- 228,1	732,2	146,4	122,0

* Pour établir ce tableau, on a adopté les valeurs numériques suivantes :

pour $\frac{1}{2} D_0^0(\text{F}_2)$, 76,9 kJ mol⁻¹ (18,38 kcal mol⁻¹),

pour $\frac{1}{2} D_0^0(\text{Cl}_2)$, 119,608 kJ mol⁻¹ (28,587 kcal mol⁻¹).

Les incertitudes liées à ces nombres affecteront les valeurs absolues mais non les valeurs relatives de $\Delta H_{\lambda 0}^0$, E(Cl — F) et de l'énergie moyenne de liaison par atome.

Tableau 15.
Énergie de dissociation de la molécule F₂
à partir de données calorimétriques et spectroscopiques.

$$\begin{aligned} \text{ClF (g)} &= \text{Cl}({}^2P_{3/2}) + \text{F}({}^2P_{3/2}) \\ D_0^0 &= 246,81 \text{ kJ mol}^{-1} & (a) \\ &\text{ou } 252,53 & (b) \\ 1/2 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} &= \text{Cl (g)} \\ D_0^0 &= 119,61 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \text{ClF (g)} &= 1/2 \text{ Cl}_2 \text{ (g)} + \text{F (g)} \\ \Delta E_0^0 &= 127,20 \text{ kJ mol}^{-1} & (a) \\ &\text{ou } 132,92 & (b) \\ \Delta H_f[\text{F (g)}] &= 127,20 - \Delta H_f[\text{ClF (g)}] & (a) \\ &\text{ou } = 132,92 - \Delta H_f[\text{ClF (g)}] & (b) \end{aligned}$$

Dans le tableau 15, nous indiquons les renseignements qu'on peut obtenir sur l'énergie de dissociation du fluor à partir de la chaleur de formation de ClF (g). L'énergie de dissociation de la molécule ClF a été mesurée très exactement par Stricker (16) qui ignorait l'état

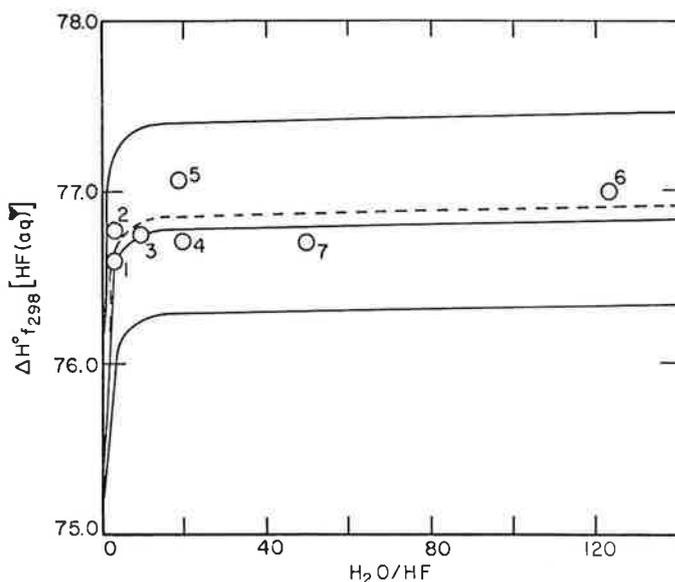


Figure 14.
Enthalpie de formation de HF (aq.) déduite de mesures directes et indirectes (19).

des deux atomes produits. Ainsi, on peut obtenir deux valeurs de l'énergie de dissociation de la molécule en deux atomes à l'état fondamental. Chaque valeur est connue exactement mais le choix est mal fondé.

L'énergie de dissociation de la molécule de chlore est également bien connue [Douglas, Moeller et Stoicheff (17)]. En combinant sa valeur à la chaleur de formation présumée de ClF (g), on peut calculer deux valeurs possibles pour l'enthalpie ΔH_f de formation de l'atome de fluor. Ce problème est examiné, de façon plus détaillée, par Berkowitz et Wahl (18).

En concluant cette mise au point, nous souhaiterions ajouter une information concernant l'enthalpie de formation de HF (aq.) déduite

des mesures calorimétriques réalisées dans notre laboratoire et au Laboratoire national Argonne. Examinons la figure 14. La plupart des points sont obtenus à partir des chaleurs de formation de fluorures simples déterminées à la bombe calorimétrique et de leurs chaleurs d'hydrolyse (formation de solutions aqueuses d'acide fluorhydrique). Le point numéro 7 représente une détermination directe par calorimétrie de flamme [King (12)] et le point numéro 6 a été déduit d'un travail réalisé par Sinke et Walker à la Dow Chemical Company.

Actuellement, on peut obtenir ces renseignements, de façon plus systématique, grâce à l'exploitation simultanée d'un ensemble complexe de réactions chimiques. On peut consulter, par exemple, les « JANAF Thermochemical tables » (20), en particulier les sections concernant le fluorure d'hydrogène et les autres fluorures.

Bibliographie

(1) G. T. Armstrong et L. A. Krieger, in *Progress in International Research in Thermodynamics and Transport Properties*, J. F. Masi et D. H. Tsai, Ed. (Academic Press, New York, 1962, p. 8-78).

(2) G. T. Armstrong et R. S. Jessup, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1960, A 64, 49.

(3) J. J. Ball, D. E. Mann, B. A. Thrush, G. T. Armstrong, C. F. Coyle et L. A. Krieger, Wright Air Development Center Report WADC Technical report 58-541, 1958, 69 pp. (Office of Technical Information Services PB 151 505).

(4) E. S. Domalski et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1965, 69 A, 137.

(5) K. L. Churney et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1969, 73 A, 281.

(6) W. N. Hubbard, chapitre 6, *Experimental Thermochemistry*, H. A. Skinner, Éditeur (Wiley-Interscience, New York, 1962). Voir aussi L. Stein, E. Rudzitis et J. Settle, Argonne National Laboratory, Report ANL-6364, 1961.

(7) E. S. Domalski et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1967, 71 A, 105.

(8) E. Rudzitis, H. M. Feder et W. N. Hubbard, *Inorg. chem.*, 1967, 6, 171.

(9) G. K. Johnson, H. M. Feder et W. N. Hubbard, *J. phys. Chem.*, 1966, 70, 1.

(10) E. S. Domalski et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1967, 71 A, 195.

(11) E. Greenberg et W. N. Hubbard, *J. phys. Chem.*, 1968, 72, 222.

(12) R. C. King et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1968, 72 A, 113.

(13) R. L. Nuttall et G. T. Armstrong, *The Enthalpy of Formation of Chlorine monofluoride*, Chapitre 1, pp. 1-19, N.B.S. Report 10326, 1^{er} juillet 1970.

(14) R. C. King et G. T. Armstrong, *J. Research nat'l Bur. Standards*, 1970, 74 A, 769.

(15) G. T. Armstrong et R. C. King, Interagency Chemical Rocket Propellant Group (ICRPG) Thermochemistry Working Group, Proceedings of the Seventh Meeting, Cleveland, Ohio, avril 1969, pp. 19-40.

(16) W. Stricker, Deutsch Luft- u Raumfahrt, Report 66-06 (1966).

(17) A. E. Douglas, C. K. Moeller et B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, 1963, 41, 1174.

(18) J. Berkowitz et A. C. Wahl, The dissociation energy of fluorine, *Advances in fluorine Chemistry*, 1973, 7, 147.

(19) G. T. Armstrong, Hydrogen fluoride and the thermochemistry of fluorine, N.B.S. Tech. Note 513, Février 1970.

(20) D. R. Stull et G. C. Sinke, JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition NSRDS-NBS 37, 1971.

Méthodes et techniques

Thermochimie des équilibres en solution Étude calorimétrique des constantes de stabilité des complexes

I. Méthodes et techniques

par **Henri Tachoire**

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

et **Paul Cléchet**

*(Laboratoire de chimie, École Centrale de Lyon, B.P. 17,
69130 Écully)*

I. Introduction

Les méthodes d'étude des complexes de faible stabilité ont fait, ces dernières années, des progrès considérables. Ces méthodes concernent l'ensemble des chimistes :

a. Les chimistes organiciens qui s'intéressent au problème de la réactivité sont amenés à étudier soit l'influence de la solvatation sur cette réactivité soit la structure et la stabilité des états transitoires s'ils s'intéressent aux mécanismes réactionnels,

b. Les électrochimistes qui sont également confrontés au phénomène de la solvatation et à ses effets sur les problèmes liés aux potentiels d'électrode,

c. Les analystes qui s'intéressent aux méthodes de séparation, chromatographie, extraction liquide-liquide... (La sélectivité de ces méthodes est, en effet, directement liée aux processus d'association au niveau moléculaire,

d. Les physicochimistes concernés par les problèmes d'échelle d'acidité qui font intervenir soit un taux d'avancement de réaction (Schwarzenbach) soit un accroissement d'enthalpie (Drago),

e. Les biochimistes également... les exemples pourraient être nombreux.

Tout cela contribue à faire de ce domaine de recherche un champ très exploré aujourd'hui, très actuel.

Le problème qui se pose immédiatement est celui de la détermination des caractéristiques thermodynamiques des complexes étudiés, constante d'équilibre et enthalpie de formation.

Depuis une dizaine d'années, de nombreux auteurs ont utilisé, avec succès, la technique calorimétrique pour mesurer les constantes d'équilibre et les accroissements d'enthalpie liés à des réactions de protonation, à la formation de complexes métalliques ou moléculaires (1).

Comme l'a fait remarquer Christensen, cette technique calorimétrique est particulièrement intéressante pour la description de systèmes dont l'étude par d'autres techniques est difficile (systèmes non aqueux, systèmes très acides ou très basiques, complexes métal-coordinat de faible stabilité...).

On montrera aussi que, dans certains cas, elle permet la description de processus dont l'analyse est habituellement difficile.

Si sa mise en œuvre est parfois délicate, le principe de la technique calorimétrique est très simple : on mesure la quantité de chaleur Q

liée à l'addition, continue ou discontinue, d'une quantité connue de réactif B à une certaine quantité de réactif A.

$Q = f$ (quantité de B ajoutée).

Dans la plupart des travaux réalisés, les systèmes calorimétriques utilisés sont des appareils à thermomètres. Dans le cas d'une réaction très « déplacée »,



le graphe fourni par le dispositif calorimétrique, pour une addition du réactif B à débit constant, a l'allure représentée par la figure 1a (courbe corrigée pour tenir compte des effets thermiques parasites dus à la dilution des réactifs A et B, à leur différence de température, à l'agitation du milieu réactionnel, aux pertes par conduction, convection, rayonnement, à l'influence de la variation de capacité calorifique du milieu réactionnel...). La quantité de chaleur libérée est proportionnelle à la quantité de réactif B ajoutée et l'accroissement d'enthalpie lié à la réaction est « représenté » par la pente du graphe.

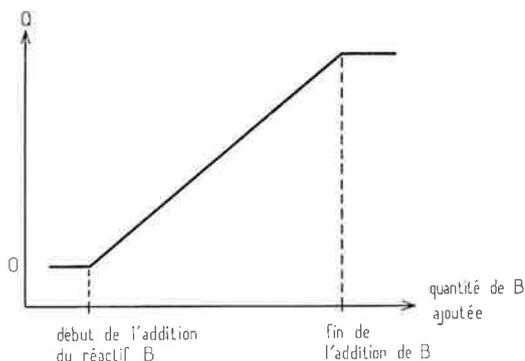


Figure 1a.

Calorimètre à thermomètre : thermogramme type ; réaction $A + B \rightarrow AB$.

Si la réaction concernée n'est pas totale et fait intervenir un équilibre :



le graphe obtenu a l'allure représentée par la figure 1b. Cette allure dépend essentiellement de la valeur numérique de la constante K de l'équilibre et de l'accroissement d'enthalpie ΔH correspondant.

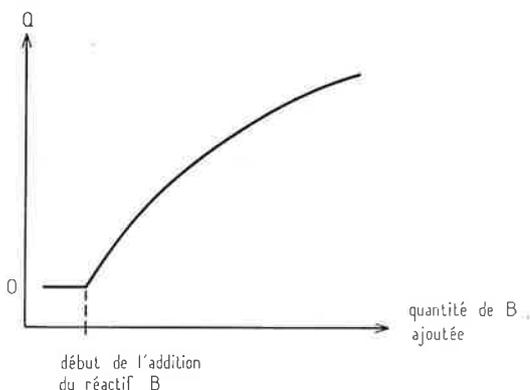


Figure 1b.

Calorimètre à thermomètre : thermogramme type ; réaction $A + B \rightleftharpoons AB$.

La figure 1c est déduite de celle de Tyrrell et Beezer (Thermometric titrimetry, Chapman et Hall éd., 1968) ; elle montre l'influence de la constante d'équilibre sur l'allure des thermogrammes. Les graphes reproduits sont normalisés : comme Tyrrell et Beezer l'ont montré, à une même valeur du produit

(constante d'équilibre) \times (concentration totale $[A]_t$ du réactif A*), correspondent des thermogrammes identiques.

L'emploi d'un calorimètre à fluxmètre (à conduction par exemple) permet d'enregistrer un débit thermique :

$$\frac{dQ}{dt} = f$$
 (quantité de B ajoutée).

* En quantité totale n_{A_t} .

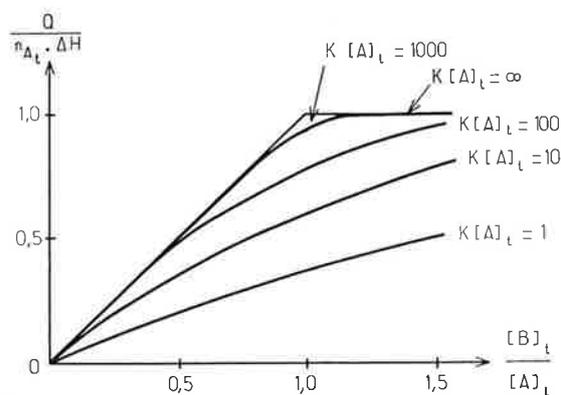


Figure 1c.

Influence de la constante d'équilibre sur l'allure des thermogrammes. (Diagramme adapté de l'ouvrage de Tyrrell et Beezer.)

Dans le cas d'une réaction totale, les thermogrammes obtenus ont l'allure représentée par la figure 2a. Le flux constant mesuré est lié au débit du réactif B et à l'accroissement d'enthalpie de la réaction. Si un équilibre intervient, l'allure des thermogrammes dépend aussi de la valeur numérique de la constante K (Fig. 2b).

Comme on le montrera ultérieurement, l'utilisation d'un fluxmètre thermique de grande sensibilité et de grande stabilité dans le temps permet parfois de visualiser les différentes étapes du phénomène chimique lorsque plusieurs équilibres coexistent.

Dans tous les cas, l'analyse des thermogrammes peut conduire à la description thermodynamique des complexes formés.

Quel que soit le dispositif expérimental utilisé (calorimètre à thermomètre ou fluxmètre, injection discontinue ou continue de réactif),

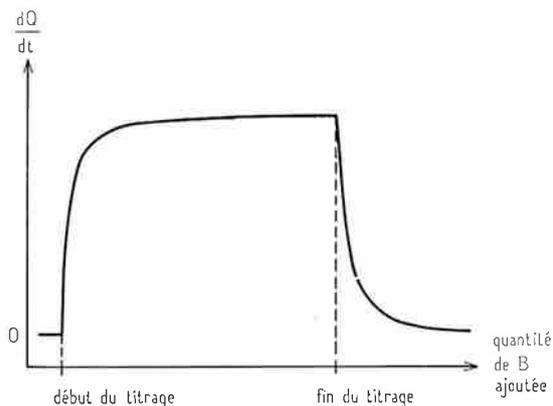


Figure 2a.

Calorimètre à fluxmètre : thermogramme type ; réaction $A + B \rightarrow AB$.

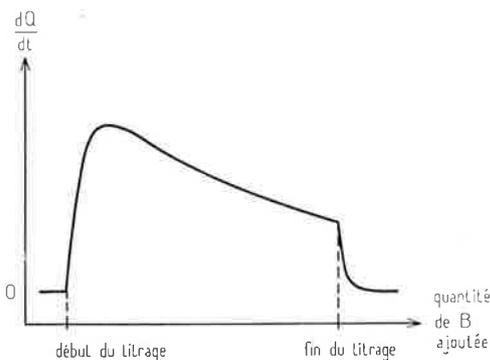


Figure 2b.

Calorimètre à fluxmètre : thermogramme type ; réaction $A + B \rightleftharpoons AB$.

la méthode calorimétrique possède plusieurs avantages : elle permet parfois la détermination simultanée, à la même température, des constantes d'équilibre et accroissements d'enthalpie. On sait que la détermination des accroissements d'enthalpie par spectroscopie ou

résonance magnétique nucléaire exige l'application de la relation de Van't Hoff :

$$-\frac{\Delta H}{R} = \frac{d \log K}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

L'emploi de cette relation est peu fiable dans la mesure où il est difficile de réaliser des mesures de constantes d'équilibre dans un vaste domaine de température.

La technique calorimétrique permet également d'éviter des contraintes liées à l'emploi de certaines autres techniques : l'usage de la spectrophotométrie exige, par exemple, l'existence d'une bande d'absorption qui soit modifiée par la complexation ; il pose parfois le problème du chevauchement des bandes, celui de l'absorption propre des solvants, de la spécificité des bandes. En calorimétrie, seule est indispensable la connaissance de la chaleur de dilution des réactifs.

Il ne faut pas déduire de cela que la méthode calorimétrique est d'un emploi universel... et facile dans tous les cas. L'exposé qui suivra celui-ci montrera les limites de son domaine d'application et les précautions qu'exige son utilisation. Il ne s'agit pas d'une panacée mais d'une méthode qu'on peut recommander à côté d'autres techniques plus classiques. D'ailleurs, il existe aujourd'hui plusieurs instruments commercialisés qui permettent la mise en œuvre des techniques calorimétriques (LKB, Tronac, Setaram, Arion, par exemple). On les décrira rapidement plus loin.

Dans tous les cas, on se rend compte à l'usage, que la méthode calorimétrique peut fournir des résultats précis et exacts à condition que les données expérimentales soient elles-mêmes de très grande qualité (2) ; on n'insistera jamais assez sur ce point.

Lorsqu'on utilise un titrage continu, le titrant est introduit à vitesse constante dans le vase calorimétrique : la température du milieu réactionnel ou le flux thermique qui traverse la paroi du vase calorimétrique sont enregistrés de façon continue. L'avantage d'une addition continue sur une addition discontinue est liée au très grand nombre de

II. Traitement des données expérimentales

Nous allons nous intéresser à l'étude de la formation d'un complexe du type AB.



A l'équilibre, la constante apparente K s'écrit :

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

[AB], [A] et [B] représentent les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.

Posons :

$$\begin{aligned} [A]_{\text{total}} &= [A] + [AB] = [A]_t \\ [B]_{\text{total}} &= [B] + [AB] = [B]_t \end{aligned}$$

Si n_{AB} représente la quantité de complexe formée et V le volume du milieu réactionnel, la quantité de chaleur Q liée à la formation de n_{AB} moles de complexe AB s'écrit

$$Q = n_{AB} \cdot \Delta H = [AB]V \cdot \Delta H.$$

Que l'on mette en œuvre une addition continue ou une addition discontinue de réactif, l'évolution des concentrations analytiques $[A]_t$ et $[B]_t$ ne présente pas de difficulté.

De l'expression de K et des égalités précédentes, il est facile de déduire une relation entre K, ΔH , les concentrations analytiques $[A]_t$ et $[B]_t$ et la quantité de chaleur Q liée à la formation de l'espèce AB, en concentration [AB] (Q est la grandeur mesurée expérimentalement).

$$\frac{1}{K} = \frac{Q}{V \cdot \Delta H} + \frac{[A]_t[B]_t V \cdot \Delta H}{Q} - ([A]_t + [B]_t) \quad (I)$$

Le traitement de cette équation peut faire appel à une résolution graphique. Drago, par exemple, attribue à l'accroissement d'enthalpie ΔH des valeurs numériques croissantes puis calcule les valeurs correspondantes de $\frac{1}{K}$ pour chaque valeur expérimentale de Q. Il obtient

« données expérimentales » qu'on peut obtenir d'une seule manipulation. Son inconvénient, c'est qu'elle exige la mesure instantanée de la température dans le vase réactionnel (ou celle du flux thermique qui le traverse) ; elle exige donc que les réactions concernées soient rapides.

Quand on met en œuvre une addition continue de réactif, on doit utiliser également des systèmes calorimétriques dont le temps de réponse soit court, qu'il s'agisse d'appareils à thermomètre ou d'appareils à fluxmètre. Ces derniers bénéficient d'une grande stabilité dans le temps et d'une sensibilité qui, souvent, est très élevée. En revanche, en raison même de leur principe de construction, ils possèdent parfois une « inertie » assez importante. Le débit thermique indiqué par le système détecteur à l'instant t ne représente pas exactement la puissance calorifique développée à cet instant par le processus chimique. Des « corrections » sont nécessaires dont on parlera plus loin, brièvement.

Au contraire, le principe même de construction des appareils à thermomètre, le plus souvent adiabatiques ou pseudo-adiabatiques, fait que le titrage doit être conduit rapidement ce qui est peu favorable à la visualisation des phénomènes dans le cas où il intervient plusieurs équilibres. En revanche, ces appareils à thermomètre bénéficient d'une très faible inertie qu'on peut presque toujours négliger. Dans tous les cas, l'analyse des thermogrammes implique, avant tout, l'obtention de graphes.

$$Q = f(\text{quantité de titrant ajoutée}),$$

ou

$$\frac{dQ}{dt} = f(\text{quantité de titrant ajoutée}),$$

traduisant uniquement l'évolution du (ou des) processus chimiques qu'on cherche à décrire sur le plan thermodynamique.

Les corrections qu'on doit appliquer aux thermogrammes expérimentaux sont donc liées aux effets de dilution, à ceux qui résultent de la différence de température éventuelle entre titrant et titré, de l'accroissement de capacité calorifique du milieu réactionnel au cours de l'addition de titrant, de l'agitation.

ainsi, pour chaque valeur de Q, un graphe représentant

$$\frac{1}{K} = f(\Delta H)$$

pratiquement linéaire. L'intersection de toutes ces droites fournit un point dont les coordonnées correspondent à la solution unique de l'équation (I). Drago remarque que, très souvent, on n'obtient pas réellement un point mais plutôt un domaine d'intersection dont l'aire peut donner une idée de la précision des résultats (Figure 3).

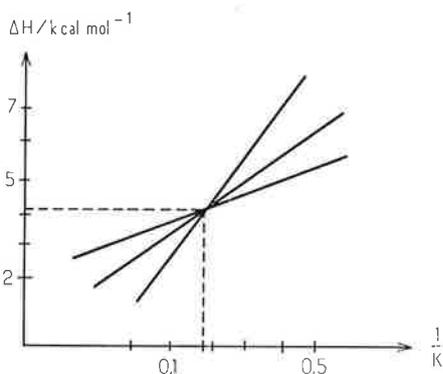


figure 3.

Traitement graphique de Bolles et Drago (1f).
(Système phénol-acétonitrile pour différentes concentrations de la base.)

D'autres, comme Lamberts, Berthon et Enea (6) utilisent également une méthode graphique d'analyse. Lamberts, par exemple, met l'équation (I) sous une forme (I') équivalente

$$\Delta H = \frac{2Q}{V\left\{[A]_t + [B]_t + \frac{1}{K} - \sqrt{\left([A]_t + [B]_t + \frac{1}{K}\right)^2 - 4[A]_t[B]_t}\right\}} \quad (I')$$

Il fait varier l'une des grandeurs $[A]_t$ ou $[B]_t$ en maintenant la seconde constante et, pour différentes valeurs de K, calcule la valeur de ΔH correspondant à chaque « point expérimental » $[A]_t$, $[B]_t$. La valeur correcte de la constante K est celle qui permet d'obtenir une valeur de ΔH « indépendante » de la concentration qu'on a fait varier, $[A]_t$ ou $[B]_t$ (Figure 4).

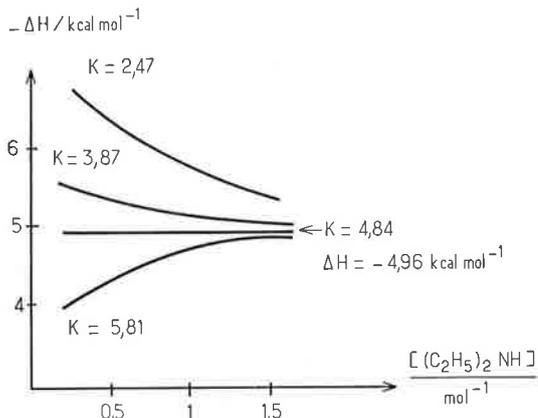


Figure 4.
Traitement graphique de Lambert et Zeegers-Huyskens (1g).
(Système $C_2H_5OH - (C_2H_5)_2NH$ dans CCl_4 .)

Berthon et Enea ont développé un traitement graphique des données calorimétriques concernant des solutions correspondantes (concentrations du coordnat libre et enthalpies moyennes de formation d'une mole complexée identiques). Ce traitement n'exige aucun programme de calcul sophistiqué, ni une estimation provisoire des grandeurs à déterminer. Il présente l'intérêt essentiel de s'appliquer à des solutions dans lesquelles les concentrations analytiques du groupe central et du coordnat varient dans un large domaine.

La plupart du temps, les méthodes graphiques n'exigent pas de moyens de calcul sophistiqués : elles permettent de visualiser l'exactitude du modèle chimique adopté ; le critère de validité est directement lié à l'importance de la dispersion des résultats. L'équation (I) peut également être traitée par le calcul. Christensen et ses collaborateurs utilisent une méthode itérative. Le point de départ de l'analyse est toujours constitué par les équations :

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad \text{et} \quad Q = n_{AB} \cdot \Delta H.$$

L'expression de K peut être mise sous la forme :

$$K = [AB] / \{ [A]_t - [AB] \} \{ [B]_t - [AB] \}$$

soit :

$$K[AB]^2 - \{ K[B]_t + K[A]_t + 1 \} [AB] + K[A]_t[B]_t = 0.$$

On attribue d'abord une première valeur numérique plausible à la constante K ; on calcule la concentration $[AB]$ à l'aide de l'équation précédente car, à chaque instant du titrage, les concentrations analytiques $[A]_t$ et $[B]_t$ sont connues. L'expérience donnant directement la valeur numérique de Q, la connaissance de $[AB]$ entraîne celle de ΔH puisque :

$$Q = [AB]V \cdot \Delta H, \quad (= n_{AB} \cdot \Delta H).$$

Ce processus est répété (en faisant varier K par incrément de faible amplitude) jusqu'à ce que l'on obtienne, pour ΔH , une même valeur tout au long du titrage (7).

Dans le cas où l'on ne cherche que des valeurs approchées de K et ΔH , on peut traiter l'expression (I) mise sous la forme :

$$\frac{\Delta H}{K} = \frac{Q}{V} + \frac{[A]_t[B]_t V (\Delta H)^2}{Q} - \{ [A]_t + [B]_t \} \Delta H$$

c'est-à-dire

$$\frac{\Delta H}{K} = \alpha (\Delta H)^2 + \beta \Delta H + \gamma. \quad (II)$$

Pour un équilibre donné, ΔH et K possèdent la même valeur en tous les points du thermogramme de titrage (à température et force ionique déterminées). En utilisant les données expérimentales liées à deux « points » 1 et 2, Christensen obtient une relation dont on peut déduire l'accroissement ΔH d'enthalpie.

$$(\alpha_2 - \alpha_1) (\Delta H)^2 + (\beta_2 - \beta_1) \Delta H + (\gamma_2 - \gamma_1) = 0.$$

L'équation (II) fournit ensuite la valeur de K.

L'application de ce procédé de calcul à un grand nombre de couples de données expérimentales permet un « affinement » des résultats par le calcul de valeurs moyennes.

Christensen et ses collaborateurs ont réalisé une étude comparative des méthodes itératives et non itératives (7). Plus récemment, des méthodes de calcul automatique ont été mises au point qui permettent la détermination simultanée des valeurs numériques de K et ΔH et des incertitudes qui leur sont attachées.

La relation de Drago (I), peut facilement être mise sous la forme (III) suivante :

$$Q = \frac{\Delta H}{2} \left\{ n_{A_t} + n_{B_t} + \frac{V}{K} - \sqrt{\left(n_{A_t} + n_{B_t} + \frac{V}{K} \right)^2 - 4n_{A_t}n_{B_t}} \right\} \quad (III)$$

soit :

$$Q = f(n_{A_t}, n_{B_t}, V, K, \Delta H).$$

A N déterminations calorimétriques (soit indépendantes soit appartenant à un seul titrage continu), correspondent N équations de ce type.

Étant donné les erreurs expérimentales, il n'existe pas de couple de valeurs de K et ΔH qui constitue une solution pour l'ensemble de ces équations. Pour obtenir le couple (K, ΔH) qui rend le mieux compte de l'ensemble des résultats expérimentaux, on met en œuvre une « méthode des moindres carrés » fondée sur la minimalisation de la somme :

$$S = \sum_i^N (Q_i \text{ exp.} - Q_i \text{ calc.})^2.$$

La dérivation de s par rapport à K et ΔH fournissant des expressions qui ne sont pas linéaires, l'utilisation directe de la méthode des moindres carrés n'est pas possible : il est nécessaire de mettre en œuvre une méthode itérative (8).

On attribue d'abord aux grandeurs K et ΔH des valeurs approchées K_a et ΔH_a . On cherche alors les corrections ΔK et $\Delta(\Delta H)$ qu'il faut apporter à ces valeurs pour obtenir une valeur de s inférieure à celle qu'on calcule avec K_a et ΔH_a . Partant de ces valeurs corrigées ($K_a + \Delta K$), ($\Delta H_a + \Delta(\Delta H)$), on cherche de nouvelles corrections, cela jusqu'à ce que soit vérifié un critère de convergence prédéterminé.

Pour définir ce processus itératif, on rend l'expression de s linéaire par rapport à ΔK et $\Delta(\Delta H)$: on remplace K et ΔH par $K_a + \Delta K$ et $\Delta H_a + \Delta(\Delta H)$ dans la fonction f qu'on développe en série de Taylor limitée aux termes d'ordre 1.

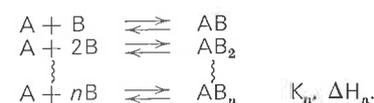
La minimalisation de la somme s implique qu'on ait, simultanément,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \Delta H} \right) = 0, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial K} \right) = 0.$$

En explicitant ce système de deux équations, on obtient le couple de valeurs ΔK et $\Delta(\Delta H)$ cherché.

Comme on l'a déjà indiqué, une telle méthode itérative fournit également l'incertitude attachée aux valeurs de K et ΔH obtenues (9). L'exposé suivant, traitera du domaine d'application et du degré de confiance des méthodes calorimétriques.

Jusqu'à présent, on s'est intéressé au problème du traitement des données expérimentales dans le cas où l'on fait intervenir un seul équilibre d'association. Nous allons passer directement au cas général où la description du processus chimique étudié fait intervenir plusieurs équilibres (10) :



C'est le cas, par exemple, de la formation d'un complexe mononucléaire entre un cation métallique A et un ligand B.
La chaleur totale de la réaction entre A et B s'écrit :

$$Q = V \sum_1^n [AB_i] \Delta H_i$$

et la constante apparente de stabilité K_i :

$$K_i = \frac{[AB_i]}{[A][B]^i}$$

Les équations traduisant la conservation des quantités de matière sont

$$[A]_t = [A] + \sum_1^n [AB_i] = [A] + \sum_1^n K_i [A][B]^i$$

$$[B]_t = [B] + \sum_1^n i [AB_i] = [B] + \sum_1^n i K_i [A][B]^i$$

Comme on l'a indiqué dans le cas simple traité précédemment, les concentrations en espèces libres [A] et [B] ne dépendent que des concentrations analytiques $[A]_t$ et $[B]_t$ et des constantes de stabilité des complexes.

On en déduit :

$$[AB_i] = f(K_1, \dots, K_n, [A]_t, [B]_t)$$

comme :

$$Q = V \sum_1^n [AB_i] \Delta H_i$$

$$Q = f(\Delta H_1, \dots, \Delta H_n, K_1, \dots, K_n, [A]_t, [B]_t, V)$$

Cette dernière équation n'est pas linéaire par rapport aux grandeurs K_i et ΔH_i . Il n'est pas possible de calculer la valeur numérique de ces grandeurs à l'aide d'une simple méthode des moindres carrés appliquée aux données calorimétriques expérimentales.

III. Techniques calorimétriques

La technique calorimétrique est fondée sur une méthode de substitution : on mesure la quantité d'énergie nécessaire pour produire, au sein d'un système détecteur comparateur (calorimètre), un effet identique à l'effet étudié.

Lorsqu'une réaction se déroule dans un vase calorimétrique initialement à une certaine température, de l'énergie thermique a naturellement tendance à traverser la paroi de ce récipient; la plupart des dispositifs calorimétriques sont fondés sur l'un ou l'autre des principes suivants :

a. Dans un premier cas, on rend cette fuite soit pratiquement nulle et négligeable soit très petite mais calculable effectivement; on maîtrise alors les pertes par rayonnement, conduction et convection.

Le système détecteur est un thermomètre disposé à l'intérieur du vase calorimétrique dans lequel est maintenue, d'une façon ou d'une autre, la quantité d'énergie libérée. A la base de la mesure, il y a le repérage de la variation de température du vase calorimétrique.

b. Dans un second cas, on cherche à rendre totale la fuite thermique. Le système détecteur comparateur est un fluxmètre qui permet de calculer l'intégrale du flux d'énergie échangé entre le vase réactionnel et un puits de chaleur (thermostat).

La plupart des calorimètres actuels paraissent entrer dans l'une ou l'autre de ces deux catégories qu'ils fonctionnent ou non en dynamique de température.

a. Conservation de l'énergie dans le vase réactionnel (appareil à thermomètre).

b. Évacuation de l'énergie vers un thermostat (appareils à fluxmètre).

Dans le domaine qui nous intéresse, la majorité des auteurs utilisent des calorimètres à jaquette isotherme dont le détecteur est un thermomètre (thermomètre à résistance, thermistance, thermocouple,...); certains utilisent une addition continue de réactifs, d'autres une addition discontinue. En voici quelques exemples.

Comment procède-t-on ?

On attribue à l'ensemble des constantes K_i des valeurs numériques et on calcule, pour chaque expérience calorimétrique, la concentration des différentes espèces de complexes formées.

Pour cela, on procède par approximations successives : on cherche les valeurs de [A] et [B] qui satisfont les deux équations de conservation des quantités de matière donnant $[A]_t$ et $[B]_t$; puis, on calcule les concentrations $[AB_i]$.

Par une méthode des moindres carrés, on atteint ensuite un ensemble de valeurs pour ΔH_i , ensemble qui doit satisfaire les égalités traduisant le bilan thermique des processus :

$$Q = V \sum_1^n [AB_i] \Delta H_i$$

(cela si l'on a effectué un nombre N d'expériences supérieur à n). Pour les N expériences calorimétriques, la somme :

$$s = \sum_{j=1}^N (Q_j - V \sum_{i=1}^n [AB_i] \Delta H_i)^2$$

est différente de zéro : sa valeur dépend des erreurs expérimentales et des valeurs numériques attribuées aux constantes de stabilité K_i .

Comme l'ont fait remarquer Paoletti, Vacca et Arenare (10), les erreurs expérimentales liées à la mesure de Q et à celle de $[A]_t$ et $[B]_t$ peuvent être considérées constantes dans un ensemble homogène de manipulations :

$$s = f(K_1, \dots, K_n)$$

La relation exprimant la quantité de chaleur Q en fonction des accroissements d'enthalpie ΔH_i étant linéaire par rapport à ΔH_i , ces accroissements peuvent être calculés à l'aide d'une méthode simple des moindres carrés.

Il s'agit donc de trouver, pour les constantes K_i , un ensemble de valeurs numériques qui rende minimale la fonction s. La méthode de calcul développée par exemple par Sillen [Pit Mapping, (10)] peut être utilisée : elle permet d'ailleurs de visualiser l'incertitude liée aux valeurs numériques trouvées.

L'appareil décrit par Christensen (11) permet de réaliser un titrage continu. Le vase calorimétrique et la solution de titrant sont placés dans un bain thermostaté de très grande stabilité (un thermostat de 1 000 litres régulé à $\pm 0,003$ °C contenant lui-même un second thermostat dont les variations de température sont comprises dans une fourchette de $\pm 0,0003$ °C pour 24 heures).

La température du bain central excède de 0,4 degré environ celle du bain extérieur. Le thermostat central est divisé en fait en deux compartiments :

le premier contient de l'eau dans laquelle plonge le vase calorimétrique, le second (sans eau) contient le piston qui sert à introduire le réactif dans le vase calorimétrique (burette de 6 ml, débit de l'ordre de 8 μ l par seconde).

Le vase calorimétrique est un vase Dewar à paroi argentée très mince (0,6 mm). L'inertie de cette enceinte est très faible; l'équilibre thermique

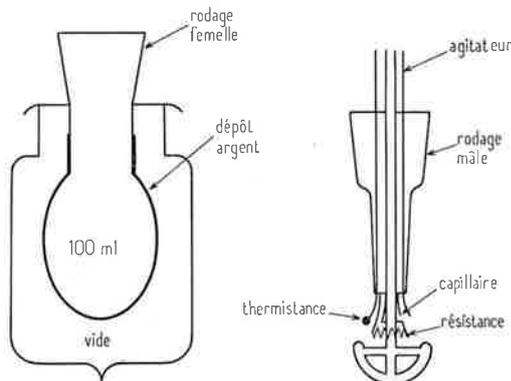


Figure 5.
Cellule calorimétrique de Christensen et coll. (1b).

est atteint très rapidement (3 fois plus vite environ qu'avec un Dewar commercial). Le volume utile est de l'ordre de 100 ml. La fermeture de ce vase réactionnel est assurée par une tubulure à rodage que traverse un agitateur central (600 tours par minute); à proximité des pales de cet agitateur, se trouvent une thermistance perle, une résistance d'étalonnage d'une vingtaine d'ohms, une fine tubulure qui permet l'introduction du titrant (tube en teflon, \varnothing 0,8 mm) (Figure 5). Christensen et ses collaborateurs estiment que l'exactitude des mesures de quantités de chaleur est de l'ordre de 0,2 %.

Danielsson, Nelander, Sunner et Wadsö (12) ont adapté un dispositif de titrage à l'appareil calorimétrique développé par Sunner et Wadsö (13). Ce dispositif de titrage enthalpique est fondé sur la technique décrite par Schlyter et Sillen en 1959 (14). Le vase calorimétrique est en verre mince : il contient une thermistance de 2 000 Ω , une résistance d'étalonnage de 50 Ω et un agitateur central en or. L'ensemble est placé dans un cylindre en laiton chromé plongeant dans un thermostat de grande précision (\pm 0,001 $^{\circ}\text{C}$) (Figure 6).

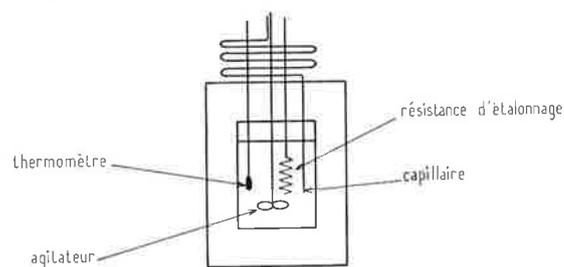


Figure 6.
Cellule calorimétrique de Wadsö et coll. (12).

L'addition du titrant est réalisée par l'intermédiaire d'un tube capillaire relié à un long tube en teflon (\varnothing 2 mm) placé lui aussi au sein du thermostat : cela permet une mise en équilibre thermique rapide du réactif ajouté (volume intérieur du tube en teflon 7 ml). Une burette à piston, placée à l'extérieur du calorimètre proprement dit, permet de réaliser cette addition de réactif.

Paoletti, Usenza et Vacca ont construit un calorimètre de précision à ampoule tournante (15). Cet appareil présente l'avantage de permettre un mélange rapide et efficace des réactifs. Relativement petit, il exige peu de réactif (Figure 7).

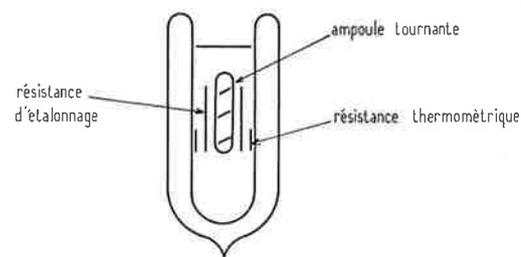


Figure 7.
Cellule calorimétrique de Paoletti et coll. (15).

Le vase calorimétrique est un vase Dewar de 450 ml; l'ampoule contenant le titrant possède un volume de l'ordre de 6 ml, elle comporte des pales d'agitation et tourne à une vitesse de 500 tours par minute. Une résistance d'étalonnage (une vingtaine d'ohms) est bobinée sur un tube cylindrique qui entoure l'ampoule à réactif. Une résistance thermométrique (100 Ω à 25 degrés) est disposée de la même façon, bobinée sur un anneau en cuivre doré. Cet ensemble calorimétrique est disposé à l'intérieur d'un bain thermostaté de grande stabilité (\pm 0,003 $^{\circ}\text{C}$).

Les appareils qu'on vient de décrire brièvement sont des appareils à thermomètre. L'emploi d'un calorimètre à fluxmètre et d'un dispositif d'addition continue de réactif permet d'obtenir des thermogrammes dont l'analyse est semblable à celle qu'on a développée plus haut. Cependant, la sensibilité très élevée de ce type d'appareil, leur grande stabilité dans le temps, permettent de mettre en œuvre de très faibles vitesses d'addition de réactif (de l'ordre de 0,5 ml h⁻¹). Cela peut conduire à une visualisation des phénomènes dans le cas où plusieurs équilibres, de constantes différentes, ont lieu simultanément (17), (16).

Le travail réalisé par le Laboratoire de thermochimie * de l'Université de Provence (Marseille) illustre ces possibilités : le calorimètre que nous utilisons est un appareil à conduction de type Calvet. Rappelons seulement que cet appareil comporte deux éléments calorimétriques identiques placés dans un thermostat à enceintes multiples de très grande stabilité dans le temps (17). L'un de ces éléments constitue un élément laboratoire, l'autre est un simple témoin. Chaque élément est composé d'une cellule centrale de 17 ou 35 mm de diamètre, 80 ou 110 mm de hauteur, 10 ou 100 ml de volume utile et d'un nombre très élevé de thermocouples (500 à 1 000) disposés régulièrement en étoile entre la cellule centrale et une enceinte métallique en contact avec le thermostat du calorimètre. Les deux éléments sont reliés suivant le mode différentiel, cette disposition permet d'obtenir des lignes de base stables, insensibles à de petites perturbations reçues éventuellement par l'appareil. Nous utilisons un dispositif d'injection de réactif semblable, dans son principe, à celui qui a été décrit par Leydet (18). Pour réaliser des mesures différentielles, nous avons adapté ce dispositif, ainsi qu'un système d'agitation, aux deux éléments calorimétriques (Figure 8).

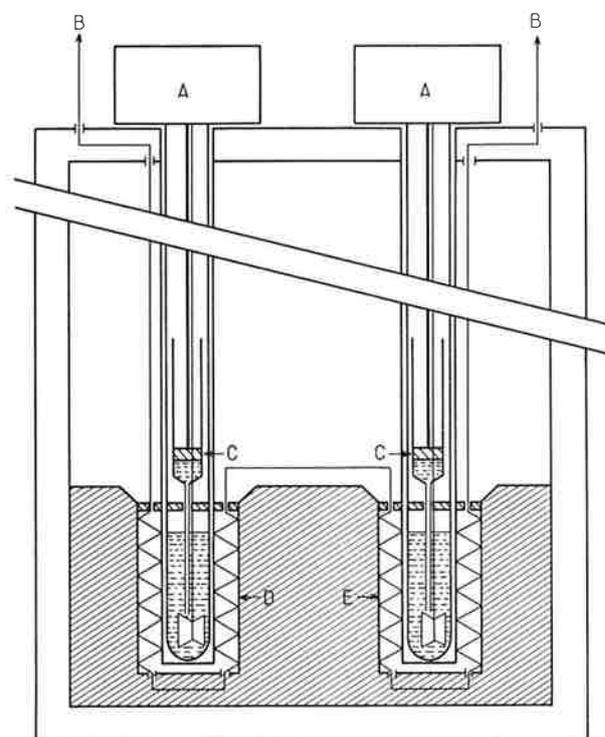


Figure 8.
Schéma du dispositif de titrage microcalorimétrique.
A : système d'injection et d'agitation. B : vers le système détecteur.
C : seringue. D : élément laboratoire. E : élément témoin.

Nous injectons la solution de réactif B, à la même vitesse, de l'ordre de 0,4 ml par heure, dans la cellule de l'élément laboratoire et dans la cellule de l'élément témoin. La première contient, initialement, un volume V de solution du réactif A, la seconde un volume V du solvant utilisé pour la préparation des deux solutions. Le réactif injecté est donc dilué simultanément dans les deux cellules, cela permet de s'affranchir pratiquement de l'effet thermique parasite lié à la dilution de ce réactif.

Il n'est pas possible de compenser l'effet thermique lié à la dilution du réactif A dans la cellule expérimentale. Dans les conditions adoptées, cette dilution n'excède pas un pour cent par heure. On a vérifié que l'effet thermique correspondant n'est pas décelable par le système détecteur utilisé.

Les thermogrammes enregistrés dans ces conditions traduisent l'évolution du débit thermique lié au déplacement des équilibres en solution au cours de l'injection lente d'une solution de réactif B dans une solution de réactif A.

Il convient de préciser que la qualité de la symétrie du dispositif a été vérifiée expérimentalement : l'injection simultanée, dans les deux cellules, d'une même solution acide à une même solution basique n'affecte pas la stabilité du zéro expérimental du système calorimétrique.

* M. Barres, J. P. Dubes, J. P. Redoute, C. Zahra et H. Tachoire.

cela pour la sensibilité utilisée (de l'ordre de $3 \mu\text{W}$ par millimètre). Pour illustrer la sensibilité de cette technique, on peut montrer le thermogramme correspondant au titrage d'une solution d'oxalate de potassium par une solution d'acide chlorhydrique (le solvant des réactifs est une solution aqueuse de chlorure de potassium 2M) (Figure 9).

L'examen de ce thermogramme met bien en évidence l'inertie du système calorimétrique détecteur. L'analyse qu'on a développée précédemment exigeant la connaissance instantanée du débit thermique dans la cellule laboratoire, il est nécessaire, dans une première étape, de « corriger » le thermogramme expérimental. Cette « correction » peut avoir lieu à posteriori : le traitement des thermogrammes fait intervenir la fonction de transfert de l'appareil, c'est-à-dire la grandeur qui caractérise la « déformation du signal » produite par le système détecteur. Elle peut aussi être obtenue directement à l'aide d'un circuit électronique disposé entre la pile thermoélectrique détectrice et le dispositif potentiométrique enregistreur.

On peut noter que l'utilisation d'une vitesse de titrage très lente permet de mettre clairement en évidence les différentes « étapes » du processus chimique.

Dans le prochain article, on tentera de préciser le domaine d'application des méthodes de détermination calorimétrique des constantes d'équilibre.

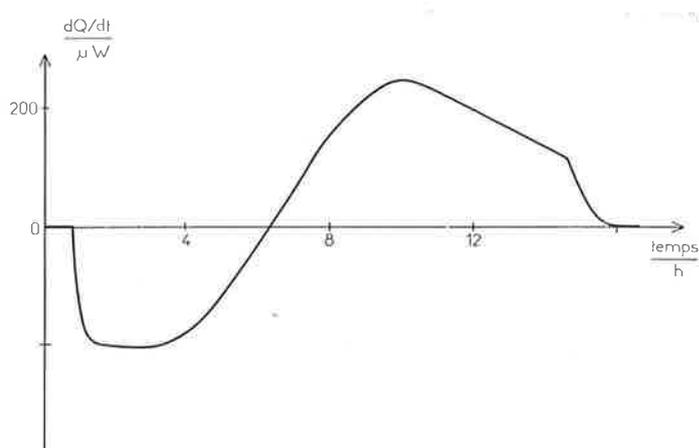


Figure 9.

Déplacement des équilibres de protonation de l'acide oxalique (milieu $[\text{K}^+] = 2 \text{ mol.l}^{-1}$) : thermogramme type.

Bibliographie

- (1) Par exemple, a) F. Becker, J. Barthel, N. G. Schmahl et H. M. Luschow, *Zeit. phys. Chem.* (Frankfurt), 1963, **37**, 52.
- b) J. J. Christensen, R. M. Izatt, L. D. Hansen et J. A. Partridge, *J. phys. Chem.*, 1966, **70**, 2003.
- c) P. Paoletti, A. Vacca et D. Arenare, *J. phys. Chem.*, 1966, **70**, 193.
- d) J. P. Belaich et J. C. Sari, *Proc. natl Acad. Sci.*, 1969, **64**, 763.
- e) G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 1972, **5**, 107.
- f) T. F. Bolles et R. S. Drago, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 5015.
- g) L. Lamberts et T. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. phys.*, 1963, **60**, 435.
- h) L. Abello et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 3752.
- i) G. Cudey, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 3177.
- j) M. Barres, J. P. Redoute, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *C.R. Acad. Sci.*, 1973, **276**, 363.
- M. Barres, J. P. Dubes, R. Romanetti, H. Tachoire et C. Zahra, *Thermochim. Acta*, 1975, **11**, 235.
- k) R. Olier et P. Clechet, *Bull. Soc. chim.*, 1974, p. 37.
- (2) S. Cabani et P. Gianni, *J. chem. Soc.*, 1968, p. 547.
- (3) Par exemple, J. J. Christensen, J. Ruckman, D. J. Eatough et R. M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 1972, **3**, 203, 219, 233.
- M. Barres et al., réf. (1) j.
- (4) Par exemple, T. F. Bolles et R. S. Drago, réf. (1) f.
- T. D. Epley et R. S. Drago, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5770.
- L. Lamberts et Th. Zeegers-Huyskens, réf. (1) g.
- L. Lamberts, *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1404.
- L. Abello et G. Pannetier, réf. (1) h.
- L. Abello, E. Picquenard, M. Kern et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 2508.
- G. Olofsson et I. Wirbrant, *Acta chem. scand.*, 1971, **25**, 1408.
- J. P. Belaich et J. C. Sari, réf. (1) d.

- (5) T. F. Bolles et R. S. Drago, réf. (1) f.
- (6) L. Lamberts et al., réf. (1) g.
- G. Berthon et O. Enea, réf. (1) e.
- (7) J. J. Christensen et al, réf. (3).
- (8) W. E. Deming, *Statistical adjustment of data*, Dover publications éd., New York, 1943.
- W. E. Wentworth, *J. chem. Ed.*, 1965, **42**, 96.
- W. E. Wentworth, W. Hirsch et E. Chen, *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 218.
- R. Olier, Thèse, Lyon, 1973.
- (9) W. E. Deming, réf. (8).
- H. Cramer, *The elements of probability theory*, Wiley éd., New York, 1961.
- (10) Par exemple, P. Paoletti, A. Vacca et D. Arenare, réf. (1) c.
- L. G. Sillen, *Acta chem. scand.*, 1962, **16**, 159.
- R. M. Izatt, D. Eatough, R. L. Snow et J. J. Christensen, *J. phys. Chem.*, 1968, **72**, 1208.
- (11) J. J. Christensen, R. M. Izatt et L. D. Hansen, *Rev. sci. Instr.*, 1965, **36**, 779.
- (12) I. Danielson, B. Nelander, S. Sunner et I. Wadsø, *Acta chem. scand.*, 1964, **18**, 995.
- (13) S. Sunner et I. Wadsø, *Science tools*, avril 1966.
- (14) Schlyter et L. G. Sillen, *Acta chem. scand.*, 1959, **13**, 385.
- (15) P. Paoletti, R. Usenza et A. Vacca, *Ric. scien.*, 1965, **8**, 201. (*Rendicontia chimica*).
- (16) J. P. Redoute, Thèse Marseille, 1972.
- M. Dubusc, Thèse, Marseille, 1973.
- M. Barres et al., réf. (1) j.
- (17) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson éd., Paris, 1956.
- (18) P. Leydet, Thèse, Marseille, 1963.

Enseignement

Former des chimistes pour le 21^e siècle*

par David R. Williams
(Université Saint Andrews, Écosse)

Les étudiants qui s'inscrivent actuellement à l'université seront certainement appelés à passer la majorité de leur vie active au cours du 21^e siècle. Avons-nous seulement essayé de savoir si les sujets que nous enseignons et les disciplines intellectuelles que nous encourageons conviennent le mieux à cette future génération de chimistes? Différentes raisons conduisent à vouloir améliorer les cours de sciences: la pénurie actuelle d'emplois dans l'industrie pour les chimistes diplômés, la nécessité d'exercer nos diplômés à s'adapter rapidement à de nouveaux domaines ou de nouvelles techniques étant donné l'évolution des applications de la chimie, le besoin de former une génération de chimistes qui s'engagera à utiliser sagement ses découvertes, même si cela implique l'intégration de ses recherches dans d'autres sujets et les demandes croissantes des étudiants pour un système optionnel d'éducation plutôt que pour des cours obligatoires, laboratoires, etc.

A mon avis, la plupart des cours universitaires de chimie peuvent être comparés à des Parcs Nationaux — les bêtes du passé (chimie inorganique, chimie organique et chimie physique) sont bien traitées, spacieusement installées, bien nourries alors qu'à l'extérieur de cet univers splendide, les recherches médicales, les industriels et le gouvernement agitent leurs bols de gruaux sur l'enceinte réclamant des résultats utiles de nos cours de chimie. Personne ne nie l'utilité des parcs nationaux (pour préserver soigneusement et avec nostalgie les caractéristiques de la chimie du 19^e siècle et du début du 20^e) mais avons-nous besoin de tant de musées? Il semblerait beaucoup plus opportun d'essayer de transformer nos départements en fermes productives qui pourraient nourrir les esprits affamés de nos chercheurs appliqués.

Je suggère que, dans un premier temps, nous introduisions un programme de chimie intégré au niveau du département et que, dans la deuxième étape du développement, nous introduisions au niveau de la Faculté les aspects interdisciplinaires.

* Conférence présentée devant la section de Marseille-Nice, le lundi 10 mars 1975; traduite de l'anglais par Hélène Desvals.

« Avez-vous remarqué : rien ne se fait avant que chacun soit convaincu suffisamment longtemps pour qu'il soit alors temps de faire autre chose? »

Cornford, dans *Microcosmographia Academia* (1908).

La vie professionnelle des étudiants qui abordent maintenant l'enseignement supérieur se déroulera surtout au 21^e siècle. Les matières et le mode de pensée que nous enseignons conviennent-ils vraiment à ces futurs chimistes? Si nous étions nous-mêmes adolescents, quels cours de chimie préférierions-nous en Faculté?

C'est par une vision d'ensemble, interdisciplinaire, que l'on pourra réduire le déséquilibre actuel entre le nombre de diplômés de chimie et celui des offres d'emplois (ou leur absence!) et par ailleurs garantir que les futurs chimistes sauront s'adapter rapidement à des offres d'emploi de type nouveau. Voici pour les problèmes actuels. Mais l'on peut se demander si les mêmes solutions s'appliqueront aux difficultés de l'an 2000? On pourrait en discuter. Ces problèmes doivent déjà être abordés pour que l'on puisse les adapter à nos solutions. (Ceci est un paradoxe : on pourrait l'expliquer en disant que faire l'histoire des sciences est un sport pour lequel nous sommes à la fois joueurs et arbitres.)

Raisons du changement

J'ai deux principes : (a) l'enseignement de la chimie doit être amélioré — parce que la chimie n'est pas une fin en soi (il suffit de voir le mauvais usage que nous avons fait de la chimie chaque fois que nous avons oublié cette vérité); de plus, la raison d'être et l'utilisation de la chimie évoluent; (b) il nous faut des chimistes qui, au risque de faire tout autre chose que de la chimie, veillent à ce que leurs découvertes soient utilisées pour le bien de l'humanité.

Les chimistes peuvent de moins en moins se contenter de ne faire que de la chimie. D'ailleurs, les étudiants refusent les cours obligatoires : ils préfèrent choisir et approfondir ce qui les intéresse. On voit bien qu'il y a de moins en moins d'étudiants en chimie et que l'enseignement traditionnel est remis en cause, avec ses cours magistraux, son enseignement dirigé et ses travaux pratiques (qui sont rigidement liés à la chimie minérale, organique et physique comme les horizontales aux verticales d'une

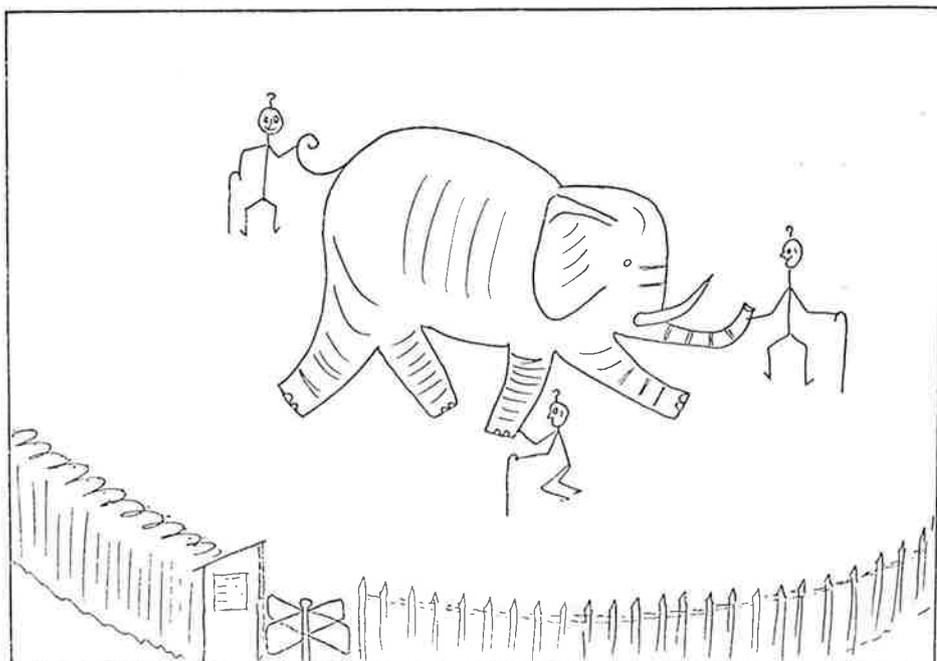


Fig. 1.

grille). Vous connaissez probablement la rengaine : « Copie, régurgite, passe et abandonne ! » (pour des carrières sans chimie). La chimie est comme la humanité du début du siècle : une discipline excellente pour l'esprit. Mais cela est difficile à prouver : les aptitudes et les ambitions des étudiants sont variées et les jeunes diplômés de chimie se dispersent, dans maints domaines et maints pays.

Pour concilier l'opinion « des anciens et des modernes » nous devons essayer de sortir de nos coquilles et accepter de plein gré une transition logique. La figure 1 schématise les connaissances d'un étudiant. Les divers groupes d'enseignants contrôlent ses progrès comme des aveugles qui examinent un éléphant; chacun a évidemment une opinion différente de celle du voisin, car il observe surtout ce qui l'intéresse : le bon anglais, l'habileté expérimentale, l'intelligence du cours, la bibliographie, l'aptitude à trouver de l'argent pour acheter des livres, à savoir si les cours sont adaptés aux problèmes actuels de l'industrie, de la société et de l'environnement, etc.). Pour que l'enseignant et l'étudiant aient une *vue d'ensemble*, il faut créer un nouveau cours; si on le fait avec enthousiasme, on peut en attendre beaucoup de satisfaction.

Certains cours de chimie de Faculté (et ils sont nombreux) me font penser à des parcs nationaux : les animaux en voie d'extinction (auxquels on peut comparer la chimie minérale, organique et physique) y sont merveilleusement soignés, logés, nourris. Mais autour de ce petit paradis, on voit les chercheurs (médecins, industriels ou employés de l'État) qui manifestent en frappant les grilles avec leurs pauvres écuellés. Que veulent-ils? Ils espèrent qu'il leur restera quelques reliefs *utiles* des cours de chimie pure. Les parcs nationaux sont indispensables, c'est certain (ne serait-ce que pour préserver cette merveilleuse chimie du 19^e et du début du 20^e siècle qui me fait penser au catalogue d'un marchand de graines). Mais faut-il tant de musées? Il vaudrait mieux que les Facultés soient des fermes d'élevage où l'on nourrirait les esprits affamés des chercheurs en sciences appliquées!

Ceci, bien sûr, implique des changements et tout changement n'est pas forcément bénéfique : il existe parfois un fossé entre « changement » et « amélioration ». Pour imaginer les méfaits d'un changement mal compris, supposons que notre ferme soit en réalité une ferme industrielle : les étudiants (désignés par des numéros) remettent un rapport quotidien à l'ordinateur, des nourrices audiovisuelles leur donnent des cours; ils s'installent ensuite devant des appareils électroniques qui simulent des expériences de chimie; évidemment, c'est un ordinateur qui leur fait passer l'examen final, sur des questions parfaitement objectives. Certains pensent que l'on produit ainsi de bons chimistes, mais pour un scientifique ouvert au progrès, c'est précisément cette uniformité qui se condamne elle-même; les étudiants devraient au contraire être aussi différents les uns des autres que des empreintes digitales.

Il ne sera certes pas facile d'imaginer un système permettant l'épanouissement de chaque étudiant (mais il ne serait pas plus facile de supprimer tout contact direct entre enseignants et étudiants, comme le souhaiterait Georges Orwell). Nous devons donc nous consacrer bien davantage à l'enseignement.

Comment améliorer nos cours de chimie?

Créons d'abord un tronc commun de chimie au niveau du département et ajoutons ensuite quelques matières interdisciplinaires au niveau de la Faculté. On évitera ainsi de séparer la chimie en trois branches : chimie minérale, organique et physique. De plus, cela permettra d'abattre les cloisonnements entre départements : les disciplines intermédiaires (géochimie, chimie biominérale, par exemple) recevront ainsi comme une bouffée d'air frais.

Ces extravagantes suggestions tendent surtout à remplacer l'enseignement passif d'antan par l'éducation active de demain (active, aussi bien du côté des étudiants que des enseignants, car tous doivent s'engager profondément). Les chimistes qui font les programmes et ceux qui enseignent doivent prendre certaines décisions en

commun et donc accepter les mêmes risques. Évidemment, la « production » variera d'une année sur l'autre et l'on pourra se demander si 2005 sera une bonne année pour le vin d'Alsace et les chimistes de St-Andrews! Les étudiants souhaitent trop souvent que les cours de haut niveau soient plus faciles « juste pour cette année » : il vaudrait mieux qu'ils suggèrent aux enseignants des améliorations et des expériences pour les années suivantes.

Chaque université devrait en outre proposer un enseignement différent — de même que chaque étudiant peut devenir, par un enseignement personnalisé, un chimiste différent des autres. Les programmes seraient définis en fonction de certains critères : domaines de compétence des enseignants, influences de l'industrie et de la recherche régionales (glace en Norvège, lanthanides en Suède, alcool en Écosse, etc.), matériel disponible et montages existants, accès à un ordinateur, etc.

Pour réaliser ces transformations, le mieux est de demander aux différentes équipes du département de pratiquer l'autopsie des cours actuels et, parmi les points de discussion suivants, d'aborder tous ceux qui leur semblent utiles :

1. Avant tout exercice, cours ou manipulation, il faut définir le but de celui-ci. Aux étudiants plus avancés, on donne la liste des connaissances préalables nécessaires (et des séances de rattrapage sont mises à la disposition de ceux qui ne seraient pas très sûrs de leurs connaissances).
2. Il y a tant de sujets nouveaux qui rendraient un cours plus captivant : les conséquences des découvertes, l'influence de l'industrie chimique sur la vie des hommes (pourquoi ne pas étudier par exemple le rapport d'enquête sur le désastre de Flixborough *?).
3. Le programme peut se composer d'un tronc commun et de matières à option : le tronc commun occupe une plus ou moins grande partie du temps selon les années d'études, par exemple 70 à 75%.
4. Certains aspects ne servent qu'à exercer le jugement, pas la mémoire.
5. Il ne faut pas croire que tout est à refaire : cours, idées, méthodes. Au contraire! Il faut être très prudent et se demander chaque fois si l'on fait bien d'inclure ou de modifier telle ou telle chose. Par exemple, pourquoi ne pas conserver la plupart des cours de chimie organique? Évidemment, à condition de dire pourquoi et de présenter un raisonnement convaincant, car il serait trop facile de retomber dans l'enseignement passif des vingt dernières années.
6. Pour que les étudiants puissent apprendre en explorant et en raisonnant, il faut que les nouveaux cours touchent à des domaines assez larges.
7. L'enseignement doit être bien adapté aux étudiants. Comme tous n'ont pas les mêmes aptitudes ni les mêmes ambitions, c'est par des méthodes différentes qu'ils peuvent acquérir une bonne formation : les uns se spécialisent, d'autres préfèrent les comptes rendus ou des discussions avec les enseignants. Le résultat peut être excellent mais si la méthode choisie n'est pas celle qui convient, toutes ces améliorations ne sont qu'un miroir aux alouettes.
8. Il faudrait des enquêtes (régulières et bien faites) auprès des étudiants et des enseignants, pour savoir si les cours sont utiles et intéressants.

* 40 personnes furent tuées, le 2 juin 1974, à la suite d'une violente explosion survenue dans une usine de produits chimiques.

9. Selon Halliwell, il faudrait enseigner la manière de prendre des décisions (*définition des buts, action, estimation et adaptation*) : c'est le seul moyen pour éviter que les discussions ne s'enlisent dans les détails ou même ne s'écartent du sujet. Bien que les études soient formées d'étapes successives, il ne suffit pas que chacune d'elles soit bien conçue : il faut parfois repenser tout l'enseignement depuis le début.

10. Les étudiants doivent être capables (et c'est un point important) de discerner les circonstances dans lesquelles ils doivent se comporter en scientifiques ou en humanistes. Les confins de la chimie rejoignent alors d'autres domaines : ceux qui ne font pas appel à la chimie et ceux qui ne sont pas scientifiques. « Quand nous intégrerons la science à tout ce qui n'est pas la science, je crois que nous entrerons dans une ère de lumière » (Halliwell, 1974).

11. Bien malin qui prédira les besoins futurs de l'industrie, de la médecine, etc. (déjà l'industrie répugne à dire quelle sorte de chimiste elle préférerait dans l'immédiat!). Plutôt que de jouer aux devins, mieux vaut enseigner et stimuler les facultés d'adaptation. Si un étudiant a appris à faire face à des situations nouvelles, il lui sera plus facile de passer par exemple d'un exercice de travaux pratiques à un problème industriel réel.

12. Il est bon que les enseignants et les étudiants se retrouvent de temps en temps dans une soirée, une réception ou se réunissent un week-end pour discuter : c'est une bonne occasion pour encourager les étudiants un peu trop réservés à parler. D'ailleurs, au 21^e siècle, la craie et le cours magistral auront fait place à la parole et à la discussion.

Il me semble important que les Universités (à la différence des écoles) ne soient pas obligées d'enseigner les mêmes matières. Au contraire, elles devraient organiser des cours en fonction de la personnalité de leurs enseignants, des intérêts régionaux ou de l'actualité. Je ne prétends pas que seules les questions intéressantes méritent d'être enseignées mais je veux dire que, pour abaisser les barrières interdisciplinaires, il faut des enseignants compétents et enthousiasmés par leur propre sujet. En effet, comment créer un cours sans faire un certain choix? (En chimie, les informations déferlent sur les bibliothèques!). On voit par exemple des enseignants de chimie minérale qui enseignent les applications de la minérale à des biochimistes : cela a été le cas du physico-chimiste Crick qui nous a montré la structure moléculaire de l'A.D.N.

Je voudrais maintenant dégager les grandes lignes d'un cours auquel j'ai participé : il durait deux ans et était réservé aux meilleurs étudiants d'une promotion de chimie. Je n'en donnerai qu'une ébauche : en effet, (a) si je donnais tous les détails, ils ne concerneraient que notre université (et voilà la question d'adaptation qui revient); (b) les harpagons intellectuels (qui ne croient pas qu'un scientifique puisse avoir des compétences dans une autre spécialité que celle dans laquelle il a été formé) auraient beau jeu de critiquer ces détails. Le tableau 1 montre les cours d'un programme-type étalé sur cinq trimestres et destiné aux meilleurs étudiants d'une promotion. On voit comment ce que l'on aurait appelé la chimie minérale, organique et physique composent chaque cours. On pourrait faire les remarques suivantes :

1. Pour chaque cours, le nombre de séances dépend des bases acquises les années

Tableau 1.

Exemple de programme de chimie intégré. Les pourcentages sont ceux du contenu approximatif de chaque cours en chimie minérale, organique et physique.

Cours	M	O	P	Confér.
Composés aromatiques	—	100	—	6
Colloïdes	—	20	80	4
Électrochimie	20	—	80	8
Mécanismes des réactions minérales	80	—	—	6
Cinétique	33	33	33	12
Éléments des colonnes principales	100	—	—	8
Mécanismes	33	33	33	10
Spectroscopie moléculaire	40	40	20	8
Produits naturels	10	90	—	6
Métaux autres que les métaux de transition	100	—	—	7
Solvants non aqueux	60	30	10	6
Composés organométalliques	70	30	—	7
Équilibres de phases	—	10	90	4
Polymères	—	40	60	8
Intermédiaires réactionnels	10	70	20	6
État solide	30	—	70	5
Mécanique statistique	10	—	90	4
Stéréochimie	30	70	—	6
Synthèse et biosynthèse	5	95	—	20
Chimie organique théorique	80	—	20	7
Thermodynamique	—	—	100	14
Métaux de transition, chimie et théorie	90	—	10	12
				174

Cours interdisciplinaires

Chimie biominérale
La chimie et l'ordinateur
Sciences de l'environnement
Chimie extraterrestre
Géochimie
Sciences de la mer

précédentes et du niveau auquel le sujet doit être traité. Certaines matières sont complètement marginales (l'étude des mécanismes, par exemple) tandis que l'électrochimie fait bien partie de la chimie physique.

2. Aucune décision n'est prise directement au début de la session universitaire : auparavant, chaque équipe d'enseignants définit un programme, passe en revue les connaissances préalables nécessaires et fixe le niveau à atteindre à la fin du cours (illustré par quelques questions d'examen). On en discute alors afin de programmer dans un ordre logique les cours que le tableau 1 présentait par ordre alphabétique. De toute façon, il restera toujours des problèmes de chevauchement : pour aplanir les difficultés, je propose quelques cours intensifs, ou encore une ou deux conférences (données pendant les 30 % du temps consacrés à des études complémentaires).

3. On précise pour chaque cours le nombre de séances d'enseignements dirigés, d'interrogations et de travaux pratiques nécessaires.

4. Les enseignants doivent discuter des cours avec les étudiants, mais aussi entre eux : ces entretiens font partie de l'emploi du temps normal.

5. On réserve 30 % du temps à des études complémentaires. Parmi celles-ci, on prévoit des cours interdisciplinaires organisés avec le concours d'autres départements.

Le schéma ci-dessus est peut-être incomplet. Certaines considérations risquent de ne pas s'appliquer à toutes les universités; d'autres, utiles pour le moment, ne le seront peut-être plus dans vingt ans. Notre but est d'aider la discussion et d'apporter un certain dynamisme aux structures des cours; nous espérons ainsi ouvrir les esprits (nous en avons bien besoin!) pour que les univer-

sitaires s'engagent davantage dans l'enseignement.

Travaux pratiques

Nous avons suggéré depuis longtemps de faire un enseignement intégré de la chimie (minérale, organique et physique). Si cela est réalisable, on doit alors repenser les travaux pratiques puisqu'ils ont été conçus pour chacune de ces trois branches. On l'a déjà dit : le meilleur moyen de faire assimiler les principes d'un cours magistral est de le faire suivre d'une séance de travaux pratiques conçue par ceux qui ont fait le cours. Il est parfois plus commode de regrouper ces cours : d'un côté on voudrait bien que chaque séance de travaux pratiques se déroule en parallèle ou immédiatement à la suite du cours; mais il faut bien tenir compte de la disposition du matériel. On recherche à chaque fois un compromis. Un programme de travaux pratiques peut porter, par exemple, sur trois sujets : (a) caractérisation et analyse des composés chimiques; (b) étude des transformations chimiques; (c) préparation et purification des composés.

Selon Tietze, l'organisation des travaux pratiques doit tenir compte des points suivants :

1. Organisation des cours les uns par rapport aux autres;
2. Objectifs de chaque cours;
3. Types d'expériences et d'instructions;
4. Rédaction d'un rapport;
5. Notation;
6. Sécurité.

Les étudiants vont passer plus de 1 000 heures à réaliser les expériences que nous leur aurons suggérées : il est donc bien naturel

que nous apportions tout le soin nécessaire à leur organisation. J'ai peu de solutions à proposer (si toutefois j'en ai!) mais plutôt des suggestions; j'espère qu'elles aideront les lecteurs à choisir des méthodes adaptées à leurs cours magistraux :

1. On peut proposer aux meilleurs étudiants de dernière année des programmes de recherche, durant un à trois trimestres. Dans ce cas, les laissera-t-on choisir l'enseignant qui les dirigera?

2. Pour rendre les travaux pratiques plus utiles, passionnants et agréables, pourquoi ne pas laisser les étudiants choisir le temps qu'ils souhaitent passer à la paillasse? Il y a là un véritable pari à tenir...

3. Des étudiants peuvent-ils réaliser pour de plus jeunes qu'eux des manipulations portant, par exemple, sur les réactions ou les techniques qu'ils préfèrent? Ils feraient précéder leur démonstration d'une petite présentation à l'intention des étudiants de première année; ce travail remplacerait par exemple un exposé qu'ils auraient dû préparer pour un week-end de discussion.

4. Objectifs du cours. Le tableau 2 montre les résultats d'une enquête menée récemment dans des universités. Nous devons dégager les objectifs importants pour les étudiants. S'ils s'ennuient ou se plaignent de leurs travaux pratiques, il est temps de repenser complètement la question; nous avons d'ailleurs déjà dit (cf. paragraphe 2) que les étudiants devraient pouvoir participer librement à une séance sans que leur présence soit obligatoire.

Tableau 2.
Réponses des enseignants à la question : « Quel est le principal but des travaux pratiques de chimie dans l'enseignement supérieur »?

Réponses	Fréquence des réponses
Développer l'habileté expérimentale (utilisation d'appareils de mesure) ..	39
Illustrer et élargir l'enseignement dispensé aux cours magistraux	26
Stimuler la pensée par l'interprétation des résultats expérimentaux	17
Connaître la précision et les limites du travail de laboratoire	16
Enregistrer des résultats exacts et les consigner clairement	15
Utiliser au mieux les ressources du laboratoire	11
Acquérir un bon sens expérimental ..	9
Apprendre à utiliser la littérature chimique	8
Montrer que l'expérience est le fondement de la théorie	7
Montrer que l'expérimentation est un moyen de découverte	4
Développer les qualités d'observation	4
Développer le sens de la responsabilité individuelle et de l'exactitude des mesures	2
Apprendre en commettant des erreurs non sanctionnées	2
Stimuler et donner le goût du travail bien fait	2
Donner l'expérience du travail dans un laboratoire	1
Mesurer des constantes physicochimiques types	1

5. Le but de chaque expérience doit figurer sur les feuilles de travaux pratiques ou

donner lieu à une discussion entre le démonstrateur et les étudiants, avant l'expérience. On peut même enregistrer ce dialogue pour le rédiger ensuite d'une manière critique. Les objectifs peuvent être variés : acquisition d'une certaine habileté expérimentale, compréhension des théories qui se dégagent d'un cours.

6. Les « mini-programmes » de recherche sont excellents pour apprendre à concevoir et mener des expériences; ils complètent bien les « manipulations toutes faites » des premières années. Le travail comporte quatre phases : bibliographie, partie expérimentale, discussion et rédaction d'un rapport.

7. Si l'on accepte de laisser chaque étudiant libre de choisir son horaire de travaux pratiques, on ne peut se contenter d'avoir le strict minimum de montages et d'appareils. Les étudiants peuvent alors choisir les manipulations qui les intéressent le plus (évidemment, les enseignants sont là pour les conseiller); de plus, le matériel peut servir à des expériences « sans fin » ou à des recherches non prévues au programme. Il ne faut surtout pas que les étudiants soient formés « à la chaîne », qu'ils fassent tous les mêmes manipulations (sauf au tout début de la première année).

8. Toute une gamme de matériel complémentaire peut être utilisée, allant du terminal d'ordinateur à l'équipement audiovisuel. J'ai même vu quelqu'un employer un sifflet d'arbitre pour rassembler les étudiants dans un coin du laboratoire : là, pendant dix minutes, on a illustré un principe qui venait de se dégager d'une manipulation. Ne me dites pas qu'il est dangereux de s'éloigner de la paillasse quand une expérience est en cours; je vous répondrais : « Comptez le nombre d'expériences qui bouillonnent toutes seules pendant la sacro-sainte pause-café! ».

9. Qui peut deviner la forme que prendront les rapports de recherche? Bien des facteurs vont influencer cette évolution, mais comment? Prolifération des publications, pénurie de papier, revues scientifiques qui se tournent vers les bulletins de résumés et les banques de données sur microfilms, marqueurs multicolores, ordinateurs, figures holographiques à trois dimensions, écriture de plus en plus illisible. Qui sait ce que l'avenir nous réserve?

10. Comment noter? Ici encore nous devons nous demander quelles seront, au vu des tendances actuelles, les orientations de l'avenir. Sur quoi doit-on se baser pour noter : rapports des étudiants, interrogation orale par le démonstrateur, manipulations les mieux réussies ou examens pratiques? Et quelle importance doit-on accorder à cet *entraînement* pratique pour l'attribution du diplôme? Les diplômes peuvent-ils inclure une « attestation de formation pratique »? Il est encore plus difficile de noter les travaux de recherche : peut-être qu'un jury à la fois interne et venu de l'extérieur serait le plus apte à juger l'étudiant.

11. La sécurité doit être notre souci permanent, à tous les niveaux. S'il est impossible de ne faire que de bons chimistes, faisons au moins des chimistes *sûrs*.

Examens

Nous avons la fâcheuse habitude d'adapter nos cours aux examens (tests objectifs sur ordinateur, échantillons statistiques, etc.), alors que nous devrions faire l'inverse. Voici quelques suggestions :

1. Pourquoi ne pas organiser un petit

concours où les étudiants proposeraient des améliorations aux examens qu'ils ont déjà passés? Ils verraient au moins comme il est difficile d'organiser un examen.

2. Pourquoi ne pas inviter au jury des industriels, pharmacologues, instituteurs ou autres?

3. Les examens devraient être conçus en fonction des objectifs de chaque cours. Tout est acceptable; courte interrogation orale, composition de durée quelconque en fin de session, etc. L'essentiel est d'échapper au carcan des *x* interrogations écrites de *y* heures en 3 ou 4 ans.

4. De temps en temps, on devrait traiter des problèmes qui font appel à l'observation, l'interprétation ou la classification.

5. En attribuant des notes trop souvent, on inhibe la libre expression et les recherches personnelles.

6. Actuellement, les examens mettent trop l'accent sur les *défaillances*, au lieu de mettre en valeur les *acquisitions*. Nous dressons la liste des candidats admis, en annonçant le pourcentage d'échec : ce n'est pas une bonne méthode. En tant que scientifiques, nous devrions rendre compte des acquisitions d'un étudiant, estimer sa valeur potentielle ainsi que son niveau.

Nyholm l'a dit : les examens sont au service de l'enseignement. Ne l'oublions pas.

Conclusions

Nous traversons une période de mutation que Lipman symbolise par les graphes de la figure 2. L'Homme comprend mieux les phénomènes naturels mais ne sait pas résoudre d'importants problèmes tels que la recherche de la paix, la répartition des biens ou la lutte contre la pollution. Les cours de chimie devraient servir à améliorer la situation actuelle, avant que l'irréparable n'arrive. Comment? En changeant radicalement les relations sociales, affectives et politiques entre les hommes.

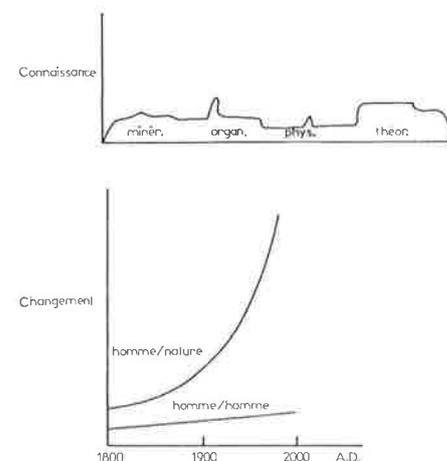


Fig. 2.

D'autres menaces pèsent sur la chimie : l'intérêt porté davantage à une certaine forme d'automédication et à la méditation qu'à la recherche pharmaceutique, le resserrement monétaire, la lutte entre les énergies nucléaire et solaire, etc. Consacrons-nous entièrement à la formation des chimistes du 21^e siècle : ainsi pourrions-nous faire pencher la balance du bon côté. Si nous refusions cette mission, nous serions grandement responsables du désastre qui risque de s'abattre sur l'humanité.

Pourtant, nous sommes assez satisfaits de nous-mêmes. Pourquoi? En partie parce qu'on ne nous a pas *démontré* qu'il est nécessaire de faire des cours nouveaux : c'est oublier que nul n'a jamais pu démontrer que l'innovation est nécessaire. Il est tout aussi impossible de faire croire à son trésorier que l'on a absolument besoin d'argent pour faire du nouveau (que ce soit pour l'enseignement, la recherche, la production...). C'est à nous d'exercer une partie des contrôles financiers, même si cela nous est pénible; s'il est une chose dont je suis *vraiment sûr*, c'est qu'il nous faudra de l'argent pour monter de nouveaux cours : les livres, le matériel sont onéreux.

Il en faudra aussi (et beaucoup) si l'on veut que les enseignants du Supérieur fassent plus d'enseignement que de recherche, conservant ainsi leur enthousiasme pour de nouvelles méthodes pédagogiques. Rutherford affirmait : « Il n'y a que deux sciences : la physique et la philatélie... ». C'était au début du 20^e siècle! Voici venir l'an 2000 et ses centaines de sciences. Faisons des cours de chimie pour le 21^e siècle tel que nous l'imaginons; renversons les concepts actuels dans tous les domaines : programmes, travaux pratiques, examens, administration et trésorerie. La chimie sera alors florissante et les chimistes seront des gens *heureux*.

Bibliographie

H. R. Tietze, Université de Newcastle, Nouvelle-Galles du Sud, Conférence intitulée : « Comment vont les choses dans le Supérieur? ».
H. F. Halliwell, Conférence à la mémoire de Nyholm, *Chem. Soc. Rev.*, 1974, p. 373.

Remerciements

Je remercie bien sincèrement les membres de l'Université de St-Andrews en général et ceux du Département de chimie en particulier, pour leur coopération et leurs précieux conseils.

Recherches. Développement. Appareils. Produits nouveaux...

Des ressources en suffisance *

Le monde entier semble redouter pour l'avenir une aggravation des difficultés d'approvisionnement en matières premières aussi vitales que l'argent, le soufre, le cuivre, le nickel, le manganèse et même l'oxygène. Phillip J. Wingate, l'un des vice-présidents de Du Pont, directeur général du Département « Produits photographiques », commente ces prédictions pessimistes dans leur ensemble et traite, en particulier, la question d'un métal, l'argent.

Depuis quatre ans, je lis un peu partout de sombres prédictions quant à l'approvisionnement de notre planète en matières premières de toutes sortes et même en oxygène, cet élément indispensable à toute vie sur terre.

N'importe quel étudiant vous dira que notre atmosphère contient près de 21 % d'oxygène. Son poids total représentant environ 6 millions de milliards de tonnes, notre réserve d'oxygène s'élève donc à quelque 1,3 million de milliards de tonnes. Cela peut paraître énorme mais, comme nous en consommons chaque année une très grande quantité, il est logique de se demander si nous en manquerons un jour.

Allons-nous suffoquer ?

On a brûlé, en 1974, 5 à 6 milliards environ de tonnes de charbon, pétrole et gaz naturel auxquels il convient d'ajouter d'autres combustibles de moindre importance. Arrondissons donc le chiffre à l'équivalent de 6 milliards de tonnes de pétrole, ce qui nous donne une consommation globale d'oxygène de 20 milliards de tonnes. On peut passer sur les autres consommations d'oxygène qui sont négligeables, la vie animale, les incendies de forêt, la production d'acide sulfurique et le cigare tant prisé des amateurs.

Vingt milliards de tonnes d'oxygène par année, voilà de quoi frapper l'opinion de Monsieur Tout-le-Monde, s'il entend parler de ce chiffre à la radio ou à la télévision. « A ce rythme, se dira-t-il, ils vont me consommer tout mon oxygène. A coup sûr, s'il m'en reste assez pour finir mes jours, mes petits enfants vont périr asphyxiés. » Il n'en est pourtant rien. En divisant 1,3 million de milliards de tonnes de réserve par les 20 milliards de consommation annuelle, on découvre qu'il faudrait 6 000 ans pour épuiser les 20 % d'oxygène disponibles.

* Magazine Du Pont, Édition internationale, Vol. 69, n° 6.

Les chiffres peuvent cependant paraître plus inquiétants si l'on admet que la consommation va doubler tous les dix ans ou tous les vingt ans. Mais n'importe quel écolier vous dira que les plantes consomment du gaz carbonique pour le transformer en oxygène. En revanche, il ignore peut-être que le phytoplancton des océans fabrique plus d'oxygène que toutes les plantes du monde. Il ignore à coup sûr une action encore beaucoup plus importante pour le cycle de l'oxygène, celle des rayons ultraviolets du soleil sur l'humidité de la haute stratosphère.

Je ne prétends pas, par ces quelques rappels, expliquer la complexité de l'équilibre oxygène-carbone et dioxyde-eau. Je tiens simplement à souligner qu'il ne suffit pas de calculer la consommation annuelle d'oxygène pour en déduire que nous allons bientôt suffoquer, même si ce bientôt représente quelques milliers d'années. Que nous soyons ou non capables d'analyser et de comprendre tous les facteurs qui influencent et règlent le cycle de l'oxygène, nous avons au moins une certitude. Depuis 75 ans, la proportion d'oxygène dans notre atmosphère est demeurée absolument constante — 20,95 % — alors même que la consommation annuelle atteignait 20 milliards de tonnes ces dernières années.

Énergie de remplacement

Les insuffisances de nos ressources ont, en grande partie — et fort heureusement — tendance à se compenser. Elles incitent à de nouvelles recherches, d'autant plus intensives que la crise est profonde et durable. La crise du pétrole de 1973 en est un exemple significatif. On a de bonnes raisons, aujourd'hui, de vouloir freiner la consommation de pétrole, de charbon et de gaz naturel. Mais pour développer de nouvelles sources d'énergie capables de remplacer 6 milliards de tonnes de pétrole par année, il faut du temps, même avec les importants moyens de recherche mis en œuvre. Le danger réside dans l'éventualité d'une pléthore passagère de pétrole qui ferait baisser les prix et, du même coup, l'intérêt pour ces travaux de recherche indispensables. A long terme, ceux-ci seront justifiés par la montée des prix qui accompagnerait la dégradation de la situation. Seules demeureraient les ressources relativement inaccessibles. On parlerait de rareté mais non de pénurie.

Chacun se sent concerné par l'évocation de l'oxygène, source de vie et des ressources

en combustibles, sources de chaleur et d'énergie. Je voudrais également aborder une question moins préoccupante pour le grand public, mais tout aussi intéressante, celle d'une matière première, l'argent.

L'offre et la demande

Il y a assez d'argent aujourd'hui et je suis convaincu que, d'une manière ou d'une autre, il y en aura toujours assez. Ce métal précieux subit des pressions semblables à celles du pétrole et répond à la loi de l'offre et de la demande.

A tous points de vue, l'argent est un matériau remarquable puisqu'on l'utilise dans de très nombreux domaines, bijoux, pièces de monnaie, argenterie, soudure, électronique, photographie, par exemple. Son degré d'emploi, dans ces différents secteurs, a toujours varié et variera toujours selon l'évolution des technologies, de son prix et même des modes de vie.

Il fut un temps où l'on employait partout l'argent pour battre monnaie. Ce n'est plus le cas aujourd'hui. Il fut un temps où tout jeune ménage se devait d'avoir un service en argent. Ce temps n'est pas encore révolu mais ce genre de coutume est en train de disparaître, d'autant plus que ceux qui désirent encore se conformer à la tradition ne peuvent souvent plus se le permettre, en raison de l'augmentation des prix. L'acier inoxydable se révèle un excellent substitut. Dans la soudure et l'électronique, l'utilisation de l'argent est relativement récente, d'où une consommation encore en augmentation. Cela ne signifie pas forcément que la tendance va se poursuivre avec le développement de ces deux branches. L'augmentation des prix incite en effet les industriels à rechercher de nouveaux produits meilleurs et meilleur marché. A ma connaissance, ils n'y sont pas encore parvenus mais, si l'on songe aux progrès réalisés ces 25 dernières années dans la technologie des métaux, il ne fait aucun doute que les efforts de recherche consentis permettront de remplacer l'argent ou tout au moins d'en diminuer les quantités nécessaires.

Le rôle de l'argent en photographie

C'est probablement dans l'industrie photographique que l'argent est voué à la plus grande pérennité d'utilisation. Il suffit en effet d'un seul photon de lumière qui frappe un cristal de sel d'argent pour que se déclenche une réaction en chaîne de l'ordre d'un milliard. Depuis 100 ans on n'a rien découvert de comparable à cette extraordinaire « sensibilité » de l'argent, malgré des recherches intensives.

De moins en moins utilisé

Même si l'argent devait atteindre des prix exorbitants, je ne dépenserais pas un centime pour tenter de découvrir un matériau susceptible de le remplacer complètement en photographie. Par contre, s'il doit continuer à augmenter ou même se maintenir au prix actuel de 4 à 5 dollars l'once, je suis convaincu qu'on peut trouver des solutions permettant de réduire son utilisation. Les prix élevés de 1974 ont fortement contribué à stimuler la recherche dans ce sens. Les grands fabricants de films radiographiques, par exemple, qui sont les plus gros utilisateurs d'argent dans le secteur photographique, sont parvenus à réduire de 10 % leurs besoins en argent, alors même que leur

production augmentait de 5 % en 1974. Deux fabricants au moins testent déjà de nouveaux films qui devraient permettre une nouvelle réduction de 10 % dès la fin de cette année. Cela signifie que la consommation d'argent utilisée dans la fabrication des films radiographiques baissera de 20 % en trois ans. Il ne fait aucun doute que cette tendance va se poursuivre.

Le recyclage de l'argent

Le public en ignore généralement l'existence et l'importance. Dix mètres carrés de film radiographique contiennent pourtant quelque sept milligrammes d'argent récupérable. La moitié de cet argent est extrait du film durant le développement et se retrouve dans le bain de fixation.

Il y a deux ans, on en récupérait déjà 80 %, immédiatement converti en argent réutilisable, soit 40 % de l'argent primitivement contenu dans le film. Aujourd'hui on en récupère 90 %, atteignant ainsi 45 % du total.

Et le reste? L'autre moitié de l'argent demeure dans le film même qui, dans les hôpitaux, est classé dans les archives durant trois à dix ans. Il est ensuite vendu à une entreprise de récupération qui en extrait 90 %. C'est dire que le résultat final représente une récupération de 90 % de l'argent contenu au départ dans le film (deux récupérations de 45 %).

Pour d'autres films photographiques, le recyclage est encore plus direct. Dans les films couleur, par exemple, on récupère près de 90 % de l'argent au développement. Une diapositive ne contient en fait pas d'argent, celui-ci jouant simplement un rôle intermédiaire pour révéler les couleurs.

Des films sans argent

Utiliser moins d'argent et en récupérer plus, tels sont les objectifs d'une recherche qui s'oriente aussi, depuis l'augmentation des prix en 1974, vers une substitution totale. Les systèmes xéroradiographiques passaient presque inaperçus en 1973. Ils demeurent aujourd'hui encore pratiquement inconnus. Et ils permettent pourtant un développement au moins deux fois plus rapide que les films à émulsion d'argent. Il en va de même pour les différents types de films Diazo utilisés dans l'imprimerie et en reprographie. Pour les papiers à épreuves « Dylux » de Du Pont, qui ne contiennent pas d'argent, le succès n'a fait que croître en 1974, malgré la récession qui touche le secteur de l'imprimerie. Dans ce même secteur, Du Pont est en train de tester de nouveaux films de contact litho sans argent. Ils sont non seulement plus économiques mais offrent des avantages de qualité. Sans aucun doute, d'autres sociétés annonceront-elles de nouveaux produits photographiques sans argent.

Tous ces développements ne vont pas pour autant balayer l'argent du monde de la photo. Ils permettront pourtant de démontrer que pour l'argent, tout comme pour l'oxygène, il n'y aura pas pénurie. Il en ira de même pour le pétrole ou d'autres combustibles, si nous laissons jouer la loi de l'offre et de la demande et si les prix montent pour stimuler recherche et développement. Quant à l'oxygène, point n'est besoin d'augmenter son prix puisqu'il n'en a pas, comme toutes les bonnes choses d'ici-bas.

Déchets et sous-produits industriels : élimination, recyclage, valorisation

Des Journées ont été organisées sur ce thème, à Lyon, du 25 au 27 novembre 1975, à la suite d'une enquête dans divers secteurs industriels, par l'I.N.S.A. de Lyon en collaboration avec le Centre de Développement de la Formation Continue (C.D.F.C., Paris) et l'Association des Anciens Élèves.

Ces Journées ont regroupé environ 130 participants dont des délégués du Ministère de l'Industrie et du Ministère de la Qualité de la vie.

Les exposés ont été présentés par des industriels, des chercheurs, des socio-économistes, et des représentants des ministères concernés.

En ce qui concerne les problèmes spécifiques, le programme scientifique avait été mis en place de telle sorte qu'à côté de conférences générales, deux grandes catégories de déchets soient analysées : les déchets organiques et les déchets inorganiques. Dans la première catégorie ont été pris en considération essentiellement les matières plastiques, les solvants et les huiles usagées. Dans la seconde, les scories et laitiers, les cendres, le verre, les sels résiduels et certains déchets miniers (schistes houillers).

M. Maes (Ingénieur Conseil en assainissement, Rocquencourt), auteur du tout récent ouvrage « Les résidus industriels », a présenté une conférence sur les propriétés et la valorisation des résidus industriels. Les quatre propriétés essentielles des déchets que sont la biodégradabilité, la toxicité, la thermodégradabilité, et l'inertie, conditionnent l'exploitabilité (valorisation spécifique, recyclage, récupération, conversion) et la destruction, cette dernière pouvant être considérée comme une valorisation dans la mesure où elle permet de récupérer de l'énergie dans le cas de l'incinération, des matières premières dans le cas de la pyrolyse, ou des composts (engrais) dans le cas de la biodégradation.

Le problème de la destruction des déchets toxiques en 1975 a été traité par M. Vaucher (Société Seratradi) qui a classé les déchets en deux catégories dans la mesure où on s'intéresse à leur incinération : ceux qui brûlent et ceux qui ne brûlent pas, avec des sous-catégories liées au pouvoir calorifique, à la nature des produits de combustion, etc... La diversité des déchets à éliminer et la multiplicité des sources de déchets au niveau industriel, a conduit dans la Région Rhône-Alpes à la création d'associations (Apora et Plafora) ayant pour objet de réaliser un centre spécialisé d'élimination dont l'érection et l'exploitation ont été confiées à la Société Seratradi. Des informations sur ce centre ont été présentées.

La question du traitement ultime des boues a été développée par M. Pichat (Compagnie Générale des Eaux). Ce traitement peut faire appel : 1. à des méthodes thermiques (oxydation et incinération, pyrolyse, hydrogénation et gazéification), 2. à des procédés de fixation physico-chimique (méthodes organiques : enrobage des déchets dans des bitumes ou des résines thermodurcissables ou thermoplastiques; méthodes inorganiques : incorporation dans des ciments, des verres, des céramiques, ou des silicates (procédé Chemfix), enfin méthodes utilisant



(Photo Roger-Viollet).



Destruction de cageots et d'ordures à Rungis.
(Photo Roger-Viollet).

des matériaux composites tels que bétons imprégnés de polymères), 3. à des déversements et stockages dans l'environnement (déversements sur ou dans les sols, ou dans les eaux de surface). L'analyse du coût des traitements ultimes a été présentée. L'optique anti-pollution a été particulièrement analysée dans ce travail.

Le traitement de certains déchets industriels et produits usagés peut faire appel à l'utilisation des basses températures. M. Le Diouyon (Société L'Air Liquide, Sassenage) a décrit les procédés cryogéniques et présenté les installations opérationnelles du Centre d'Étude Cryogénique de Sassenage. Les basses températures favorisent la fragmentation, par broyage, des matériaux, donc permet une séparation des constituants des pièces traitées.

Le problème particulier des déchets radioactifs a fait l'objet d'une conférence de MM. Cluchet et Roger (C.E.N. Saclay) dans laquelle ont été décrits les procédés de conditionnement et de stockage des déchets solides et le traitement des déchets liquides (incorporation à du verre des effluents à très haute activité, concentration par coprécipitation puis incorporation à du ciment, du bitume, ou des résines pour les effluents à faible et moyenne activité). Le cas particulier des transuraniens a été présenté. Les modes de stockage sont appropriés à chaque type de déchet.

Étude des déchets organiques

Avant d'aborder les cas particuliers, M. Brusset (Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris) a prononcé une conférence sur les problèmes généraux de la valorisation du carbone des déchets et sous-produits industriels. Les déchets organiques ne peuvent constituer qu'une source d'énergie d'appoint. En effet, les faibles quantités disponibles par rapport à la consommation pétrolière et la dispersion de ces déchets carbonés montrent que l'énergie récupérable n'est pas à l'échelle de nos besoins actuels. De plus, le recyclage de tous les produits organiques (papier, tissus, matières plastiques) s'accompagne d'une dégradation moléculaire, ce qui limite le taux de récupération et le nombre de recyclages possibles. Enfin les difficultés les plus importantes se situent au niveau de la collecte et du ramassage, ainsi que des traitements mécaniques préliminaires à toute opération de recyclage : le broyage et le tri.

Cas des matières plastiques

La quantité de déchets de matières plastiques est évaluée actuellement en France à un peu moins de 1 million de tonnes par an. Les neuf dixièmes se trouvent dans les ordures ménagères dont ils représentent 5 % du poids. Dans l'industrie les déchets plastiques sont relativement peu importants (100 000 tonnes/an).

M. Vermande (Laboratoire de chimie appliquée, I.N.S.A. Lyon) a présenté les différentes méthodes de récupération existant actuellement : la combustion, la « plasturgie » qui régénère les thermoplastiques, la pyrolyse et l'hydrolyse qui fournissent des produits chimiques de base. A ce propos, M. Vermande a présenté les résultats qu'il a obtenus au Laboratoire de chimie appliquée de l'I.N.S.A. concernant la pyrolyse des déchets de mousse de polystyrène. Des applications industrielles de ces techniques ont été abordées par différents conférenciers :

M. Murard (Société Rhône-Poulenc Poly-

mères) a parlé des problèmes que posent les matières plastiques au cours de l'incinération des ordures ménagères. Une conduite convenablement assurée des fours modernes permet de limiter au maximum les nuisances que l'on énonce habituellement : l'épuration des fumées et la neutralisation des gaz acides (HCl, SO₂) semblent à peu près maîtrisées.

M. Girault (Société EDCO) a présenté deux films sur le procédé Reverzer avec une application particulière à la fabrication de tourets pour câbles électriques. A partir d'un mélange de déchets de matières plastiques quelconques (pouvant contenir jusqu'à 20 % d'impuretés minérales), ce procédé permet d'obtenir différentes pièces de construction tels que piquets, pieux, profils divers. On peut fort bien utiliser les matières plastiques contenues dans les ordures ménagères moyennant la nécessité d'un tri préliminaire. Un exemple de réalisation en France a été donné.

M. Dupire (Société Dorlyl) a montré que la collecte sélective du P.V.C. pouvait constituer une solution intéressante : la matière « régénérée » après traitement peut être utilisée pour des applications nobles (à l'exception de l'alimentation) ; les économies d'énergie (et de pétrole) qui en résultent ne sont pas négligeables. Plusieurs villes ont lancé des opérations de collecte sélective.

M. Martinon (Laboratoire de Recherche et de Contrôle des Caoutchoucs) a traité du problème de la récupération des caoutchoucs et pneumatiques : la pyrolyse présente un intérêt certain pour récupérer des hydrocarbures utilisables comme combustible, et des fractions polymérisables.

Deux communications ont traité de l'utilisation des déchets de matières plastiques pour l'élaboration de matériaux utilisés en construction :

M. Bense (Centre d'Études Techniques de l'Équipement, Nancy) a développé la réutilisation des déchets de plastiques dans les enrobés routiers. Tous les déchets plastiques ménagers peuvent être incorporés sans lavage ni nettoyage, aux trois liants classiques d'enrobage que sont les bitumes, les bitumes-brai, et les matières thermoplastiques minces. Dans tous les cas on observe des gains importants des résistances mécaniques, une amélioration de la compacité des enrobés, et une sensibilité à la température inférieure à celle de leurs homologues classiques.

De même les déchets de mousse de polychlorure de vinyle peuvent être utilisés pour l'élaboration de bétons légers comme en attestent les résultats présentés par MM. P. Hamelin et J. C. Cubaud (Département de Génie Civil et Urbanisme, I.N.S.A. de Lyon). Des parpaings de bétons légers, utilisables pour la construction de murs de pavillons, présentent des propriétés mécaniques et thermiques particulièrement intéressantes lorsqu'ils ont été fabriqués par addition au liant de 3 % de déchets de mousse de polychlorure de vinyle. Mais l'utilisation de déchets de matières plastiques en construction est largement tributaire du marché existant effectivement tant au niveau du tonnage que des demandes.

Récupération des solvants et huiles usagées

La consommation annuelle française de solvants industriels peut être estimée à

1 200 000 tonnes mais sur ce chiffre, 800 000 tonnes environ sont constituées de solvants utilisés pour la première fois, les 400 000 tonnes restantes constituant des solvants ayant déjà servi, donc réutilisés. A la suite d'une récente enquête, le Ministère de la Qualité de la Vie estime que 500 000 tonnes de solvants s'évaporent annuellement dans l'atmosphère.

Après que M. J. Veron (Laboratoire de chimie appliquée, I.N.S.A. Lyon) ait présenté les différentes techniques utilisées pour la récupération des solvants (séparation mécanique, évaporation, distillation fractionnée pour les solvants récupérés à l'état liquide, condensation, absorption, adsorption pour ceux émis sous forme de vapeur), M. Pallier (Société Gohin-Poulenc) a exposé les techniques d'adsorption sur charbon actif et d'absorption dans des tours de lavage. Puis Mme Bugat (Société Sarpap, Bergerac) a traité de la récupération par rectification.

Il ressort de ces divers exposés qu'il est nécessaire de sensibiliser les industriels aux problèmes de la récupération des solvants qu'ils utilisent et de les convaincre que, bien que chaque cas soit un cas particulier, il existe pour chacun des techniques confirmées qui peuvent être rentabilisées à plus ou moins brève échéance.

M. Pariel (Société Elf) a présenté ensuite les procédés d'incinération des boues résiduelles de l'industrie des hydrocarbures en insistant sur le procédé Cinclus mis au point par sa Société.

M. Chappier (Société Elf) et M. Troesh (Société Sopaluna) ont abordé le problème du traitement et de la valorisation des huiles usagées. Là encore le tonnage est important (900 000 tonnes sont utilisées annuellement et 400 000 tonnes environ pourraient être recyclées), mais bien que les techniques de valorisation existent, un faible pourcentage (130 000 tonnes) est remis sur le marché après traitement.

Valorisation des sous-produits et déchets inorganiques

Les sous-produits inorganiques sont extrêmement nombreux et constituent des tonnages très importants. On rencontre essentiellement les laitiers scories et cendres (dont l'utilisation est réalisée depuis longtemps), les mâchefers, les déchets miniers, les sels résiduels, etc...

Ces déchets trouvent leur principale application dans l'élaboration de matériaux de construction comme l'a souligné M. Murat (Laboratoire de chimie appliquée, I.N.S.A. Lyon), tant au niveau de la fabrication des clinkers et des ciments, comme agents de broyage, pour l'élaboration des granulats et des bétons, que pour la fabrication de matériaux divers utilisés pour la construction des routes par exemple. A ce propos, M. Murat a fait un bref compte rendu du Colloque International de Mons (Belgique, septembre 1975) sur les laitiers, les scories, et les déchets. Les laitiers et scories, et les cendres de centrales thermiques, de par leur hydraulicité et leur composition minéralogique, entrent en effet dans la fabrication de nombreux types de ciments et apportent un certain nombre d'améliorations par exemple l'amélioration de l'ouvrabilité des mortiers et bétons dans le cas de l'utilisation des cendres, ou l'augmentation

des résistances à l'eau de mer dans le cas des ciments de laitiers. Leur utilisation s'intensifie compte tenu de la nouvelle norme Afnor 15-301 d'octobre 1974 qui incite les cimentiers à augmenter sensiblement les pourcentages d'ajouts dans les ciments afin de pallier la crise de l'énergie.

Ces utilisations en chimie des ciments et bétons ont été détaillées par MM. Venuat et Longuet (CERILH, Paris) qui ont fait le point de la question. Le problème plus particulier des cendres a été également développé par MM. Marie (EDF Paris) et Hanquez (HBNPC). On peut rappeler que les cendres fournies par les 34 centrales thermiques fonctionnant en France constituent un tonnage important de l'ordre de 3,5 millions de tonnes par an. Leur utilisation est largement développée dans d'autres domaines que la chimie des ciments, essentiellement pour la fabrication de liants routiers et, au stade expérimental, comme amendement des sols.

En France les quantités de laitier fournies par l'industrie métallurgique excèdent annuellement dix millions de tonnes. Indépendamment de leur utilisation en chimie des ciments et bétons, ils trouvent une application dans certaines industries minérales, essentiellement l'industrie verrière. M. Lagneaux (B.S.N.) a décrit ce type de valorisation : dans l'industrie verrière, les laitiers ont d'abord joué le rôle de matière première apportant l'alumine et l'oxyde de calcium. Actuellement ils sont utilisés comme accélérateurs de fusion et d'affinage. Bien que leur prix soit élevé, les avantages qui leur sont attribués sont tels que leur utilisation est devenue indispensable chaque fois que l'on veut augmenter la tirée d'un four et/ou la qualité du verre. L'utilisation des laitiers de haut-fourneau pour l'élaboration des vitrocéramiques a fait l'objet de recherches au stade pilote en Grande-Bretagne et en Italie comme l'a montré M. le Professeur Negro (Politecnico di Turin, Italie). Ces recherches permettent d'envisager l'obtention de matériaux dont les applications technologiques sont très prometteuses.

M. Tracewski (Société Saint-Gobain) a décrit les possibilités de réutilisation du « calcin » produit par l'industrie verrière. Ce calcin est le verre résiduel d'une fabrication et est systématiquement réintroduit dans les usines de fabrication de verre. Par contre, en ce qui concerne les verres récupérés (verres ménagers par exemple, ou « calcin étranger ») des problèmes se posent quant à leur utilisation comme matière première pour fabriquer du verre neuf. Il semble qu'actuellement seule l'industrie du verre d'emballage puisse envisager cette utilisation qui correspond à une absorption annuelle d'environ 500 000 tonnes. L'action entreprise par la profession du verre pour la récupération du verre d'origine ménagère et son utilisation comme calcin étranger, a été présentée par M. Hatt (Chambre syndicale du verre creux mécanique de France). Cette récupération est tributaire de certains impératifs : 1. l'adhésion des ménagères françaises à la cause et leur participation à l'action, 2. la motivation et l'action des collectivités locales, 3. l'assurance de prix et de débouchés offerts par la profession. Il semble que les points 1 et 3 soient déjà acquis. Mais comme dans le cas de la récupération des matières plastiques, se pose le problème des collectes sélectives.

Les déchets miniers constituent un tonnage très important : parmi ceux-ci figurent les schistes houillers (production française de l'ordre de 20 millions de tonnes/an) qui forment les terrils avoisinant les bassins du Nord de la France en particulier.

M. Hanquez (Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais) a décrit les utilisations qui ont été faites de ces schistes pour la fabrication de briques (briques « Surschistes »), de mélanges routiers (Schistulite) ou de granulats légers de schistes expansés (granulats Surex).

En ce qui concerne les valorisations des sels résiduels, l'accent a surtout été porté sur les sulfates de calcium résiduels et plus spécialement les phosphogypses et la fluoroanhydrite. M. Murat a décrit les sources, les propriétés, et les possibilités de valorisation de ces sulfates de calcium résiduels, tant dans l'industrie plâtrière pour la fabrication de plâtre poudre, de carreaux, ou de cloisons, que comme additif en chimie des ciments ou comme matière première dans la fabrication d'acide sulfurique et de clinker, dans la fabrication du sulfate d'ammonium et pour l'obtention du soufre.

MM. Verdillon et Bachelard (Société PUK) ont décrit pour leur part l'utilisation qui est faite dans leur Société, de la fluoroanhydrite, sous-produit de la fabrication de l'acide fluorhydrique. Ce sulfate résiduel, gâché avec peu d'eau après addition d'une résine fluidifiante, conduit à l'obtention de chapes ou planchers de grande surface, coulables mécaniquement, et présentant des propriétés mécaniques très élevées et des retraites extrêmement faibles. Les débouchés de ce matériau en construction semblent être particulièrement prometteurs.

À côté des questions purement scientifiques et techniques, ont été abordés certains problèmes socio-économiques des déchets et sous-produits industriels. Ainsi, M. Bertolini (Université Claude-Bernard, Lyon I) a analysé le recyclage et défini la notion de gaspillage de différents points de vue : technico-scientifique, industriel, collectif, politique (pouvoirs publics). Il a essayé de définir une nouvelle « règle du jeu » à partir d'une analyse de la loi du 15 juillet 1975. Cette loi engage la responsabilité du producteur quant au devenir du produit qu'il fabrique. Elle ne peut être mise en œuvre sans l'adhésion d'un groupe social fort et déterminant. Le risque d'une érosion du pouvoir coercitif, conséquence d'un degré d'interventionnisme plus marqué, donne à cette nouvelle règle du jeu les caractères d'une « enchère d'essai ».

M. Navarro (Laboratoire de chimie appliquée, I.N.S.A. Lyon) a tenté pour sa part, de traduire en terme d'enseignement les conclusions de ces Journées, essentiellement au niveau des Écoles d'ingénieurs. Sans se limiter à l'introduction des problèmes de pollution, d'environnement et de recyclage dans les programmes d'enseignement, il a insisté sur la nécessité d'un nouvel état d'esprit et préconisé une nouvelle approche de tous les problèmes de production qu'il s'agit plus de saisir dans leur globalité et la diversité de leurs implications, que de considérer comme définitivement réglés.

Enfin, s'appuyant sur la nécessité de l'anti-gaspillage et de l'antipollution au service d'une meilleure croissance, M. Deloy (Nuisances et Environnement) a justifié l'intérêt

des « bourses de déchets ». Après avoir passé en revue les modes de fonctionnement de ces bourses dans différents pays, il a expliqué comment la Revue « Nuisances et Environnement » sert de support à une telle activité en France depuis avril 1975. Après avoir analysé les résultats des premiers mois de fonctionnement, il a conclu à la nécessité d'incitations des pouvoirs publics pour que s'établisse un équilibre entre l'offre et la demande.

Trois délégués des ministères (Ministère de la Qualité de la Vie et Ministère de l'Industrie) ont présenté des allocutions; M. Peirani (Chef de Division au Ministère de l'Industrie) a présenté la mise en place des moyens législatifs et administratifs et les aides financières proposées par son ministère dans le cadre des aides relatives à la destruction et à la valorisation des déchets. Il a donné également quelques informations sur le Congrès de l'American Institute of Chemical Engineers qui s'est tenu à Boston en 1975.

M. Affholder, Chef de Service des problèmes de déchets au Ministère de la Qualité de la Vie, a présenté quelle était la politique de son ministère face aux problèmes des déchets au niveau de la réglementation et a abordé le problème de la taxe parafiscale qui frappera la vente de tout produit susceptible d'une valorisation ou de destruction après usage.

M. Lecat, Délégué aux économies de matières premières au Ministère de l'Industrie, a tiré les conclusions des Journées et a prononcé une conférence sur la politique française dans le domaine de l'économie de matières premières. Dans cette conférence il a insisté surtout sur les sujets prioritaires à développer dans le domaine de la récupération, à savoir : le cuivre, le verre, le papier, les matières plastiques, et le caoutchouc.

En conclusion, il est apparu que ces Journées d'Information organisées dans une École d'Ingénieurs, ont été un succès au vu de la qualité des communications présentées et des participants. Le programme était certes un peu trop vaste bien que l'on n'ait abordé que quelques grands thèmes en laissant de côté des sujets pourtant d'actualité tels que la récupération des papiers, le traitement des sous-produits de certaines industries (alimentaires par exemple), la récupération des sous-produits des industries agricoles, ou l'extraction des métaux à partir de déchets miniers à faibles teneurs. Mais le but de ces Journées était essentiellement une première prise de contact associée à une sensibilisation comme nous l'avons défini au début de ce compte rendu.

De telles Journées seront organisées dans un avenir proche mais elles seront axées sur des sujets beaucoup plus précis afin de rassembler des spécialistes sur un thème donné.

Le Recueil des conférences et communications est disponible (au prix de 250 F) à l'Association des Anciens Élèves de l'I.N.S.A., Bâtiment 705, 20, avenue A.-Einstein, 69621 Villeurbanne.

MM. M. Murat, Coordonnateur Scientifique des Journées, J. Veron, A. Navarro, P. Vermande.

(Laboratoire de chimie appliquée de l'I.N.S.A. de Lyon, 20, avenue A.-Einstein, 69621 Villeurbanne).

La multiplicité d'emploi des mélanges d'oxydes d'étain et d'antimoine *

Tout comme les alliages d'étain et d'antimoine présentent un intérêt métallurgique pour la production de coussinets par exemple, ou encore d'alliages pour moulage par injection et pour soudures antimonieuses, de même les systèmes à base d'oxydes de ces deux métaux ont aussi leur place dans un grand nombre d'applications industrielles. Plusieurs avantages de ces systèmes mixtes résultent du fait que les oxydes entrent en solution solide quand ils sont mis en contact à chaud. Les ions Sb sont capables de remplacer les ions Sn dans un cristal de cassitérite (SnO_2) jusqu'à un maximum de 5 à 10 %, et par suite de la différence du nombre de charges positives entre l'atome Sb (5^+) pentavalent et Sn (4^+) tétravalent, il faut pour maintenir un équilibre électrostatique, réorganiser le réseau de façon importante. Lorsque ces modifications de structure atomique ont lieu sur une cassitérite, généralement par introduction d'impuretés en faible quantité (par dopage), elles influencent à la fois la teinte du cristal (ce qui explique les colorations observées dans la nature sur des concentrés) et aussi les propriétés électriques. Dans le cas du dopage à l'antimoine, ces deux effets présentent des avantages exploitables industriellement.

Pigmentation des céramiques

La teinte gris-bleu, obtenue quand on chauffe à environ 1 200 °C, de l'oxyde stannique pulvérulent mélangé à 10 % d'oxyde d'antimoine, constitue un aspect typique d'un matériau largement utilisé en glaçure pigmentée de poteries ou de carrelages. Dans ce dernier cas, on dépose sur un carreau non glacé une barbotine de verre pilé contenant environ 2 à 10 % de pigment à base d'oxydes Sn-Sb et on le cuit dans un four à 1 050 °C pour faire la vitrification et laisser apparaître la pigmentation. Cette application est non seulement avantageuse par l'effet du pigment mais aussi par la faible solubilité de la matrice (SnO_2) dans le verre, ce qui produit un effet opacifiant.

Électrodes pour fusion du verre

Le dopage de l'oxyde d'étain par de l'antimoine relève sensiblement la conductivité électrique, et cet effet est maximum avec une teneur de 2 à 3 %. Quand on comprime un mélange intime d'oxydes (Sn et Sb) très fins avec un additif de frittage comme un peu d'oxyde de cuivre, et qu'on le porte à une température élevée (plus de 1 200 °C) on obtient une électrode réfractaire, très résistante et chimiquement inerte et insoluble dans le verre fondu. Celle-ci sert de plus en plus à la fusion électrothermique du verre au plomb, car ce métal réagit chimiquement avec d'autres électrodes comme celles en molybdène. Pour cet usage, on fabrique des électrodes contenant 98 % SnO_2 et pesant entre 5 et 50 kg et chaque four de fusion peut être équipé d'une centaine d'unités dont la durée de vie varie de un à deux ans.

* L'étain et ses usages (Revue du Tin Research Institute), 1975, n° 106.

Dépôts conducteurs d'électricité

L'antimoine peut aussi être incorporé dans des films d'oxyde stannique appliqués sur du verre ou de la céramique pour rendre ces substrats conducteurs de courant. Bien que la conductivité du SnO_2 seul soit suffisante dans beaucoup de cas, elle est fortement accrue par incorporation d'antimoine. Ces films d'oxydes mixtes peuvent être préparés par addition de petites quantités de sels antimonieux, à la solution pulvérisée de sels d'étain utilisée au cours de la vaporisation sur substrat chaud, ou par oxydation ultérieure à chaud de films métalliques Sn-Sb déposés sous vide.

Catalyseurs

Une caractéristique des oxydes directement liée à leur configuration électronique, consiste à pouvoir les utiliser comme catalyseur hétérogène dans des réactions chimiques ayant lieu à leur surface, et la synthèse de dérivés organiques par oxydation partielle d'hydrocarbures est une opération industrielle importante, basée sur des réactions catalytiques en phase hétérogène. Des oxydes qui présentent séparément une activité catalytique pour l'oxydation des hydrocarbures, peuvent se grouper en deux classes, à savoir : ceux comme SnO_2 qui sont très actifs en favorisant la combustion complète indésirable de l'hydrocarbure, et ceux comme Sb_2O_5 qui ont une faible activité mais sont très sélectifs vis-à-vis de l'oxydation partielle requise. Néanmoins la combinaison d'un oxyde actif avec un oxyde sélectif produira souvent un système catalytique dans lequel ces deux facteurs sont exploités au maximum et ces dernières années beaucoup de ces systèmes ont été mis au point dans l'industrie.

Par exemple le système d'oxydes Sn-Sb est un catalyseur très utilisé surtout pour convertir du propylène en acroléine et en acide acrylique par oxydation, ou en acrylonitrile par amoxydation, et pour la déshydrogénation oxydante des butènes en butadiène. Ces deux derniers produits sont très employés en fabrication du caoutchouc synthétique.

Pour cette application, le catalyseur est préparé soit par coprécipitation ou par mélange intime des deux oxydes incorporés, suivi de pelletisation et chauffage de 600 à 900 °C, et le rapport Sn/Sb auquel correspond une équivalence optimale de l'activité et de la sélectivité se situe entre 1/1 et 1/4.

Échangeurs d'ions

Un autre domaine où les systèmes d'oxydes mixtes ont trouvé récemment une application pratique importante est celui de la préparation des granules de gels non organiques pour échangeurs d'ions et qui, contrairement à leurs homologues à base de résines organiques, sont stables à une température supérieure à 150 °C et à la radiation ionisante de forte intensité. Ces matériaux sont donc très intéressants pour servir à la décontamination de l'eau très chaude des réacteurs nucléaires et pour traiter des mélanges contenant des noyaux très radioactifs comme ceux qu'on trouve dans les résidus de combustible des centrales atomiques.

Les propriétés des oxydes comme échangeur d'ions sont dues à l'ionisation des groupes hydroxyles présents en surface, et la capacité d'échange et le caractère d'un oxyde parti-

culier sont une fonction de sa surface spécifique et du mode de dissociation des groupements superficiels. Bien que des oxydes d'étain et d'antimoine pris isolément soient dotés de propriétés convenant à l'échange d'ions, il est encore plus avantageux de combiner leur action pour obtenir une capacité d'échange, une sélectivité ou une stabilité chimique mieux appropriées. Le système de gel d'oxydes Sb-Sn coprécipités a récemment été breveté comme charge d'échangeur d'ions, ce qui confirme les observations effectuées longtemps avant aux laboratoires de l'Institut sur l'excellente stabilité du système qui n'a pas l'inconvénient des phosphates Zr/Sn, utilisés dans l'industrie, d'une tendance à s'hydrolyser en solution alcaline. Ceci prouve que l'« antimonate » peut servir à décontaminer l'eau très chaude sortant des réacteurs et qui est en général rendue légèrement basique afin de réduire la corrosion.

Conclusion

Sommairement, il s'avère que ce mélange d'oxydes Sn-Sb présente un intérêt capital dans des domaines aussi divers que particuliers comme les industries de la céramique, de la verrerie et de la chimie organique, ainsi que dans les applications de l'énergie atomique en matière de centrales nucléaires où les échangeurs d'ions jouent un rôle efficace dans l'épuration des rejets radioactifs.

A. M. J. Fuller (T.R.I.).

Nouvelle rampe de filtration multiple 12 postes

La nouvelle rampe de filtration multiple 1225 Millipore fournit un moyen simple et rapide de récupération de précipités, cellules, etc... Elle est conçue pour la filtration simultanée

d'échantillons (jusqu'à 12) sur membranes filtrantes ou filtres de fibres de verre de 24 ou 25 mm de diamètre. Elle est idéale pour le recueil de précipités par l'acide trichloracétique, pour les dosages radio-immunologiques, les études d'incorporation de molécules marquées, le recueil d'acides nucléiques lors de micro-analyses et bon nombre d'autres applications utilisant la filtration d'échantillons multiples.

Comparée à la centrifugation, la filtration sur la rampe multiple 1225 est plus rapide, plus aisée et donne une plus grande reproductibilité, dans la mesure où la filtration relie les transferts de liquide : les échantillons sont collectés, précipités, rincés, séchés et comptés sur la même surface filtrante.

La rampe de filtration multiple 1225 est une unité circulaire, robuste, faite de polypropylène résistant aux acides et aux solvants. La plaque supérieure comporte douze entonnoirs de 15 ml et le réservoir qu'elle coiffe sert de chambre à vide et de recueil pour les liquides filtrés. Tous les entonnoirs, ainsi que les grilles-support sont numérotés, afin d'éviter les confusions. Un porte-tube adapté à la cuve, numéroté lui aussi, peut recevoir des tubes à essais pour le recueil individuel des filtrats.

La brochure PB 428 décrit cette nouvelle rampe de filtration multiple à 12 postes : elle est disponible sur simple demande à : Millipore S.A., 46 bis, rue Louis-Blériot, 78530 Buc. Téléphone : 956.20.19.

Un nouveau spectromètre d'électrons, non destructeur, à très haute sensibilité

Un accord vient d'être signé entre le Commissariat à l'Énergie Atomique et RIBER, pour la fabrication et la vente par RIBER de nouveaux spectromètres LMS Auger développés par le Laboratoire de chimie physique de Saclay.

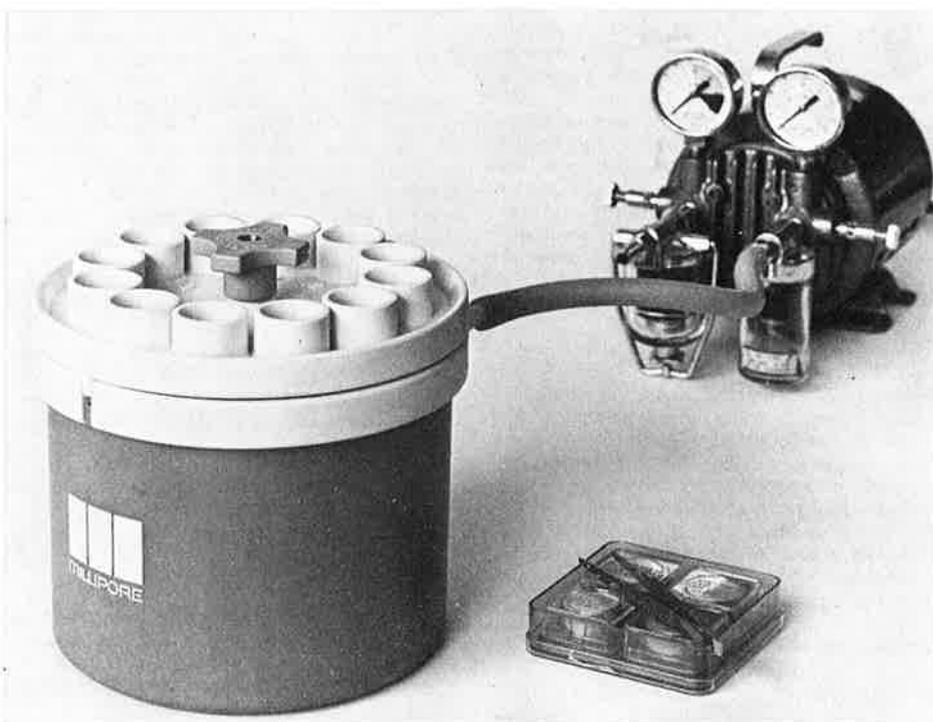


Fig. 1.

Les travaux de Pierre Auger en 1925 sur les propriétés des différentes couches électroniques de l'atome ont donné naissance depuis quelques années à un appareil d'analyse appelé spectromètre Auger, constituant un outil de base en recherche fondamentale complémentaire du microscope à balayage.

Ces appareils commercialisés principalement par des sociétés américaines, ont fait progresser la spectrométrie d'électrons et la connaissance des matériaux par l'analyse de leur surface, sans toutefois éviter totalement les effets destructeurs liés à la présence d'un faisceau intense.

Les études entreprises depuis trois ans par le Laboratoire de chimie physique du C.E.A. ont permis non seulement de mettre en évidence des raies d'absorption associées aux électrons Auger inobservées jusqu'à ce jour en spectrométrie d'électrons, mais aussi de définir un spectromètre d'électrons non destructeur à très haute sensibilité dont la construction a été brevetée.

Ces résultats constituent un pas en avant considérable en physique du solide et tout particulièrement en physique des surfaces et ouvrent la voie à une nouvelle génération de spectromètres. Les premières applications traitées à Saclay ont déjà apporté des informations très nouvelles dans les domaines tels que : technologie des semi-conducteurs ; couches de lubrification ; catalyse et corrosion ; métallurgie ; biologie.

Le spectromètre LMS Auger devient aussi opérationnel et souple d'emploi que la sonde de Castaing (une autre invention française). Il en complète les possibilités analytiques et ouvre des horizons nouveaux, notamment en biochimie dans le domaine des membranes organiques et cellulaires, la pathologie médicale et la lutte contre la pollution.

Nouveau filtre sous vide à bande sans fin

Au début de 1975 a été créée à Bruxelles la nouvelle société « Separation Plant Contractors S.A. » (en abrégé S.P.C.) qui a racheté à la société Metraco son département « Filtration ».

Les ingénieurs de ce département étaient spécialisés de longue date en filtration sous vide. En raison de leurs connaissances et expériences approfondies en la matière, ces mêmes ingénieurs ont conçu dès la création de la société S.P.C. et au sein de celle-ci, un nouveau filtre sous vide à bande sans fin destiné aux processus de fabrication de nombreux produits chimiques, parachimiques et alimentaires, ainsi que des non ferreux.

Le filtre à bande S.P.C. est construit suivant des standards bien étudiés et appropriés aux besoins de la clientèle. Il peut être fourni avec des surfaces utiles de filtration allant de 1 à 40 m².

Sa conception est telle que son rapport performance/coût s'avère des plus favorables. De plus, il peut s'intégrer facilement dans des installations plus vastes et, notamment, dans les ateliers complets de filtration sous vide mentionnés plus haut.

Ceci permet à S.P.C. de présenter à l'utilisateur, selon les cas, soit le filtre à bande seul, soit un atelier de filtration contenant ce dernier.

S.P.C., rue du Beau-Site 13, B-1050 Bruxelles (tél. 648.57.25).

Une installation à la pointe de la technique pour le traitement des liquides industriels

Dans le cadre des actions menées contre la pollution industrielle, une installation pilote a été mise en place à la Société Française de Mécanique pour le traitement des eaux de machines à laver et liquides de coupe des ateliers d'usinage. Ce traitement s'effectue selon le procédé de déstabilisation des émulsions huileuses, mis au point par Seri Renault Engineering.

La pollution apportée par les huiles est l'une des plus importantes parmi celles qu'engendre le progrès de la technologie. Les rejets quotidiens d'huiles polluées sont estimés à 350 tonnes pour l'ensemble de la France (ce qui crée une pollution de l'eau comparable à celle d'une ville de 12 millions d'habitants). Seri Renault Engineering, après des recherches expérimentales, a mis en œuvre un procédé nouveau de séparation de l'eau contenue dans les émulsions huileuses stables (huiles solubles) qui représentent une proportion notable de ces rejets. La technique Seri Renault Engineering tire toute son originalité du fait que, contrairement aux autres systèmes, les propriétés propres des émulseurs présents dans ces huiles ont été utilisées, au lieu de chercher à les neutraliser. Ce procédé, appelé « Emulseri », permet de séparer les émulsions huileuses en deux parties : de l'eau totalement déshuilée, rejetable à l'égout et un résidu huileux pouvant être soit traité, soit brûlé (sans apport d'énergie).

Actuellement, deux réalisations industrielles sont en cours de montage : l'une à Douvrin pour la Société Française de Mécanique d'un débit de 13 m³/h en continu, l'autre à Metz, pour l'usine de la Société des Automobiles Citroën, d'un débit de 4 m³/h, en continu. Toutes deux sont opérationnelles depuis janvier 1976.

I.C.I. va investir deux millions de livres sterling dans la fabrication de catalyseurs

La Division agricole d'I.C.I. projette de dépenser près de deux millions de livres sterling en travaux d'extension à son usine de catalyseurs de Clitheroe, dans le Lancashire.

La capacité de production des catalyseurs utilisés dans la fabrication de l'ammoniaque, du méthanol, de l'hydrogène et du gaz de ville sera augmentée d'une manière substantielle, et une nouvelle unité fabriquera des catalyseurs à usages spéciaux et des catalyseurs en développement. La construction devrait commencer vers le début de 1976, pour se terminer dans le courant de l'année suivante.

Ces extensions ont été rendues nécessaires par l'accroissement continu de la demande de catalyseurs en provenance de l'étranger, et en particulier des usines qui utilisent le procédé I.C.I. à basse pression pour la fabrication du méthanol. La Division a obtenu récemment sa commande la plus importante (environ 1 million de livres sterling) pour la fourniture de catalyseurs destinés à une usine de méthanol de mille tonnes par jour de capacité, en cours de construction pour

la Libyan Methanol Company, à Maesa-el-Breqa, et qui utilisera le procédé I.C.I. Plus de 90 % des catalyseurs I.C.I. sont exportés, et le Groupe « Catalyseurs » de la Division agricole a reçu le « Queen's Award » à l'Industrie pour les succès obtenus à l'exportation en 1972.

Première usine de cumène d'I.C.I.

La Division pétrochimique d'I.C.I. va construire sa première usine de cumène, une unité de 125 000 tonnes par an de capacité, dans son complexe chimique de North Tees, dans le comté de Cleveland. Cette installation fournira le produit de base nécessaire aux fabrications de phénol et d'acétone de l'usine I.C.I. de Billingham. Le procédé de condensation catalytique utilisé pour la production du cumène sera étudié par l'U.O.P. Process Division d'U.O.P. Inc., qui en cédera la licence d'exploitation à I.C.I. On prévoit que l'aménagement du site commencera avant la fin de l'année et que l'usine entrera en service à la fin de 1977.

Les matières premières nécessaires à la fabrication du cumène sont le benzène et le propylène. L'un et l'autre seront fournis par les usines de fabrication d'aromatiques et les installations de cracking de la Division pétrochimique. Étant donné que le cumène était précédemment importé d'Europe continentale, la nouvelle usine contribuera par sa production à améliorer la balance des paiements du Royaume-Uni.

L'histoire du tétranitrate de pentaérythritol (P.E.T.N.)

A la suite de l'article intitulé « Le P.E.T.N., l'explosif le plus brisant » paru dans le numéro 10 de décembre 1975, de la présente revue, il a paru nécessaire de publier quelques informations complémentaires sur ce produit.

La pentrite, ester nitrique du pentaérythritol (abréviation classique P.E.T.N.), a pour formule brute C₅H₈O₁₂N₄, et a été reconnue pour la première fois comme substance explosive en 1894 (1).

La méthode moderne de préparation du produit a été décrite par MM. Vignon et Gerin en 1901 (2). Actuellement en France, c'est l'usine S.N.P.E. de Sorgues (Vaucluse) qui assure la fabrication. La capacité de production est de 1 500 tonnes/an, ce qui couvre et au delà les besoins nationaux.

Le procédé de fabrication consiste à nitrer à 25 °C, par de l'acide nitrique de concentration supérieure à 98 %, du pentaérythritol obtenu par condensation d'aldéhydes formique et acétique (3, 4). La pentrite est fabriquée en quantités importantes depuis la fin de la première guerre mondiale.

La pentrite se présente comme un solide cristallisé blanc de densité 1,77, sa dureté dans l'échelle Mohs est de 1,9. Son point de fusion à l'état pur est de 141,8 °C, température à laquelle se produit un début de décomposition (5). Les caractéristiques détoniques de la pentrite comparées à celles des explosifs chimiques connus les plus puissants (hexogène et octogène) sont résumées dans le tableau suivant.

	Densité d'encartouchage	Sensibilité à l'impact (Kgm)	Sensibilité au frottement (Kgf)	Vitesse de détonation (m/s)
Pentrite	1,1 1,4 1,74	0,31 — —	4,5 — —	5 500 6 700 8 300
Hexogène	1,1 1,3 1,71	0,45 — —	11,5 — —	6 640 7 030 8 800
Octogène	1,84			9 100

Les sensibilités à l'impact et au frottement sont déterminées aux moutons de Julius Peters par la méthode de Bruceton. La première utilisation historique de la pentrite semble avoir été son emploi comme adjuvant pour améliorer l'inflammabilité des poudres sans fumée (7).

A l'état pur, à cause de sa bonne sensibilité, ou agglomérée par de très faibles quantités de liant, la pentrite est utilisée comme explosif d'amorçage, soit dans des détonateurs, soit dans des relais. Dans ce domaine le principal usage reste cependant la confection de cordeaux détonants ayant un taux de charge de 10 à 20 grammes de produit au mètre.

La flegmatisation de la pentrite peut être obtenue soit par un liant plastique soit par l'adjonction d'un explosif moins sensible, par exemple la tolite (trinitrotoluène T.N.T.).

Le « Plastic » contient 87 % de pentrite mélangée avec 13 % d'un liant constitué d'une gomme synthétique et d'une huile minérale; il a l'aspect et la consistance du mastic de vitrier, son usage est aussi bien civil que militaire.

Il existe des plaques souples à liant caoutchouc naturel, chargé en pentrite dont l'épaisseur minimum est de 0,3 mm. Ces plaques sont obtenues par malaxage du caoutchouc en solution avec la pentrite puis par calendrage.

Les pentrites 90/10, 67/33, 60/40, 50/50 ont une stabilité médiocre à cause de la faible compatibilité de la pentrite et de la tolite. Elles ne doivent pas être utilisées au delà de 70 °C. Les mélanges ont été employés pour le chargement de grenades et d'obus. Ils sont aussi mélangés avec le nitrate d'ammonium pour servir d'explosif industriel.

Signalons enfin une utilisation annexe de la pentrite dans le domaine de la pharmacie comme agent vasodilatatoire.

- (1) W. R. Tomlinso Jr., Rapport technique n° 1740, Picatinny Arsenal.
- (2) *C.R. Acad. Sci.*, 1901, 133, 590.
- (3) P. Tavernier, Que sais-je? Poudres et explosifs, p. 44.
- (4) Gautier, Cours E.N.S.T.A., Fabrication et propriétés de substances explosives, 1^{re} partie, Chap. 4, p. 4.
- (5) S. Calzia, Les substances explosives et leurs nuisances, p. 96 et 97.
- (6) S. Calzia, Les substances explosives et leurs nuisances, p. 95, 124 et 128.
- (7) Brevet allemand, 1894, n° 81664.

Communiqué par la Société Nationale des Poudres et Explosifs.

La chimie a mis le luxe des couleurs à la portée de chacun

La teinture et l'impression des textiles sont aussi anciens que le tissage. Pendant des milliers d'années, on tira les colorants nécessaires de certaines plantes et de certains animaux : on produisait le bleu avec les buissons d'indigo d'Extrême-Orient, le jaune avec du réséda, le rouge à partir de racines de garance, le pourpre royal avec une décoction de coquillages déchiquetés.

Le coût de ces colorants était extrêmement élevé; pour obtenir seulement 50 grammes de pourpre, il fallait traiter 43 000 coquillages ou 140 000 cochenilles femelles. Quant aux procédés de teinture, ils étaient fastidieux : pour la garance, le processus de teinture ne comprenait pas moins d'une douzaine d'opérations différentes.

Puis vint la chimie qui, il y a un peu plus de cent ans, découvrit par pur hasard la manière de faire des colorants de synthèse. Les prix de ces produits chimiques étaient, au début, très élevés : la mauvéine de Perkins (fabriquée dès 1856 à Bâle) se vendait à 2 000 F or le kilogramme, soit environ le prix du platine; la fuchsine de Verguins s'offrait à 1 500 F or le kilogramme. C'est néanmoins sur la base de ces découvertes, développées pour en permettre la production industrielle, que les usines de colorants commencèrent à se multiplier. La fabrication des colorants de synthèse devint bientôt une industrie-clé de la chimie, conduisant à l'industrie chimique lourde et à l'industrie chimique des spécialités.

Les premiers colorants de synthèse tirés du goudron étaient fort peu stables : une élégante sortant le matin avec un ruban de soie violet à son chapeau pouvait facilement revenir le soir avec un bandeau d'un rouge indéfinissable.

A force de recherches et de persévérance, furent créés des colorants entièrement synthétiques qui dépassaient de loin, par leurs propriétés, les meilleurs colorants naturels. Les nouvelles fibres, les procédés de teinture plus économiques et les problèmes mondiaux d'écologie sont de nouveaux défis à l'esprit créateur des scientifiques et les fait imaginer de nouvelles formules et des produits en constante amélioration.

Les industriels de leur côté, se préoccupèrent de rationaliser les procédés de production pour fabriquer des colorants en de telles quantités et à de tels prix qu'ils

sont parvenus à mettre la couleur à la portée de chacun, luxe qu'autrefois seuls les plus riches pouvaient s'offrir : preuve en est qu'aujourd'hui un kilo de colorant organique synthétique vaut en moyenne une soixantaine de nos francs...

(Ciba-Geigy Revue).

Il y a plus de 800 ans que l'on contrôle les médicaments

Les médicaments sont des « marchandises d'un caractère particulier ». Leur mise au point, leur production et leur distribution imposent des obligations spéciales tant à l'industrie chimique qui les fabrique qu'à l'autorité de contrôle.

Les efforts qui sont en cours dans le monde entier pour garantir au maximum l'innocuité des médicaments ne datent pas d'aujourd'hui. C'est en 1140 que le roi Roger de Sicile a promulgué la première loi du Moyen Age sur les médicaments. En 1231 l'empereur Frédéric II de Hohenstauffen a édité pour le royaume de Sicile une ordonnance sur les médicaments, en réalité un véritable code qui protégeait la population contre les abus de la noblesse féodale, du clergé et des fonctionnaires. Cette ordonnance a servi de modèle à bon nombre d'autres lois en la matière.

L'étape suivante fut la publication, sous l'estampille officielle, de registres spécialisés dont tous les fabricants de médicaments et de moyens thérapeutiques existants étaient tenus de respecter les prescriptions. Au XVI^e siècle, ces registres prirent le nom de « pharmacopée ». Aujourd'hui encore, celles-ci sont constamment et rigoureusement mises à jour parallèlement à l'élaboration et à l'application de législations nouvelles sur les exigences requises pour l'enregistrement officiel de nouveaux médicaments.

200 coloris pour un tapis

La Manufacture des Gobelins vient d'achever un tapis de plus de 42 m² sur le thème « Explosion de couleurs », qui était initialement destiné à l'antichambre des appartements privés du Président Georges Pompidou à l'Élysée.

Six spécialistes ont travaillé pendant deux ans pour tisser les 2 661 980 points de laine, noués avec « liage en trame » par un fil de lin selon la technique propre aux Gobelins. Pour restituer fidèlement les cartons du peintre Agam, auteur du projet, 200 coloris différents ont été réalisés par la Manufacture des Gobelins à partir de colorants fournis par la société suisse Ciba-Geigy.

Nouvelles des Communautés européennes

Droit européen des brevets

Les travaux menés depuis 1959 à l'initiative de la Commission européenne pour instaurer un droit européen des brevets viennent de s'achever avec la signature, à Luxembourg, de la convention relative au brevet communautaire. Pour les États membres de la

Communauté, la convention relative au *brevet communautaire* constitue le complément indispensable à la convention sur le *brevet européen*, signée à Munich en 1973 par seize pays européens. Le brevet européen est un « ensemble » de brevets qui a, dans les pays signataires de la convention, les effets d'un brevet national, soumis aux réglementations nationales de chacun des pays signataires. Le brevet communautaire, par contre, institue un droit des brevets unitaire qui garantit qu'après sa délivrance le brevet européen sera soumis aux mêmes réglementations dans tous les États membres de la Communauté. Il constitue un tout et ne peut être transféré ou annulé que globalement. L'un des objectifs essentiels de la convention signée à Luxembourg est la suppression des obstacles territoriaux à la circulation des produits brevetés. C'est pourquoi il sera interdit de cloisonner le marché commun en neuf marchés nationaux. Les produits protégés par le brevet communautaire pourront circuler librement après que le titulaire du brevet les aura mis dans le commerce dans une partie quelconque de la Communauté. Des mesures transitoires sont cependant prévues : pendant une période de dix ans, le demandeur pourra choisir librement entre le brevet communautaire et le brevet européen. Il pourrait en effet ne vouloir obtenir une protection que dans un ou plusieurs États européens. La Commission européenne a déjà mis en garde les États membres de la Communauté contre toute disposition qui conduirait à restreindre le champ d'application des clauses économiques de la convention, au détriment de la libre circulation des marchandises : de telles dispositions ne seraient pas compatibles avec le droit communautaire.

Matières colorantes pour l'alimentation

La liste des matières colorantes pouvant être employées dans les denrées alimentaires va être une nouvelle fois modifiée. Tenant compte de l'avis formulé par le Comité scientifique européen de l'alimentation humaine, la Commission européenne vient en effet de proposer que neuf colorants soient interdits dès le 1^{er} janvier 1978. Compte tenu des progrès de la science et de la technique, il est apparu que trop de données manquaient pour évaluer correctement la toxicité de ces colorants. Il est dès lors plus sage de ne plus les utiliser,

quitte à revoir leur cas si de nouvelles recherches apportent de nouvelles informations à leur sujet. C'est la cinquième fois, depuis qu'elle a été établie en 1962, que la liste des colorants utilisables dans les denrées alimentaires est amendée.

Sur les unités de mesure

Le système international S.I. des unités de mesure est périodiquement précisé et mis à jour : il est indispensable, en effet, d'utiliser toutes les ressources de la science et de la technique pour définir avec précision les unités de mesure, même les plus classiques comme le mètre (redéfini en 1960) ou la seconde (redéfinie en 1967). La Communauté européenne, elle aussi, a tout intérêt à utiliser les unités acceptées par le reste du monde : quand un technicien britannique parle d'un « horse power » (qui vaut 745,7 W) est-il bien sûr de se faire comprendre par son homologue du continent pour qui le cheval-vapeur vaut 735,498 W? La Commission européenne vient donc de proposer que la législation en vigueur dans les différents pays de la Communauté en matière d'unités de mesure soit progressivement rapprochée, pour que les Européens se comprennent entre eux et se fassent comprendre du reste du monde. On peut regretter la disparition prochaine de la stère (1 mètre cube de bois), du degré Celsius ou du degré Fahrenheit au profit du Kelvin, mais que les nostalgiques se rassurent : l'harmonisation des unités de mesure favorise l'efficacité mais rien n'empêche d'être, dans le langage quotidien, délicieusement désuet et poétique en parlant de calories (désormais 4,1868 Joules) ou de furlong (201,2 mètres). De toute façon, l'essentiel est préservé : la pint, fleuron du système impérial britannique, a obtenu un sursis.

Radioprotection

La comparaison des dosimètres utilisés en radioprotection a fait l'objet de plusieurs journées d'expérimentation organisées par la Commission européenne et le Commissariat français à l'énergie atomique. Des experts en dosimétrie individuelle représentant plus de vingt instituts nationaux des pays de la Communauté européenne ont pu à cette occasion tester et comparer leurs techniques et leurs appareillages,

notamment dans les conditions d'exposition communes aux centrales nucléaires et dans les conditions optimales d'étalonnage. Ces travaux apportent une contribution appréciable à la radioprotection des travailleurs exposés et à celle de la population.

La surveillance médicale des travailleurs exposés aux rayonnements ionisants et non ionisants a fait l'objet d'un colloque scientifique organisé à Bruxelles les 28 et 29 novembre 1974. La Commission européenne vient de publier le texte intégral des rapports, présentés dans leur langue originale, qui ont été discutés lors de ce colloque. Cette publication peut être obtenue auprès de la Commission européenne, Direction de la protection sanitaire, 23, avenue Monterey, Luxembourg.

Substances radioactives dans les biens de consommation

Les problèmes que pose l'utilisation, sans cesse croissante, de biens de consommation courante contenant des substances radioactives ont fait l'objet d'un séminaire scientifique organisé à Luxembourg par la Commission européenne. Les experts en radioprotection, en santé publique et en droit nucléaire réunis à cette occasion ont estimé, à l'unanimité, que les normes de base communautaire en vigueur sont de nature à préserver efficacement la population. Les problèmes de santé publique et de radioprotection posés par l'utilisation accrue de produits irradiés nécessitent une information constante des autorités nationales et du public. Une telle information doit être basée sur la poursuite et le développement d'enquêtes prospectives et d'études diverses permettant de connaître avec précision l'ordre de grandeur réel et la nature exacte des radionucléides absorbés par les consommateurs. Ces recherches devront être menées tant au niveau de la fabrication et de l'utilisation qu'à celui du stockage, du rebut ou encore de l'importation. Il a été souligné à plusieurs reprises que les substances radioactives contenues dans des biens de consommation courante peuvent avoir des conséquences sur la santé qui sont égales, sinon supérieures, aux irradiations dues aux effluents radioactifs et aux centrales nucléaires.

Pages d'histoire

Baeyer (1835-1917)

Petit-fils d'historien et fils d'officier, Adolf von Baeyer naît à Berlin le 31 octobre 1835, sous le règne de Frédéric-Guillaume III. Ses premières études achevées, il témoigne d'un tel attrait pour la chimie que sa famille, volontiers littéraire, accepte de l'envoyer à Heidelberg pour qu'il entre dans le service de Bunsen. C'est là qu'il va rencontrer Lothar Meyer, Boutlerov, Lieben, Beilstein et autres compagnons de travail l'incitant à engager ses premières recherches sous les auspices de Kekulé, son aîné de six ans qu'il suit bientôt à Gand. De retour à Berlin, le jeune Adolf obtient, non sans peine, un modeste emploi pédagogique qu'il conservera durant douze années consécutives. En 1872, au lendemain de la victoire allemande, le voici nommé à Strasbourg, à trente-sept ans, pour créer un laboratoire moderne dans l'Université nouvellement ouverte. Puis, deux ans après la mort de Liebig, en 1875, on le trouve à Munich, et ce sera son dernier poste, celui qu'il occupera pendant une quarantaine d'années consacrées à la recherche et à l'enseignement, entièrement vouées au développement de la chimie organique et à la prospérité des industries de synthèse.

Au terme d'une longue période d'activité qui l'a conduit sans défaillance jusqu'à quatre-vingt-deux ans, Baeyer s'éteint doucement. Il meurt le 20 août 1917, un an avant la fin de la Grande Guerre.

Baeyer se considéra toujours, et à juste titre, comme le continuateur de l'œuvre de Liebig à Giessen. Il dut ce mérite à ses dons surprenants de chef d'École, à ses qualités peu communes de jugement, à sa puissance exceptionnelle de travail. Il savait découvrir les étudiants capables et les orienter vers des problèmes importants. « *Ne cherchez pas les travaux mineurs, leur disait-il, mais les sujets difficiles...* » Il brillait par son souci des réalités, allié à une grande imagination. Il avait un tempérament d'artiste. Son observation raffinée connaissait rarement l'échec. « *Je n'ai jamais eu de suites d'essais négatifs* » confiait-il certain jour à un visiteur étranger. Et comme celui-ci semblait croire à un sort privilégié, Baeyer ajoutait : « *Non, je n'ai pas plus de chance que vous, mais je fais plus d'essais que vous.* »

Matières premières facilement disponibles, d'origine souvent animale ou végétale,

appareillages simples, équipements sommaires, tels étaient les moyens familiers que Baeyer imposait à ses nombreux élèves. Simplicité de langage, discrétion des gestes, tranquillité d'élocution, telles étaient aussi les habitudes que s'imposait un maître se refusant à paraître en public et à prendre part aux manifestations collectives. Toute originalité était permise dans son laboratoire. Une seule interdiction y régnait, celle d'écrire un quelconque ouvrage didactique.

Sur près de trois cents publications, l'œuvre magistrale de Baeyer ne saurait être résumée en peu de lignes. Réserve faite des travaux très remarquables qui ont conduit notamment aux fluorescéines, aux phtaléines et aux rhodamines, de ceux qui se sont rapportés à la déshydratation de l'acétone, à la constitution des terpènes ou à l'étude des sels d'oxonium, dans la série pyronique, la partie maîtresse est évidemment celle qui touche à l'isatine, à l'indigo et à l'alizarine, de 1865 à 1885. Pour ne citer ici qu'un exemple du retentissement économique des résultats obtenus, on peut noter que le seul département du Vaucluse produisait jusque-là, annuellement, pour vingt millions de marks de racines de garance, et que l'Allemagne fabriquait dès 1875, dans douze usines, pour quinze millions de marks d'alizarine synthétique. « *A partir de ce moment-là, dira Baeyer, je n'ai plus rien vécu de remarquable.* » Cette boutade doit être accompagnée d'une observation qui n'est pas sans intérêt : Baeyer ne recueillit aucun fruit des réussites industrielles. « *Beaucoup d'argent vous a glissé entre les doigts* » lui fera observer plus tard le chef d'une grande entreprise de Mannheim.

Alors que Kekulé s'intéresse assez peu aux corps eux-mêmes, mais prête une grande attention aux aspects théoriques, l'attitude d'esprit de Baeyer est inverse. Empiriste convaincu, expérimentateur habile et obstiné, l'homme de l'indigo affirmait avec modestie « *qu'il était entré dans la science au bon moment.* » D'une objectivité exemplaire, Baeyer affirmait encore : « *Je n'ai jamais effectué mes recherches pour voir si j'avais raison, mais au contraire pour voir comment les corps se comportaient. Mon indifférence devant les théories est venue de cette attitude... Je ne suis jamais resté volontairement sur un point de vue déterminé lorsqu'il ne concordait plus avec les faits...* »

Chemicus.

Les livres

Analyses des livres reçus

Nuclear magnetic resonance, Vol. 2,
par Dr R. K. Harris,
publié par The Chemical Society, Londres, 1973 ; 406 p. ;
£ 9,00.

Le traitement de la littérature consacrée à la R.M.N., en l'utilisant comme méthode d'analyse principale, est devenue une tâche redoutable, par le nombre des articles, la variété de leurs points de vue, la dispersion de leur support. Des services spécialisés, comme des N.M.R. abstracts ou les U.K.C.I.S. macroprofilés, tentent d'en suivre la publication à la manière des Chemical abstracts ; de nombreuses séries d'ouvrages se consacrent à des revues plus ou moins systématiques, tels *Advances in Magnetic Resonance*, *Annual Reports in N.M.R. Spectroscopy*, *N.M.R. Basic Principles and Progress* et *Progress in N.M.R. Spectroscopy* (sans compter les chapitres, souvent copieux, que l'on peut trouver dans les *Annual Reviews of Physical Chemistry* et dans le numéro annuel de revue d'*Analytical Chemistry*). Dans ce contexte, l'ambition des *Specialist Periodical Reports* sur la R.M.N., dont le Senior Reporter est Robin K. Harris — qu'il n'est pas besoin de présenter — est de fournir à la fin d'une année (ici, juin 1972) la revue systématique, présentée par phénomènes — et non par familles de produits —, des articles les plus significatifs parus durant l'année précédente. Il est regrettable que des délais de publication excessifs rendent souvent plus ou moins caducs les efforts des auteurs de tels rapports pour être à jour, effort méritoire car l'ampleur de la tâche est redoutable. A titre indicatif, on notera que la liste des seuls ouvrages et articles de revue importants publiés durant la période de référence contient 105 titres.

Face à cette situation, la politique suivie par R. K. Harris et ses dix coauteurs a été de procéder à une analyse critique s'attachant aux aspects plus spécifiquement chimiques de cette littérature (ainsi, la R.M.N. des métaux est-elle écartée) et tentant d'en uniformiser la présentation en recommandant (n'est-ce pas sans espoir ?) l'emploi du système S.I. et de conventions parfaitement cohérentes, tel le sens positif dans lequel sont décrits les spectres.

Le découpage de l'ouvrage est le suivant :

écran nucléaire : théorie, calcul, transmission des effets d'écran intramoléculaires, discussion de l'écran de quelques noyaux (C, F, P, N, le proton étant écarté compte tenu de la masse hétéroclite de données lui correspondant), anisotropie de l'écran ; il est à noter que les effets intermoléculaires sont traités dans le dernier chapitre ;

couplage spin-spin : théorie, couplages à une, deux, trois, quatre et cinq liaisons de distance, couplages dans les systèmes aromatiques, effets à travers l'espace, effets isotopiques, etc. ;

relaxation dans les gaz, les liquides, les cristaux liquides, les solides. En dehors des mécanismes physiques, les effets sur les temps de relaxation des mouvements et des phénomènes d'association ou d'échange moléculaire ou ionique à l'état liquide, ou éventuellement solide, sont particulièrement discutés ;

techniques expérimentales : têtes de mesure à température ou pression variable, à haut champ, générateurs de fréquence et d'impulsions, mesure des temps de relaxation ;

analyse spectrale : à défaut de nouveaux systèmes de spins étudiés, la revue porte sur diverses méthodes d'analyse améliorées pour des systèmes connus (en particulier pour des spectres d'échos de spins) ;

forme des raies de résonance des fluides (le cas des solides et des

systèmes hétérogènes étant traité en 9) : méthodes d'analyse complète, en particulier par digitalisation, des grandeurs caractéristiques influant sur la forme des raies (échange, relaxation, y compris en présence de noyaux ayant un moment quadrupolaire); des tables donnent en appendice les paramètres d'activation des divers phénomènes d'échange dont l'étude a été publiée;

résonance multiple (à l'exception de l'E.N.D.O.R. et de l'E.L.D.O.R.) : les effets Overhauser nucléaires (C-13{H-1}) dont l'intérêt pratique s'affirme sont spécialement considérés;

macromolécules : études de structure et de tacticité de polymères synthétiques ou naturels, voire biologiques par R.M.N. du proton et, d'une manière croissante, du carbone 13;

état solide : mouvements et diffusions observables par les diverses résonances auxquelles on peut appliquer les techniques d'affinement des raies; phénomènes superficiels; systèmes à électrons non appariés; *effets du milieu* sur les couplages et les déplacements chimiques (en particulier dans les cas de liaison hydrogène, de liaison π , d'électrons célibataires).

D'une lecture certes austère, cet ouvrage remplit bien ses objectifs en fournissant un accès relativement commode à une bonne part de la littérature intéressante en R.M.N. D'un point de vue plus formel, on n'a à noter que quelques imperfections matérielles, telles que des noms d'auteurs (non anglo-saxons, évidemment) légèrement estropiés.

G. Mavel.

Biopharmaceutics and pharmacokinetics. An introduction. Seconde édition, par Robert E. Notari, publié par Marcel Dekker éd. New York, 1975; 285 p.

La pharmacocinétique est l'étude des mouvements des médicaments au sein de l'organisme auquel on les a administrés; elle donne accès à la connaissance de la biodisponibilité, c'est-à-dire aux concentrations qu'on peut s'attendre à trouver au niveau des organes cibles en fonction des modalités de traitement.

Ce sont là maintenant des notions familières aux pharmacologistes. Le mérite particulier du présent ouvrage est tout d'abord son caractère très didactique encore accentué par l'addition à chaque chapitre (et souvent à chaque paragraphe) de problèmes numériques concrets dont le lecteur peut consulter plus loin la solution.

Partant ainsi de la notion encore abstraite de biodisponibilité, on arrive sans heurt à la définition précise des paramètres et des grandeurs pharmacocinétiques par le chemin d'une brève mais éclairante incursion dans les processus de vitesse des systèmes biologiques et les modèles à compartiments multiples. Suivent les applications cliniques à l'étude du taux sanguin des médicaments, à leur absorption par le tube digestif et aux schémas d'administration à réaliser (voies et fractionnement des doses en fonction du temps) pour obtenir les concentrations sanguines ou tissulaires utiles à l'effet thérapeutique recherché.

Un dernier chapitre auquel les chimistes seront particulièrement intéressés est celui qui traite de l'aspect pharmacocinétique des modifications structurales dans le « drug design » (que nous traduisons personnellement par pharmacogénèse), c'est-à-dire la création de nouvelles molécules actives à l'aide d'un raisonnement fondé sur les relations observées entre structure et activité.

L'ouvrage se termine par des problèmes résolus tirés de travaux sur des médicaments récents et par un appendice qui rassemble quelques développements mathématiques n'ayant point trouvé place dans le corps du texte. Chaque chapitre est suivi d'une abondante bibliographie très « actualisée » (plus de 300 références).

Ce livre rendra des services éminents aux chimistes, biochimistes et pharmacologistes, enseignants, chercheurs, industriels pharmaceutiques, aux cliniciens soucieux de promouvoir une thérapeutique rationnellement personnalisée et de façon générale, à tous ceux que passionne la connaissance de l'action du médicament sous son double aspect de discipline fondamentale et d'application immédiate à l'art de guérir.

Paul Rossignol.

Thermal methods of analysis, Vol. 19 (seconde édition), serie Chemical analysis, par Wesley W. Wendlandt, publié par Wiley.

La première édition de cet ouvrage remontait à 1964 et était destinée à informer les chimistes et les autres chercheurs des techniques expérimentales alors récentes qui rendaient les méthodes thermiques automatiques précises et rapides.

Depuis cette première édition, le champ de l'analyse thermique a subi

un grand développement. En vérité, on peut considérer que les dix dernières années ont vu le maximum de développement de ces techniques.

De nombreuses techniques nouvelles sont apparues et des applications à de multiples questions ont été faites. De pair avec cette croissance, ces disciplines ont vu leur maturité consacrée par la fondation de trois sociétés d'analyse thermique, la publication de deux journaux spécialisés, et le développement d'une nomenclature systématique pour l'analyse thermique.

L'objet principal de cette seconde édition est de servir d'introduction aux techniques et aux applications de l'analyse thermique. Il est impossible à un débutant d'acquiescer ici une connaissance suffisante pour mettre en œuvre la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle, etc... On n'a pas essayé de traiter d'une manière exhaustive aucun des sujets.

La révision de l'édition a porté quasiment sur la totalité de l'ouvrage, avec des développements datant de 1964 à 1972 comme dans la précédente édition, la thermogravimétrie dynamique (A.T.G.), l'analyse thermique différentielle (A.T.D.), la calorimétrie dynamique différentielle (D.S.C.) sont traitées d'une manière beaucoup plus détaillée que les autres techniques en raison de leur importance fondamentale. Trois chapitres sont consacrés à l'A.T.G. et trois à l'A.T.D.-D.S.C.

Le chapitre sur l'analyse thermique (X) a subi la plus faible révision. Une importance accrue a été donnée à la détection et à l'analyse des gaz formés (VIII) et aux techniques thermospectroscopiques, photométriques et optiques (IX). Deux chapitres entièrement nouveaux ont été incorporés, un sur l'utilisation des calculateurs numériques et analogiques (XII) et l'autre sur la nomenclature (XIII), du fait de l'importance acquise depuis la première édition. Pour limiter le nombre des pages, quelques appareils commerciaux seulement sont décrits. On pourra trouver ces descriptions dans les articles cités.

L'ouvrage se signale par son caractère clair, et l'examen critique des diverses méthodes utilisées, sans pour autant verser dans les détails théoriques et expérimentaux dont la signification ne serait sensible qu'aux spécialistes. Il semble donc bien répondre à son objet : une information générale et précise.

M. J. P. Dole Robbe.

Proteinase inhibitors, par H. Fritz and al., publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974; 1 vol. 751 p.; U.S. \$ 52,30.

Cet ouvrage rassemble les rapports et communications présentés au Symposium Bayer tenu près de Cologne en octobre 1953; il présente essentiellement le bilan des travaux réalisés en trois ans, depuis une précédente réunion internationale consacrée à ce sujet en 1970. L'importance de ce volume permet de sentir combien les inhibiteurs de protéases sont devenus, en quelques années un sujet de recherche vaste et fructueux.

Les trois premières sections de ce livre sont consacrées aux inhibiteurs plasmatiques et pancréatiques, ainsi qu'à l'intervention de facteurs analogues dans les processus de fécondation, tandis qu'une section décrit de nouveaux inhibiteurs récemment isolés.

La suite de l'ouvrage, qui retiendra plus spécialement l'attention du chimiste, a trait aux relations structure-activité observées chez divers inhibiteurs, à l'étude physico-chimique et aux aspects moléculaires des interactions enzyme-inhibiteurs. La cinétique enzymatique, la thermodynamique, de même que la diffraction des rayons X, ont permis une approche de plus en plus fine de ces interactions protéine-protéine, qui sont étudiées sous divers aspects.

Une section est dévolue aux travaux sur des molécules de synthèse et à des inhibiteurs de faible masse moléculaire, qui pourront apporter des précisions sur le mécanisme des réactions entre protéases et inhibiteurs naturels. L'inhibition d'enzymes différents des protéases à sérine est ensuite étudiée, et un chapitre discute de l'évolution de la spécificité des inhibiteurs de protéases.

L'ouvrage se termine sur une section consacrée aux rôles physiologiques de ces inhibiteurs, et qui ouvrira sans doute des horizons sur d'éventuelles applications médicales.

Indépendamment des progrès spectaculaires réalisés en une dizaine d'années dans ce domaine précis comme dans toute la chimie des protéines, plusieurs points frapperont vraisemblablement un non-spécialiste :

pour un enzyme protéolytique déterminé, des effets inhibiteurs peuvent être provoqués par des molécules de taille aussi différente que celle d'un polypeptide d'une cinquantaine d'acides-amino, d'une protéine telle qu'une globuline α_1 , ou d'une macroglobuline.

quel que soit l'inhibiteur mis en jeu, les constantes d'association avec l'enzyme sont exceptionnellement élevées, conséquence sans doute du très faible nombre de points de contact nécessaires entre les molé-

cules, grâce à une complémentarité remarquable des structures protéiques entrant en interaction.

Ce volume très riche est certes surtout destiné aux biochimistes, mais il constitue à coup sûr pour le chimiste un exemple type des travaux modernes sur les interactions entre protéines.
F. Percheron.

Handbook of naturally occurring compounds. Vol. 1 : Acetogenins, shikimates and carbohydrates,
par T. K. Devon et A. I. Scott,
publié par Academic Press, New York, 1975 ; \$ 32.

Cet ouvrage constitue le premier tome d'une série de trois, dont le second, consacré aux terpènes et stéroïdes, est paru avant le premier il y a près de deux ans.

Dans ce catalogue figurent environ 4 800 substances naturelles de structure connue, appartenant aux familles biogénétiques indiquées dans le titre ; les dérivés hémisynthétiques et les produits de dégradation (artefacts) en sont exclus.

Pour chacun de ces composés, on trouve les informations suivantes : dénomination, formule moléculaire, masse moléculaire (arrondie à l'unité), pouvoir rotatoire, point de fusion, une seule référence bibliographique (en général la plus récente) et un numéro codé de classification. Ce système de codage, très pratique, comporte quatre chiffres, les deux premiers représentent la classe du composé (39 classes pour l'ensemble du volume), les deux suivants la sous-classe et les trois derniers le numéro d'ordre du produit dans sa sous-classe. Trois tables (alphabétique, par poids moléculaires et par formules brutes), situées en fin d'ouvrage, permettent de se reporter facilement au composé cherché.

Tous les composés répertoriés sont classés selon leur origine biogénétique en six groupes : composés aromatiques dérivant de l'acide shikimique (coumarines, lignanes, composés en C_6-C_n) ou à la fois de l'acide shikimique et de l'acide acétique (flavonoïdes et substances apparentées) ; composés aromatiques provenant de la voie acétate-mévalonate (orcinols, phloroglucinols, xanthones, naphtho- et anthraquinones, etc...) ; composés acycliques et hétérocycliques dérivant de la condensation d'acétates (carbures, alcools, acides à longue chaîne, triglycérides, furannes, pyranes, macrolides) ; sucres (cyclitols, oses, holosides, sucres aminés) ; composés divers échappant à ce système de classification structurale biogénétique. Des schémas biogénétiques, ainsi que des tables indiquant les squelettes, très fréquents ou plus rares, des composés répertoriés, figurent en tête de chacun de ces groupes.

Malgré l'abondance des données, ce volume est d'un emploi facile grâce à sa classification rigoureuse et à sa présentation soignée. On peut regretter l'absence de données spectroscopiques et d'indications sur les sources végétales de ces composés naturels. Surtout, on notera que cette compilation est arrêtée au début de 1972 ; cependant, un supplément annuel est prévu, qui comportera les composés nouvellement découverts et les éventuelles rectifications de structure apportées à des composés déjà décrits.

Au total, pour les phytochimistes, biochimistes et chimistes organiciens qui s'occupent de substances naturelles, cet ouvrage constitue un outil utile ; il doit leur permettre de gagner un temps appréciable dans la collecte des données de base sur les produits déjà isolés appartenant à un domaine structural précis.

H. Moskowitz.

A guide to the study of electrode kinetics,
par H. R. Thirsk and J. A. Harrison,
publié par Academic Press, Londres, 1972 ; 174 p. ; \$ 9,95.

Ce traité, très concis, expose les principes de l'interprétation des mesures électrochimiques et insiste particulièrement sur les relations qui existent entre les résultats expérimentaux et le mécanisme élémentaire de la réaction électrochimique, de façon à permettre au lecteur de choisir la méthode la plus appropriée dans le cas étudié. L'élucidation des mécanismes, en association avec les changements de structure et l'identification des intermédiaires à la surface de l'électrode, y est particulièrement détaillée.

Le texte recouvre partiellement les domaines de l'électrosynthèse, des mécanismes réactionnels, des piles à combustibles, de la conversion de l'énergie, du dépôt électrolytique et de la corrosion, envisagés tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

Dans les deux premiers chapitres, sont décrites les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires qui permettent de relier les paramètres électrochimiques aux mécanismes réactionnels.

Dans le troisième chapitre, l'électrocrystallisation est exposée en détail, avec différents modèles de nucléation et de croissance des grains. La dernière partie traite des méthodes non-électriques permettant

l'examen de la surface de l'électrode en corrélation avec l'étude cinétique (différentes techniques microscopiques, analyse aux R.X, etc.), avec de nombreux clichés très significatifs et est particulièrement intéressante.

Si pour chaque cas envisagé, les auteurs ne donnent qu'un petit nombre d'exemples, ils indiquent à la fin de chaque chapitre de nombreuses références très utiles pour approfondir le sujet donné. Un index par matière et par auteur termine ce livre qui correspond au cours d'électrochimie, du niveau 3^e cycle, donné par l'un des auteurs à l'Université de Newcastle upon Tyne.

Ce traité, d'esprit moderne, pourra rendre de grands services pour l'élucidation des mécanismes réactionnels électrochimiques aux chercheurs universitaires et industriels, mais implique une connaissance appréciable préalable des techniques électrochimiques.

R. Schaal.

Les états de la matière, Leçons de chimie II,
par P. Laszlo,
publié par Hermann, Paris, 1974 ; 200 p. ; 58 F.

Cet ouvrage appartient à un cours de chimie en trois parties rédigé par le Professeur P. Laszlo à l'intention des étudiants débutant en chimie à l'Université. Il fait suite à un ensemble de leçons sur la liaison chimique et précède l'ouvrage sur la réaction chimique.

Ce plan est classique mais l'ouvrage présente une certaine originalité en s'appuyant sur un exposé moderne de la Physique et en supprimant les distinctions entre chimie minérale et chimie organique, considérées comme néfastes.

Sous le titre « états microscopiques et leurs représentations thermodynamiques », l'auteur définit les fonctions enthalpie H, entropie S et enthalpie libre G. La cohésion des solides et des liquides s'explique par les forces de London — Van der Waals. Quelques chapitres traitent ensuite de l'état solide : les cristaux, les différents types de solide et les solides ioniques. Deux chapitres sont consacrés aux liquides sur les thèmes de la liaison hydrogène et de la dissolution. Un chapitre relatif à l'état gazeux expose l'équation d'état des gaz parfaits. Il est suivi d'un premier exposé de mécanique statistique. L'ouvrage se termine par un chapitre sur les changements d'état.

Les définitions sont précises et claires, les exemples abondants et bien choisis, le niveau élevé passe facilement par la qualité de la rédaction mais aussi par la présentation matérielle excellente avec des schémas, des tableaux. Quelques dessins humoristiques détendent le lecteur et montrent qu'un ouvrage extrêmement sérieux n'exclut pas quelques moments d'amusement.

M. Durand.

Topics in current chemistry, Vol. 47 et 48 : Stereochemistry I et II, In Memory of Van't Hoff,
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974 ; Vol. I : 156 p. ; D.M. 58 et Vol. II : 129 p. ; D.M. 48.

A l'occasion du centenaire de la première publication sur la stéréochimie de l'atome de carbone tétravalent, les « topics in current chemistry » consacrent deux volumes, 47 et 48 à des problèmes stéréochimiques.

Le volume 47 comprend une étude stéréochimique sur les molécules en hélice, du genre triphényl méthane substitués par exemple par le Professeur K. Mirlow et divers collaborateurs ; une étude sur la forme en hélice de diverses chaînes d'atomes par le Professeur J. H. Brewster. Une étude sur l'aspect récent de la chimie des cyclopropanones est un peu en dehors de la stéréochimie proprement dite bien que les cyclopropanones aient une structure intéressante.

Le volume 48 contient une étude des représentations des structures moléculaires. Les auteurs précisent le vocabulaire, montrent comment les matrices peuvent être utilisées dans la représentation des substances.

Ils envisagent les systèmes stéréochimiques de nomenclature. Ils commencent par montrer les ambiguïtés de la représentation de Fischer (1891) et exposent le système de Cahn, Ingold et Prelog permettant de définir les configurations absolues. Ce système permet de généraliser les notions d'isomérisie *cis* et *trans* et de diastéréoisomérisie thréo et érythro.

La seconde étude concerne la stéréospécificité en biologie. L'auteur montre l'extrême spécificité de quelques réactions enzymatiques. Le volume 48 se termine avec une monographie des 2-2-Paracyclophanes, lesquels sont constitués par deux molécules de benzène placées parallèlement et réunies par deux chaînes aliphatiques. De tels produits ont été synthétisés et sont intéressants du point de vue de la stéréochimie et de celui du mécanisme des réactions.

M. Durand.

Topics in current chemistry, Editor Boschke F., Vol. 50 : Silicon chemistry I, publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974 ; 177 p. ; D.M. 48.

L'ouvrage comprend trois parties indépendantes.

La première partie concerne les composés du silicium ayant une valence inférieure à quatre, ces composés pouvant être des entités chimiques à courte durée de vie : radical ou ions. C'est ainsi qu'avec le silicium monovalent, on aura le radical SiH, l'ion SiH⁺, les corps plus ou moins stables SiO, SiS, SiN; avec le silicium divalent les entités instables SiH₂, SiF₂, SiCl₂, HSi Cl, etc.; avec le silicium trivalent les radicaux R₃Si, Cl₃Si, etc... Toutes ces combinaisons sont étudiées : études spectrographiques, physiques, chimiques et de nombreuses références sont données.

La deuxième partie est relative aux synthèses organométalliques des carbosilanes. Le but de l'article est d'examiner la synthèse de composés ayant une structure où alternent carbone et silicium. De nombreux exemples sont donnés surtout en série cyclique, en série éthylénique, acétylénique, etc...

La dernière partie traite de la chimie des composés siliciés contenant également des métaux de transition : méthodes de synthèse, spectroscopie, étude des ligands.

Ces articles intéresseront les chimistes qui étudient le silicium et ses composés.

M. Durand.

Topics in current chemistry, editor F. L. Boschke, Vol. 51 : Silicon chemistry II, publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974 ; 127 p. ; D.M. 42.

Le numéro 51 de Topics in current chemistry, édité par Springer Verlag contient un long article en anglais sur les propriétés et préparations des corps à liaisons Si — Si par le Professeur E. Hengge, Institut de Chimie Minérale de Graz.

L'importance de la question est mise en évidence dans l'introduction. Les hydrures de silicium Si_nH_{2n+2} sont limités à n = 7 à cause la grande instabilité des silanes condensés et pratiquement le seul important est le disilane Si₂H₆. L'auteur examine ensuite les halogénures de silicium puis les disilanes substitués par des groupes organiques, groupe important dont les propriétés sont étudiées. On trouve ensuite l'étude des propriétés physico-chimiques de la liaison Si — Si, les silylènes, le monoxyde de silicium, les silanes cycliques et les polymères contenant des liaisons Si — Si.

Tout ceci recouvre une bonne partie de la chimie organique du silicium. Plus de six cents références dont beaucoup sont très récentes font de cet ouvrage un guide précieux pour les chimistes qui travaillent dans ce domaine.

M. Durand.

Radiochemical separation. Proceedings of the 7th Radiochemical Conference Mariánské Lázně, Avril 1973, édité sous la direction de T. Braun et E. Bujdoso, publié par Elsevier, Amsterdam ; 535 p. ; U.S. \$ 64,75.

Cet ouvrage contient les textes entiers ou condensés des compte-rendus présentés devant la 7^e Conférence de radiochimie, tenue en Avril 1973 à Mariánské Lázně. L'objectif principal de cette conférence était de discuter les problèmes posés par les différentes méthodes de séparation radiochimique actuellement employées en vue de l'isolement et/ou de l'identification des produits de réaction nucléaire. Le volume, divisé en deux parties probablement par raison rédactionnelle, présente quatre sections assez nettes dont les sujets traités pourraient, avec un peu de chance, satisfaire les exigences les plus variées.

Chimie des extractions par les solvants. Certains aspects théoriques comme par exemple le calcul des constantes thermodynamiques et d'autres purement pratiques du problème ont été abordés. A signaler l'importante étude de Specht *et al.* sur l'influence de la géométrie de la phase stationnaire sur l'efficacité des systèmes d'extraction chromatographique, un sujet classique qui ne perd jamais d'intérêt.

Chimie des échanges d'ions. La séparation rapide des éléments — trans-uranium et autres — fait l'objet de plusieurs travaux aussi intéressants les uns que les autres. Nous sommes attirés particulière-

ment par le problème des mélanges complexes; donc, à signaler le travail de Dybczynski *et al.* sur la séparation des quatre métaux platinoidiques, et celui de Szlaurová *et al.* sur la séparation quantitative de quinze radionucléides.

Séparation radiochimique. Divers procédés d'isolement et d'identification par voie physicochimique des produits formés lors des réactions ou des dégradations nucléaires ont été illustrés.

Méthodes radioanalytiques. La diversité des méthodes analytiques proposées montre la grande difficulté qu'on a lorsqu'on veut doser de petites quantités de substances radioactives noyées dans une matrice. Le plus souvent, il faut sortir le corps intéressé par des opérations plus ou moins compliquées, du milieu initial dont on n'arrive pas à éliminer l'interférence dans la détermination analytique.

En résumé, on pourrait se faire une idée du progrès de la recherche dans ce domaine, à travers la cinquantaine de communications recueillies. Cependant, on pourrait regretter que ces textes sélectionnés et publiés par le Journal of Radioanalytical Chemistry ne soient pas suivis des compte rendus des débats entre participants, ce qui serait extrêmement intéressant.

R. Le Van Mao.

Gmelin. Handbook inorganic chemistry (8^e édition). Éléments des terres rares. Volume B 2 : Combinaisons du scandium, de l'yttrium, du lanthane et des lanthanides avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et les métaux alcalins, publié par Springer-Verlag, Berlin, Gmelin Institute for Inorganic Chemistry of the Max Planck Society, 1974 ; 299 p. ; 52 figures ; broché : D.M. 478 ou U.S. \$ 196.

Depuis 1950 un nombre considérable de travaux scientifiques ont été entrepris dans le domaine des terres rares et leurs applications considérablement développées; certes, les documents correspondants sont accessibles, mais aucun ouvrage n'en avait entrepris la synthèse bibliographique, ni fait l'effort d'en présenter l'essentiel sous une forme attrayante et utilisable. L'encyclopédie du Gmelin Institute comble cette lacune en consacrant toute une série de titres aux éléments des terres rares. Le volume C-2 est plus particulièrement consacré à l'étude de leurs combinaisons moléculaires avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et les métaux alcalins, soit seuls pour les trois premiers, soit avec leurs associations.

Les premières quatre-vingt-dix pages sont consacrées aux di et surtout trihydroxydes de ces éléments; après une revue de leurs propriétés générales on étudie pour chacun d'entre eux leurs préparations et leurs propriétés chimiques y incluses dans certains cas leurs propriétés catalytiques; les préparations y sont particulièrement développées à partir d'origines diverses : métaux, solutions, par hydrolyse, etc...; les oxyhydroxydes du type ScO(OH) et les peroxydes sont ensuite traités en une vingtaine de pages. L'étude des oxo et hydroxo-métallates alcalins du type NaLaO₂, KCeO₃Rb₂TbO₃ et Na₃[Lu(OH)₆] terminent cette revue des combinaisons hydrogène-oxygène-alcalins-éléments des terres rares.

La seconde moitié du volume est consacrée aux combinaisons qui contiennent de l'azote, seul ou en plus des éléments précédents; les trente premières pages traitent des premières, de formule générale, de leur préparation, et de leurs propriétés aussi bien physiques que chimiques; chaque nitrate est étudié à part. Néanmoins, la plus grande partie de cette deuxième moitié est réservée à l'étude des nitrites et des nitrates, ces derniers de formule M(NO₃)₃ · xH₂O qui sont les sels de ces éléments les plus commercialement répandus; plus de 100 pages traitent de leurs propriétés à l'état solide ou liquide, de leurs usages et des nitrates doubles de terres rares et des métaux alcalins.

Le texte est en allemand, mais sa lecture est facilitée par la présence, en marge, du rappel en anglais du sujet traité; ce qui est important c'est la présence derrière chaque paragraphe de la bibliographie utilisée. Celle-ci est à jour jusqu'à janvier 1974; si elle est abondante à partir de 1950, elle mentionne cependant les grandes mises au point depuis le début du siècle.

Le sujet traité par les huit rédacteurs : Best, Bittera, Hirz, Koch, Kugler, Lehl, Rieger et Vetter l'est avec la sécurité et l'assurance de ce qui a fait la fortune du Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. L'ouvrage est l'égal de tout ce qui est fait par cette équipe. On ne peut que manifester sa louange pour un tel travail.

G. Pannetier.

Communiqués et informations

Séminaire de chimie du Centre d'Orsay

M. G. Lukacs organise trois séminaires sur les applications de la R.M.N. du ^{13}C en chimie organique (analyse structurale, analyse conformationnelle, biosynthèse à l'aide de précurseurs marqués au ^{13}C) :

1. *Application de la R.M.N. du ^{13}C dans le domaine des terpènes et des stéroïdes le lundi 8 mars à 16 heures.*
2. *Application de la R.M.N. du ^{13}C dans le domaine des sucres et des antibiotiques macrocycliques et aminoglycosidiques le mercredi 10 mars à 16 heures.*
3. *Application de la R.M.N. du ^{13}C dans le domaine des alcaloïdes, acides aminés et peptides le lundi 15 mars à 16 heures.*

Ces séminaires auront lieu dans la salle 103 du Bâtiment des colloques à Orsay (Bâtiment 338).

Conférences du Groupe des Laboratoires de Thiais

Elles ont lieu à 10 h dans l'Auditorium. 16 février, J. Bessière (Université de Nancy) : *Effets de sels dans les milieux de basse constante diélectrique.*

1^{er} mars, C. Descoins (E.N.S.) : *Progrès récents dans les synthèses stéréosélectives de phéromones sexuelles d'insectes.*

15 mars, J.-P. Kintzinger (Université de Lausanne) : *Développements récents de la R.M.N. ^{17}O .*

Communiqué de l'A.F.D.A.C.

L'A.F.D.A.C. organise une session de formation à la documentation automatisée en chimie les lundi 15 et mardi 16 mars 1976, à l'A.F.D.A.C., 88, avenue Kléber, 75116 Paris.

Le programme est le suivant :
Fonds C.A.S., imprimés et automatisés ;
Diffusion sélective : profils ;
Recherche rétrospective en conversationnel : démonstration sur le terminal ;
Autres fonds automatisés en chimie : mise en œuvre des codes structuraux.
Pour tous renseignements, s'adresser à l'A.F.D.A.C., tél. 553.65.19.

Table ronde « Matériaux de référence »

Le Service des Matériaux de Référence est chargé, dans le cadre du Bureau National de Métrologie, du développement des matériaux de référence et des méthodes associées au niveau national.

Sur recommandation des Groupes sectoriels « Matériaux de référence ferreux » et « Matériaux de référence non ferreux », il est organisé une table ronde largement ouverte, sur le thème :

Matériaux de référence métalliques massifs pour spectrométrie d'émission et fluorescence X.

Cette réunion aura lieu le mardi 16 mars 1976, à 14 h 30, dans la Salle de conférences du Laboratoire national d'essais, 1, rue Gaston-Boissier, 75015 Paris.

Cette table ronde a pour objet les points suivants :

a. Examen des modalités d'utilisation des matériaux de référence, et établissement des schémas d'étalonnage de l'analyse par spectrométrie d'émission et fluorescence X.
b. Examen des besoins (résultats de l'enquête).

c. Examen des moyens et structures nécessaires à la satisfaction des besoins.

Dans la première partie de la table ronde, plusieurs communications seront présentées par divers experts du domaine, pour présenter divers moyens existants, dégager les problèmes principaux, et établir les premiers éléments de bilan de la situation actuelle (G.A.M.S., I.R.S.I.D., C.T.I.F., C.E.T.I.M., Aluminium Pechiney, etc...).

Dans la deuxième partie, un large débat sera ensuite organisé pour faire le point sur les besoins actuels et sur la nature des actions qui pourraient être développées pour répondre à ces besoins.

Pour tous renseignements s'adresser à M. A. Marschal, Responsable du S.M.R., 1, rue Gaston-Boissier, 75015 Paris. Tél. 250.90.84.

Conférence Euehem sur l'électrochimie analytique

Cette conférence se tiendra sur le thème : *Développements en voltamétrie et coulométrie*, du 26 au 29 avril 1976, à Skokloster (Suède).

Pour tous renseignements s'adresser au : Dr G. Aulin-Erdtman, The Swedish National Committee for Chemistry, Upplandsgatan 6 A, 1 tr. S-111 23, Stockholm (Suède).

V^e Symposium international de chimie thérapeutique

Le V^e Symposium international de chimie thérapeutique, organisé par la Société de Chimie Thérapeutique, se tiendra à Paris au C.I.P. (Palais des Congrès, Porte Maillot) du lundi 19 au jeudi 22 juillet 1976.

Il est patronné par l'I.U.P.A.C., la F.I.P. (Fédération Internationale Pharmaceutique) et l'E.F.M.C. (European Federation for Medicinal Chemistry).

Renseignements au Secrétariat du Symposium, 49, rue Saint-André-des-Arts, 75006 Paris, tél. 326.48.31 et 325.21.59.

29^e Réunion internationale de la Société de Chimie Physique

Cette réunion se tiendra du 12 au 15 octobre 1976 à l'I.N.S.T.N. de Saclay sur le thème : *Phénomènes électriques au niveau des membranes*.

Cette réunion a pour objet de rassembler les biologistes et physicochimistes dont les recherches se rattachent aux phénomènes électriques au niveau des membranes biologiques.

Plusieurs conférences d'introduction traiteront, sous leur aspect physicochimique, des principaux problèmes qui intéressent les biologistes. Les principaux thèmes qui seront ensuite discutés en détail seront : 1. *Étude bioénergétique des mécanismes de couplage* :

1. *Couplage entre transfert d'électron et phosphorylations*,
2. *Perméabilité des membranes aux ions*.

II. *Phénomènes électriques au niveau des membranes excitables* :

1. *Translocateurs naturels et artificiels au niveau des membranes excitables*,
2. *Transport d'ions et relations entre conductance et perméabilité*,
3. *Perméabilité et propriétés spectrales : fluctuations discrètes*.

Dans chaque section, conférences et communications apporteront des résultats récents obtenus sur matériaux biologiques (ou modèles) ou traitant de techniques physicochimiques et de leurs applications nouvelles. Les actes de la réunion, y compris les discussions, paraîtront sous forme de livre quelques mois après la réunion.

Le programme définitif et les renseignements concernant l'inscription seront publiés en avril 1976.

Renseignements auprès de : C. Troyanowsky, Secrétaire général, Société de Chimie Physique, 75231 Paris Cedex 05.

Journées européennes de la filtration et de la séparation

La Société Française de Filtration organise, du 16 au 18 novembre 1976, les prochaines Journées Européennes de la Filtration et

de la Séparation sous l'égide du Groupe « Filtration » de la Fédération Européenne de Génie Chimique et de l'A.N.R.T.

Les thèmes de ces Journées Européennes intéresseront tous les techniciens des grands secteurs industriels.

La 2^e Exposition Technique Internationale présentera aux utilisateurs les produits, procédés et équipements utilisés dans la filtration et la séparation.

Ces deux manifestations se tiendront simultanément au Centre des Congrès de l'Hôtel P.L.M. Saint-Jacques, à Paris.

Les déjeuners seront pris en commun, et le programme sera particulièrement aménagé pour permettre de nombreux contacts avec les clients.

Des stands de 4 à 12 m² seront mis à la disposition des sociétés selon une formule « tout compris ».

Pour tous renseignements : M. Didier Roger, S.F.F., 116, avenue Aristide-Briand, 92220 Bagneux. Tél. 657.13.13 poste 22-24.

Stages de formation continue

Électrochimie et conduction organiques

L'Université Scientifique et Médicale de Grenoble organise un cycle de formation continue intitulé « Électrochimie et conduction organiques ».

Ce cycle s'adresse aux techniciens, ingénieurs et chercheurs qui désirent compléter, réactualiser leurs connaissances, ou qui veulent préparer un changement d'activité. Le cycle se déroulera pendant la semaine précédant les vacances de Pâques. Le nombre de participants est limité à 15.

Les enseignements seront assurés par des enseignants de l'Université, des chercheurs et par des spécialistes de la profession.

Pour tous renseignements, s'adresser à : M. E. Genies, D.R.F./E.O.A. C.E.N.G., B.P. 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cedex.

Stage sur l'utilisation des isotopes stables en chimie, géochimie et biochimie Synthèse de molécules marquées Dosage et localisation des isotopes

Dans le cadre des enseignements dispensés par le C.N.R.S. (Service de l'enseignement des techniques avancées de la recherche), un stage de 5 jours se déroulera du 3 au 7 mai 1976, au Groupe de Laboratoires du C.N.R.S. de Vitry-Thiais, 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais.

L'enseignement est destiné aux chercheurs, ingénieurs et techniciens désireux d'acquies des connaissances de base sur les molécules marquées aux isotopes stables : synthèse, enrichissement, effets isotopiques, dosage. Les effets isotopiques dans les processus naturels (géologie ou biologie) seront aussi abordés.

Un programme détaillé paraîtra prochainement.

Les demandes d'inscription doivent être adressées au Secrétariat du S.E.T.A.R., 27, rue Paul-Bert, 94200 Ivry (avant le 15 avril 1976). Cet enseignement est gratuit pour les membres du C.N.R.S. et de l'enseignement supérieur. Les droits

d'inscription s'élèvent à 500 F pour les entreprises, droits déductibles de la contribution à la formation professionnelle.

Stage du Centre de Microcalorimétrie et de Thermochemie de Marseille

Le Centre de Microcalorimétrie et de Thermochemie de Marseille, sous la direction du Professeur Marc Laffitte, organise chaque année, sous l'égide du S.E.T.A.R. (Service d'enseignement des techniques avancées de la recherche) un stage sur les techniques calorimétriques.

Ce stage, d'une durée de cinq jours, s'adresse principalement aux chercheurs, ingénieurs et techniciens déjà confrontés à des problèmes de calorimétrie. Deux jours sont consacrés à des exposés et visites montrant diverses applications des méthodes calorimétriques, les trois derniers jours permettent des manipulations dans les divers groupes de recherche. Ce stage aura lieu cette année, du 13 au 17 septembre 1976.

Pour tous renseignements et inscriptions s'adresser à : L. Davy, C.R.M.T., 26, rue du 141^e-R.I.A., 13003 Marseille; tél. (91) 62.78.74.

Enseignements pratiques sur la méthodologie des glucides libres et conjugués

Le Laboratoire de chimie biologique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I organise, comme chaque année, du 13 au 25 septembre 1976, un enseignement sur les glucides libres et conjugués, donné dans le cadre des activités du Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 217 (biologie physico-chimique et moléculaire des glucides libres et conjugués). Le nombre de participants est limité à 15. Les enseignements sont essentiellement pratiques. Ils comportent néanmoins quelques exposés généraux et des séminaires. Ils concernent les thèmes suivants :

Dosages colorimétriques, chromatographiques et électrophorétiques des monosaccharides neutres, des osamines, des acides uroniques et des acides sialiques. Coupures chimiques des chaînes polysaccharidiques (hydrolyse acide ménagée; acétolyse; hydrazinolyse-diazotation; dégradation de Smith).

Glycosidases (isolement; détermination des activités glycosidasiques; utilisation dans l'étude de la structure des glycoconjugués). Perméthylation et identification des éthers méthyliques des monosaccharides.

Procédés de détermination des points d'attache glycanne-protides.

Préparation des glycoprotéines et des glycopeptides. Isolement des glucides libres des milieux biologiques.

Biomembranes: isolement; étude des enzymes membranaires et des glycoconjugués.

Biosynthèse des glycoconjugués.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. J. Montreuil ou Mlle G. Spik, École d'Automne 1976, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Laboratoire de chimie biologique, B.P. n° 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq. Tél. (20) 56.92.00 - poste 24.55.

Appel d'offres 1976 de l'Action complémentaire coordonnée Rhône-Alpes

Matériaux composites de grande diffusion

Objectifs et politique du Comité régional

L'Action complémentaire coordonnée Rhône-Alpes concerne les matériaux composites de grande diffusion.

Elle n'est pas, à ce titre, concurrente des autres actions concertées de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, mais leur est complémentaire. Elle n'est pas exclusivement réservée à la région Rhône-Alpes. Toutes propositions venant d'autres régions peuvent être prises en considération par le Comité.

C'est ainsi que l'Action complémentaire coordonnée Rhône-Alpes est concernée par :

a. La fabrication, l'amélioration, le calcul des propriétés physiques et chimiques, le comportement au feu, au choc, à la lumière, le vieillissement de tout matériau composite.

b. L'utilisation des matériaux composites pour l'amélioration du confort, des propriétés acoustiques et en particulier thermiques...

c. L'application des matériaux composites

au logement, à la construction mécanique, à l'emballage, au transport et à la lutte contre la pollution.

Le Bureau, s'il en est besoin, favorisera la création d'un groupe de réflexion chargé d'analyser les problèmes et de suggérer des pistes de solution. Si ces dernières peuvent être envisagées par le biais des matériaux composites, le programme de recherche en résultant sera proposé à un groupe associant avantageusement l'entreprise intéressée, ayant posé le problème, avec des spécialistes de laboratoires universitaires ou industriels travaillant en concertation.

Bien que ce type de procédure permette l'expression de besoins ou de sujets de recherche relativement libres, sous réserve qu'ils répondent aux critères des *matériaux composites de grande diffusion*, il sera porté une attention plus particulière aux propositions dans lesquelles les matériaux composites seraient confrontés à d'autres problèmes, comme par exemple :

a. La recherche de matériaux composites remplaçant des produits à haute valeur ajoutée en énergie (économie d'énergie) ou utilisant des matières premières d'un coût élevé.

b. L'utilisation des matériaux composites en vue de l'économie de matières premières soit par l'amélioration de leurs propriétés soit par des formulations nouvelles.

c. Les composites dans l'isolation thermique (emballage, transport, habitat...).

d. Les composites métalliques.

e. La récupération des déchets et leur recyclage dans le but de les appliquer aux matériaux composites.

f. Les applications nouvelles en mécanique et, d'une façon plus générale, toute recherche destinée à satisfaire aux sujétions socioéconomiques rencontrées dans l'élaboration des matériaux et des produits finis ou dans leur utilisation.

Procédure

Dans un premier temps, le Bureau demande aux intéressés de faire connaître leurs idées ou leurs problèmes par *une simple lettre d'intention* au secrétariat du Bureau.

La lettre exprimant les idées devra toutefois permettre au Bureau de juger de la nature et de l'ampleur des travaux, de la concertation envisagée, du montant total de l'opération et de la participation demandée à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

Cette lettre d'intention (conforme au modèle décrit ci-dessus) sera transmise en trois exemplaires, au plus tard le 15 février 1976 au Secrétariat de l'Action complémentaire coordonnée Rhône-Alpes, Préfecture de la Région Rhône-Alpes, Mission Régionale, 69269 Lyon Cedex 1, à l'attention de M. Juillet, Chargé de Mission.

Tous renseignements complémentaires peuvent être demandés à M. Juillet ou Mlle Beraud, tél. (78) 60.55.41 postes 4610-4613.

Informations S.C.F.

- 45 Élections**
Résultats des élections du 15 janvier 1976
- 45 Réunions**
Séminaire de la S.C.F. du jeudi 26 février 1976, à Paris
Division de chimie analytique : Conférence de thermocinétique, 4-5 mars 1976, à Cadarache
Division de chimie organique : Journée parisienne du jeudi 11 mars 1976
Section d'Orléans : Séances du 23 février et du 18 mars 1976
- 47 Communiqués**
Assemblée annuelle 1976
Division de l'enseignement de la chimie
Section de l'Ouest
Compte-rendu des séances des Sections régionales
- 50 Nouveaux Membres**
- 52 Demandes et offres diverses**

Compléments à l'édition française des règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Un fascicule de 48 pages détachables imprimées recto uniquement,
édité par la Société Chimique de France

Membres de la S.C.F. : 15 F.

Non membres de la S.C.F. : 20 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Il ne sera pas délivré de facture.

Élections

Élections du 15 janvier 1976

Le scrutin du 15 janvier 1976 a donné les résultats suivants :

Nombre de votants	2 191
Bulletins blancs ou nuls	31
Suffrages exprimés	2 160
Majorité absolue	1 081
<i>Élection d'un Président d'honneur</i>	
M. M.-M. Janot	2 154 voix élu
Divers	4
<i>Élection de deux Vice-Présidents (1976-1978)</i>	
MM. R. Collongues	2 144 voix élu
G. Pannetier	2 100 voix élu
Divers	21
<i>Élection du Secrétaire Général</i>	
M. R. Guillaumont	2 148 voix élu
Divers	10
<i>Élection de cinq Membres du Conseil résidant (1976-1978)</i>	
Mme J. Seyden-Penne	2 138 voix élue
MM. R. Ben-Aïm	2 115 voix élu
J.-L. Brocart	2 142 voix élu
G. Maire	2 143 voix élu
F. Pellerin	2 133 voix élu
Divers	48
<i>Élection de cinq Membres du Conseil non résidant (1976-1978)</i>	
MM. M. Delhayé	2 144 voix élu
M. Maurin	2 148 voix élu
G. Ourisson	2 102 voix élu
R. Poilblanc	2 148 voix élu
A. Rassat	2 149 voix élu
Divers	48

Réunions

Séminaires de la S.C.F.

Séance du jeudi 26 février 1976

Ce séminaire, organisé par la Division de chimie organique, aura lieu à 14 h 30, dans l'amphi A, de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e), et aura pour thème : *L'effet α* .
Les conférences suivantes seront présentées :

Nucléophiles α . Relation structure-réactivité dans les réactions de déplacement nucléophile,
par Mme M. Laloi-Diard (Orsay).
Enhanced reactivity in nucleophilic displacement reactions,
par le Professeur R. F. Hudson (Université de Canterbury).

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

Division de chimie analytique

Groupe de thermodynamique expérimentale

Conférence de thermocinétique

Organisée en collaboration avec l'A.F.C.A.T., cette conférence aura lieu les 4 et 5 mars 1976 dans le cadre de la Maison d'hôtes du Centre d'études nucléaires de Cadarache (Bouches-du-Rhône).

L'Actualité Chimique - Février 1976

Les thèmes retenus sont :

Détermination des paramètres cinétiques et des mécanismes réactionnels par les méthodes thermiques d'analyse.

Calorimétrie et thermogénèse.

Le programme de ces journées est le suivant :

Jeudi 4 mars 1976

9 heures, Ouverture.

9 h 15,

M. Soustelle (École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne) : *Intérêts et dangers des couplages des méthodes thermiques d'analyse au cours des études cinétiques.*

10 h 15, Pause.

10 h 30,

P. Peronne, B. Cristol et D. Balesdent (Laboratoire de thermodynamique chimique et appliquée, E.N.S.I.C., Nancy) : *Calorimétrie de réaction entre solides : dissolution du cuivre dans le sulfure cuivreux non stœchiométrique.*

A. Lucci et M. Tamanini (Université de Turin) :

Détermination de paramètres cinétiques en conditions non isothermiques

M. Pouillen (Laboratoire P.M.T.M., C.N.R.S., Saint-Denis) :

Cinétique de la décomposition du carbonate de cadmium.

P. Baumgartner (I.F.P., C.E.N., Grenoble) :

Une méthode thermique différentielle appliquée à l'étude cinétique des réactions.

14 h 30,

P. Fierens (Université de Mons, Belgique) :

Utilisation de la thermoluminescence pour l'étude de mécanismes réactionnels.

15 h 30, Pause.

15 h 45,

R. Sierra (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris) :

Contribution des méthodes thermiques à l'étude de la cinétique et du mécanisme d'hydratation des ciments Portland.

D. Vucelic (Université de Belgrade, Yougoslavie) :

Titre non parvenu.

M. Karaulic (Université de Belgrade, Yougoslavie) :

Titre non parvenu.

J. Rouquerol (C.R.M.T., Marseille) :

Titre non parvenu.

21 heures,

P. Barret (Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Université de Dijon) :

La thermogravimétrie et les méthodes associées en cinétique chimique hétérogène.

Vendredi 5 mars 1976

9 heures,

Mme G. Watelle-Marion (Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Université de Dijon) :

Réponses cinétiques d'un système aux contraintes thermodynamiques qui le placent hors d'équilibre.

10 heures, Pause.

10 h 15,

N. Gérard, G. Bertrand et M. Lallemand (Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Université de Dijon) :

Quelles réponses peut-on attendre de l'association des méthodes d'analyse thermique et de la diffraction des rayons X ?

J. Larpin (Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Université de Dijon) :

Étude thermogravimétrique de la cinétique de sulfuration du chlorure cuivreux par H₂S.

J. Briant (I.F.P., Rueil-Malmaison) :

Titre non parvenu.

M. Bonnafet (Setaram, Lyon) :

Utilisation de la thermogravimétrie (point de vue du physicien).

14 h 30,

P. Barberi (C.E.N. Saclay) :

Pouvoir séparateur en analyse calorimétrique.

C. Patin et H. Patin (Centre scientifique Saint-Jérôme, Marseille) :

Régime thermique variable. Détecteur de température ou de gradient thermique : importance de la nature et des dimensions des matériaux constituant le puits de chaleur.

M. Laurent (I.N.S.A., Lyon) :

Mise au point d'un dispositif d'analyse thermique différentielle permettant la mesure simultanée des capacités calorifiques et diffusivités thermiques.

J. Kleinclauss, R. Mainard et H. Fousse (Université de Nancy) : *Présentation d'un calorimètre adiabatique original à surfaces d'échange sphériques.*

15 h 50, Pause.

16 h 05.

E. Cesari, J. Lumbiarres, J. Navarro, V. Torra et M. Zielenkiewicz (Université de Barcelone et Institut de chimie physique A.P.S., Varsovie) :

Remarques sur la recherche de la thermogenèse.

V. Torra et J. Wagensberg (Université de Barcelone) :

Étude microcalorimétrique de citrobacter intermedium C3.

J. P. E. Grolier et A. Inglesse (C.R.M.T., Marseille) :

Application de la calorimétrie à écoulement continu pour la mesure des enthalpies de mélange.

J. P. Duhès, M. Barrès et H. Tachoire (Université de Provence, Marseille) :

Microcalorimétrie et thermocinétique chimique : étude des complexes en solution et des mélanges non réactifs.

19 heures, Buffet campagnard.

Samedi 6 mars 1976

9 heures à 12 heures.

Visite du C.E.N. de Cadarache :

Département des réacteurs à neutrons rapides (Rapsodie, surrégénérateurs),

Département des réacteurs à eau,

Département de sûreté nucléaire,

Département de radioécologie.

Responsables des journées : H. Tachoire (Laboratoire de thermo-chimie, Université de Provence, Place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3) et A. Radenac (C.E.A., Centre d'études de Bruyères-le-Chatel, B.P. 61, 92120 Montrouge).

Division de chimie organique

Journée parisienne du jeudi 11 mars 1976

Cette réunion aura lieu à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (amphithéâtre A), 11, rue Pierre-et-Marie-Curie (5^e) (parking disponible rue Soufflot).

Le programme est le suivant :

De 9 h 15 à 10 h 15, M. R. Corriu (Université de Montpellier) :

Comportement chimique et stéréochimie d'organosilanes liés à des métaux de transition.

De 11 h 15 à 12 h 15, M. W. Oppolzer (Université de Genève) :

Synthèses de produits naturels par des réactions à états de transition cycliques.

De 15 à 16 heures, M. P. Laszlo (Université de Liège) :

Coordination du cation sodium par des solvants oxygénés et des sucres.

De 17 à 18 heures, M. M. Hanack (Université de Tübingen) :

Vinyl cations from solvolysis.

Cette journée remplace le séminaire S.C.F. du mois de mars.

Présentation des conférenciers et résumés de leurs conférences

Robert Corriu

Né à Port-Vendres en 1934, Robert Corriu a fait ses études à la Faculté des Sciences de Montpellier, se terminant par un doctorat en 1961 chez le Professeur Casadevall. Nommé Maître de Conférences à Poitiers en 1964, puis Professeur à l'I.U.T. de Montpellier en 1969, il est actuellement Directeur de cette même I.U.T. depuis 1970, en même temps que Directeur du Centre Régional Universitaire de Formation Permanente.

Photo
non parvenue

Comportement chimique et stéréochimie d'organosilanes liés à des métaux de transition.

La préparation et le comportement de quelques composés ayant un atome de silicium optiquement actif lié à un métal de transition

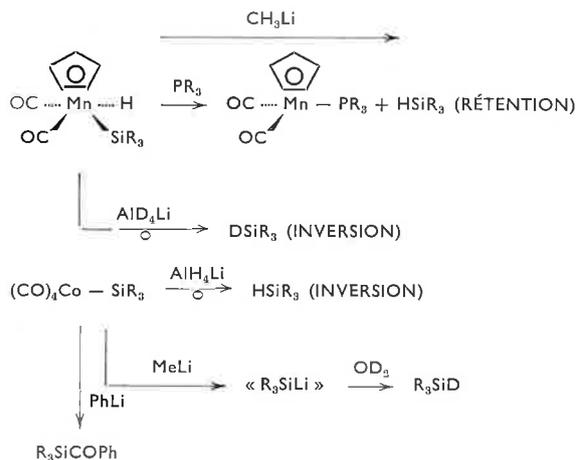
sont décrits. La stéréochimie des réactions dépend de la nature du réactif nucléophile ou électrophile. L'attaque du réactif peut s'effectuer sur différents points de la molécule :

soit sur le métal de transition,

soit sur l'atome de silicium,

soit également sur l'atome de carbone d'un groupement C-O.

On observe dans tous les cas un comportement chimique ou stéréochimique différent.



(Laboratoire des organométalliques, U.S.T.L., 34060 Montpellier.)

Wolfgang Oppolzer



Wolfgang Wilhelm Oppolzer, né en 1937 à Vienne (Autriche), y a fait ses études secondaires puis ses études de chimie à l'Université.

En 1960-1963, il a préparé, à l'École Polytechnique Fédérale de Zurich, sous la direction du Professeur V. Prelog, sa thèse de doctorat « Konstitution der Rifamycine », qui lui a valu la médaille d'argent de l'E.P.F.Z.

Après un stage post-doctoral à l'Université de Harvard, dans le laboratoire du Professeur E. J. Corey sur les réactions des ylures de soufre (méthodologie synthétique) et sur des expériences en vue de la synthèse totale

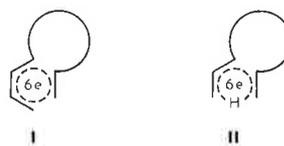
de la pénicilline, il a travaillé pendant deux ans et demi comme chercheur au Woodward Research Institute, à Bâle. Pendant cette époque, il a collaboré avec le Professeur R. B. Woodward à la synthèse totale de la cephalosporine.

Pendant les années 1967-1973, W. Oppolzer a exercé son activité aux Laboratoires de chimie pharmaceutique Sandoz à Bâle comme chef du groupe de recherche fondamentale, se consacrant notamment au développement de nouvelles méthodes de synthèse en chimie hétérocyclique et à la synthèse totale d'alcaloïdes apparentés.

Il a été nommé Professeur extraordinaire au département de chimie organique de l'Université de Genève. Il y est maintenant Professeur ordinaire.

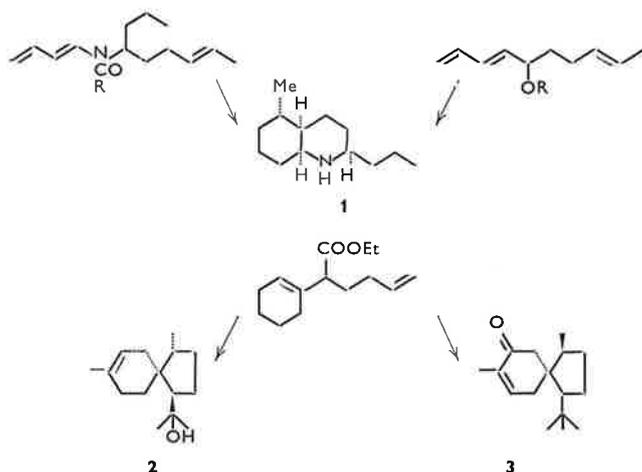
Synthèses de produits naturels par des réactions à états de transition cycliques.

Les réactions passant par un état de transition aromatique, comme la réaction de Diels-Alder servent depuis longtemps comme étape essentielle dans la synthèse de molécules complexes. Durant les dernières années il a été démontré que la variante *intramoléculaire*, de type I ou II, a fortement élargi l'importance de cette réaction.



Un résumé montre l'efficacité dans la synthèse de produits naturels qui par cette voie sont accessibles dans peu d'étapes. Ensuite l'application des réactions de type I et II est discutée en détail dans les

synthèses stéréosélectives du toxique de grenouille Pumiliotoxin-C **1** ainsi que du spiro-sesquiterpène β -Acorénol **2** et Acorenon-B **3**.



(Département de chimie organique, Université de Genève, CH-1211, Genève 4.)

Pierre Laszlo



Né en 1938 à Alger, Pierre Laszlo a fait des études à Grenoble et à Paris, se terminant par un doctorat en 1965 chez le Professeur E. Lederer, à Gif-sur-Yvette. En 1962-1963, il est « Research Associate » à Princeton chez le Professeur P. R. Schleyer et il revient à Orsay en 1965-1966 comme Maître-assistant avant de retourner à Princeton comme « Assistant Professor » de 1966 à 1970. Depuis cette date, le Professeur Laszlo enseigne à l'Université de Liège, comme titulaire de la chaire de chimie organique physique. Il est l'auteur, seul

ou en collaboration, d'une soixantaine de publications, ainsi que des livres « Spectroscopie organique » et des trois volumes des « Leçons de chimie ».

Coordination du cation sodium par des solvants oxygénés et des sucres.

Avec une gamme de déplacements chimiques d'une vingtaine de p.p.m., une bonne sensibilité intrinsèque (10^{-1} , celle du proton) et une abondance naturelle de 100 %, le noyau du sodium-23 permet l'étude fine des paires d'ions sodiques, à des concentrations millimolaires. Il est aisé de déterminer le caractère serré ou relâché d'une paire d'ions, et de définir son degré d'agrégation. Par exemple, NaI dans le THF existe de manière prédominante sous forme de dimères.

Des expériences de compétition, réalisées dans des mélanges binaires de solvants oxygénés, dénotés A et B, indiquent une coordinance quatre. L'échange A-B procède par une succession d'équilibres correspondant au remplacement successif des molécules A par des molécules B. Avec des entités bidentées, telles le diglyme ou le triglyme, l'intermédiaire $(\text{Na}^+)_{\text{A+B}}$ est bicyclique. Au contraire, cet intermédiaire est monocyclique ou acyclique pour des solvants caractérisés par un fragment $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$: une trop grande tension angulaire de l'état de transition de type associatif, avec la géométrie d'une bipyramide trigonale, leur prohibe l'accès à un intermédiaire bicyclique. La détermination des ΔG° pour le transfert $\text{A} \rightarrow \text{B}$ permet de définir trois grandes classes de solvants oxygénés : éthylène-glycol, diméthoxyéthane, méthylcellosolve, alcool tétrahydrofururlique et son homologue l'hydroxyméthyl-2-tétrahydropyranne (environ + 12 kcal.mol⁻¹); THF, tétrahydropyranne, méthanol (environ 0 kcal.mol⁻¹); hydroxy-3-THF (environ - 5 kcal.mol⁻¹). Les contributions entropiques, reliées aux effets chélate et macrocyclique, ont une grande importance.

On accède ainsi à l'étude des complexes Na^+ -biomolécules. L'exemple des sucres sera décrit, et les paramètres relatifs à l'interaction déduits des déplacements chimiques et largeurs de raie.

(Laboratoire de chimie organique physique, Institut de Chimie, Sart-Tilman par 4000 Liège.)

L'Actualité Chimique - Février 1976

Michael Hanack



Michael Hanack, né en 1931 près de Berlin, a fait ses études de chimie à Fribourg, à Bonn et à Tübingen. Diplômé en chimie en 1954, il est docteur en 1957 avec une thèse préparée sous la direction du Professeur W. Hüchel. Pendant la période 1962-1970, il fait des recherches à Tübingen comme Dozent, Professeur titulaire à l'Université de Saarbrücke et Directeur de l'Institut de Chimie Organique de 1971 à 1975. M. Hanack est rentré en 1975 à Tübingen où il est maintenant titulaire de la Chaire de chimie organique.

Les domaines de recherche qu'il examine sont notamment : les ions carbénium, les mécanismes réactionnels, les petits cycles et la stéréochimie.

Vinyl Cations from Solvolysis.

In the last few years through the extensive investigations of solvolysis reactions of suitable vinyl derivatives, it has been shown that the disubstituted vinyl cations do not differ in principle in their reactivity from the trisubstituted (saturated) carbenium ions. Like trisubstituted carbenium ions, vinyl cations are intermediates in solvolysis reactions and can be stabilized by groups with electron donating ability.

The similarity between solvolytic reactivity of alkyl- and vinyl derivatives is shown with various examples : In solvolysis reactions, vinyl triflates and vinyl nonaflates rearrange with alkyl- and aryl- as well as hydride shifts. Primary vinyl derivatives do not solvolyse via a vinyl cation intermediate, secondary vinyl cations formed in solvolysis reactions can be highly stabilized by groups with electron donating ability through classical and non-classical interactions. A series of vinyl halogens of high solvolytic reactivity is presented which owing to their special structures lead to comparatively stable vinyl cation intermediates. Vinyl halogens of high solvolytic reactivity often show rearrangement reactions with internal return.

The solvolysis reactions of cyclopropylidene-methyl-, cyclobutenyl- and homopropargyl derivatives are compared with the well-known solvolysis reactions of cyclopropylmethyl-, cyclobutenyl- and homoallyl compounds.

For the first time, spectroscopic evidence for a stable vinyl cation is given.

(Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen.)

Section d'Orléans

Séance du lundi 23 février 1976

Au cours de cette séance le Professeur R. U. Lemieux (Département de chimie organique, Université d'Alberta, Edmonton, Canada) présentera la conférence suivante :

Méthodes en chimie des sucres : utilisation du groupement phtalimido pour la synthèse de β -glycopyranosaminides.

Séance du jeudi 18 mars 1976

Au cours de cette séance le Professeur R. Wayne (Physical Chemistry Laboratory, Université d'Oxford, Angleterre) présentera une conférence intitulée :

Concorde et la pollution.

Communiqués

Assemblée annuelle 1976

C'est à Grenoble (Saint-Martin-d'Hères) que se tiendra les 24, 25 et 26 mai, l'Assemblée générale annuelle de notre Société (On trouvera dans le prochain numéro une fiche d'inscription à cette réunion).

Division de l'enseignement de la chimie

Recommandations aux auteurs de mémoires concernant l'enseignement de la chimie

Une commission composée d'enseignants du secondaire et du supérieur, représentant le *Bulletin de l'Union des Physiciens*, la *Société Chimique de France* et le journal disparu *Unichimie* a tenté de définir

ce que pourrait être la nature des articles de la rubrique « Enseignement » de *L'actualité chimique* et, d'une façon plus générale, comment les publications en rapport avec l'enseignement de la chimie pourraient trouver leur place dans les journaux existants.

Pour ce qui concerne les sujets, *L'actualité chimique* pourrait faire paraître des articles :

1. d'innovation pédagogique,
2. d'information à l'intention des enseignants du Supérieur sur l'enseignement secondaire actuel,
3. d'actualisation des grands concepts de base de la chimie et des techniques utilisées en chimie,
4. sur l'évolution des différentes branches de la chimie, des concepts et des techniques,
5. sur l'actualisation et l'évolution des procédés de chimie industrielle et leur économie,
6. sur la vie professionnelle à laquelle notre enseignement de la chimie doit préparer les enseignés : production, contrôle, vente, sécurité, dépollution, etc...

Les articles de recherches pédagogiques en sciences physiques devraient plutôt trouver leur place dans une revue à créer en commun avec d'autres sociétés, notamment la Société Française de Physique. Dans le *Bulletin de l'Union des Physiciens* les mémoires devraient plutôt être axés sur l'adaptation des notions modernes de chimie fondamentale et industrielle au niveau secondaire et classe préparatoire. Quant au niveau des mémoires, il est souhaitable qu'il se situe au niveau de la propédeutique. Les articles doivent être faciles à lire et à comprendre, quitte à adopter une technique en deux étapes ou avoir recours à des encarts. Ils ne doivent pas refléter une érudition démesurée. Les textes seront aérés, avec figures et/ou tableaux, photographies illustrant le propos de l'auteur. Ils comporteront pour ceux qui veulent poursuivre l'étude, une bibliographie critique, d'accès raisonnablement aisé, précisant en quelques mots l'intérêt de chaque référence.

Une bonne politique d'édition nécessiterait que chacun d'eux soit réécrit, mais il est peu probable qu'il soit matériellement possible à la Société Chimique de France d'y adhérer. Cependant, un comité de lecture sera mis en place afin d'une part, de sélectionner les articles et, éventuellement de les améliorer directement avec les auteurs.

Enfin, il est apparu souhaitable que le travail des auteurs soit facilité : une rétribution de l'ordre de 200 F par page imprimée est proposée. Les manuscrits doivent être envoyés au secrétaire de la Division de l'enseignement.

R. Guillaumont.

Section de l'Ouest

La Section de l'Ouest organise, à Nantes, les 24 et 25 juin 1976, un symposium sur le sujet suivant : *Intervention des paires d'ions dans la réactivité des sels en chimie moléculaire*. Trois conférences seront prononcées par MM. R. J. Abraham (Liverpool), G. Bram (Orsay), H. G. Viehe (Louvain).

Les personnes désirant présenter une communication spécialisée dans ce domaine sont priées de se mettre en rapport avec les organisateurs. Les titres et résumés des communications (environ 1 page dactylographiée) devront parvenir à Nantes avant le 1^{er} avril 1976. Responsables : M. L. Filleux, G. J. Martin, L.C.O.P., 38, boulevard Michelet, B.P. 1044, 44037 Nantes Cedex. Tél. 74.50.70.

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Lyon

Séance du lundi 14 octobre 1974

Présidence : M. J. Goré

Au cours de cette réunion, M. J. L. Derocque (Université de Sartrilandes) a présenté la conférence suivante : *Étude en spectrométrie de masse : mise en évidence d'intermédiaires communs dans la fragmentation de produits isomères*.

48

Séance du vendredi 18 octobre 1974

Présidence : M. J. Gauthier, *Président*.

Au cours de cette réunion organisée par M. Tousset (Division de chimie analytique, section de radiochimie analytique), les conférences suivantes ont été présentées :

Application de la spectroscopie Mossbauer à l'analyse chimique, par J. P. Adloff (*Laboratoire de chimie nucléaire, Strasbourg*).

Dosage du bore dans le graphite par activation aux deutons, par J. Gosset et Ch. Engelmann (*C.E.A./Saclay*).

Analyse par activation au moyen de protons de 10 MeV et spectrométrie γ directe, par J. L. Debrun et J. N. Barrandon (*Service du cyclotron, C.N.R.S./Orléans*).

Séparation chimique du silicium en vue du dosage de cet élément par activation, par G. Revel (*C.E.C.M./Vitry*).

Dosage de l'antimoine dans l'aluminium avec ou sans séparation chimique, par B. Beyssier et M. Beurton (*Centre de Recherches Péchiney/Voreppe*).

Dosage du carbone et de l'azote dans les verres par activation aux photons γ , par Ch. Engelmann et J. Gosset (*C.E.A./Saclay*).

L'analyse par activation dans l'étude des supports anciens de l'écriture, par J. N. Barrandon et J. L. Debrun (*Service du cyclotron C.N.R.S./Orléans*).

Séance du mardi 29 octobre 1974

Présidence : M. R. Perrin

Au cours de cette réunion, M. M. Lahav (*Weizmann Institut of Science, Israël*) a présenté la conférence suivante : *Asymmetric synthesis via topochemical reactions in organic chiral crystals*.

Séance du mercredi 30 octobre 1974

Présidence : M. S. J. Teichner

Au cours de cette réunion, M. Burwell (*Université de Northwestern, U.S.A.*) a présenté la conférence suivante : *Modification de gels de silice comme adsorbants et catalyseurs*.

Séance du mercredi 30 octobre 1974

Présidence : M. J. Gore

Au cours de cette réunion, M. P. Crabbe (*Université de Grenoble, C.E.R.M.O.*) a présenté la conférence suivante : *Progrès récents dans la synthèse de nouvelles prostaglandines*.

Séance du mercredi 13 novembre 1974

Présidence : M. A. Laurent

Au cours de cette réunion, M. Skowronski (*Vice-Recteur de l'Université de Lodz, Pologne*) a présenté la conférence suivante : *Développement des sciences chimiques en Pologne*.

Séance du jeudi 28 novembre 1974

Présidence : M. A. Laurent

Au cours de cette réunion, M. J. L. Prière (*Université de Grenoble*) a présenté la conférence suivante : *Introduction asymétrique dirigée et réduction des cétones aziridiniques*.

Séance du lundi 9 décembre 1974

Présidence : M. J. Dreux

Au cours de cette réunion, M. J. Jacques (C.N.R.S.) a présenté la conférence suivante :
Nouveaux aspects de la chimie et de la physicochimie des cristaux liquides.

Séance du jeudi 16 janvier 1975

Présidence : M. G. Descotes

Au cours de cette réunion, M. Sinaÿ (université d'Orléans) a présenté la conférence suivante :
Chimie des acides sialiques ; synthèse totale de l'acide O-méthyl-4N-acétylneuraminique.

Séance du vendredi 17 janvier 1975

Présidence : M. A. Laurent

Au cours de cette réunion, M. Carrie (université de Rennes) a présenté la conférence suivante :
Coupure carbone-carbone et carbone-azote des aziridines. Possibilités synthétiques.

Séance du vendredi 7 février 1975

Présidence : M. A. Tranquard

Au cours de cette réunion, M. J. Oudar (Université de Paris VI) a présenté la conférence suivante :
Différents aspects de l'adsorption du soufre et de l'oxygène sur les métaux.

Séance du lundi 17 février 1975

Présidence : M. J. Gauthier, Président.

Au cours de cette réunion, M. J. Jaz (U.N.E.S.C.O.) a présenté la conférence suivante :
L'UNESCO et la coopération scientifique européenne.

Section d'Orléans

Séance du jeudi 20 mars 1975

Présidence : M. Ph. Albert, Président.

Au cours de cette réunion, la communication suivante a été présentée :
Les copolypeptides périodiques comme modèles d'enzymes,
par MM. J. G. Chaves et Y. Trudelle.

Les copolypeptides poly (Glu-Ser-Glu) (I), poly acide-L-glutamique greffé (II) avec de l'histidinat de méthyle et poly (Glu-Ser-Glu) (III) également greffé avec de l'histidinat de méthyle ont été préparés et examinés du point de vue de leur activité catalytique sur l'hydrolyse de l'acétate de *p*-nitrophényle. Les polypeptides (II) et (III) présentent une légère activité catalytique qui est de type enzymatique dans le cas du polymère (III). Ce résultat peut s'expliquer par une action coopérative entre la chaîne latérale de la sérine et le noyau imidazole de l'histidine.

(Centre de biophysique moléculaire, C.N.R.S., Avenue de la Recherche Scientifique, 45045 Orléans Cedex.)

M. le professeur J. L. Imbach (Directeur du laboratoire de chimie bio-organique de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc), a ensuite prononcé la conférence suivante :
Nucléosides : Synthèse, détermination de structure et activités biologiques.

Un aperçu des propriétés biologiques des composés de type nucléosidique a été présenté puis la notion du groupement sucre comme vecteur thérapeutique a été abordée ; comme illustration, des composés utilisés en chimiothérapie du cancer ont été discutés.

A partir de réactions choisies et en se basant sur le ribofuranose, les diverses méthodes de synthèse des nucléosides correspondants ont été discutées. Puis les méthodes de détermination de structure ont été abordées, en particulier le nouveau critère de détermination de l'anomérisation des ribofuranocléosides par R.M.N. a été exposé.

L'Actualité Chimique - Février 1976

Séance du jeudi 24 avril 1975

Présidence : M. Ph. Albert, Président.

Au cours de cette réunion, M. le professeur P. Buri (Ecole de Pharmacie de l'Université de Genève) a prononcé la conférence suivante :

Importance de la biodisponibilité des médicaments et intérêt des formes galéniques solides à libération contrôlée.

1^{re} partie.

Biodisponibilité : définition et signification.
Exemples de différences de biodisponibilité pour un principe actif donné.
Notion de standard permettant une comparaison et une détermination de la biodisponibilité exprimée en %.

Facteurs susceptibles de modifier la biodisponibilité (sels, polymorphisme, granulométrie, nature des adjuvants, facteurs technologiques et physiologiques, etc.).

Détermination de la disponibilité *in vitro* et de la biodisponibilité.

2^e partie.

Rappel de terminologie des formes galéniques à libération contrôlée.
Avantages et inconvénients, limites.

Procédés technologiques et processus de libération correspondant (enrobages, matrices diverses, etc.).

Aspect pharmacocinétique.

M. P. Michaud (du Centre de chimie de la combustion et des hautes températures, C.N.R.S., Orléans) a ensuite présenté la mise au point suivante :

Mécanismes de formation du carbone-suie dans les flammes d'hydrocarbures.

Le problème de la formation du carbone-suie dans les flammes est d'une importance pratique considérable. Depuis 1950, de nombreuses recherches ont été entreprises pour arriver à une meilleure compréhension de ce phénomène. Cependant l'unanimité est loin d'être faite et deux principaux mécanismes sont proposés. Le premier ne met en jeu que des espèces moléculaires et radicalaires et le second les ions de la flamme. Ces deux mécanismes sont discutés en fonction des résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs. L'effet d'additifs métalliques, principalement alcalins et alcalino-terreux, favorise le mécanisme ionique de formation des particules de carbone.

Enfin, la communication suivante a été présentée :

Une synthèse commode de la N-acétyllactosamine,

par MM. J. C. Jacquinet et P. Sinaÿ.

Une synthèse commode et à haut rendement de la N-acétyllactosamine a été réalisée par condensation du benzyl-2-acétamido-3,6-di-O-benzyl-2-désoxy- α -D-glucopyranoside avec le 3,4,6-tri-O-acétyl- α -D-galactopyranose 1,2-(*tert*-butyl orthoacétate). Le dérivé cristallin obtenu (p.f. 110-111°, R = 75 %) est transformé en N-acétyllactosamine par O-désacétylation et hydrogénation catalytique.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans-Cedex.)

Séance du jeudi 12 juin 1975

Présidence : M. Ph. Albert, Président.

Au cours de cette réunion, M. P. Lauginie (du Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaites C.N.R.S., Orléans) a présenté la mise au point suivante :

Résonance paramagnétique électronique des très petites particules métalliques.

M. le professeur Geoffrey Bond (Chef du Département de chimie de Brunel University, G.B.) a prononcé la conférence intitulée :

Small metal particles and catalysis by metals.

(Un résumé de cette conférence est disponible au secrétariat de section, Labo de biochimie structurale, U.E.R. Sciences, 45045 Orléans-Cedex).

Séance du lundi 17 novembre 1975

Présidence : M. P. Sinaÿ, Vice-président.

Au cours de cette réunion, MM. M. Lafosse, G. Keravis et M.-H. Durand ont présenté la communication suivante :

Analyse par chromatographie liquide haute performance de 17-céto stéroïdes sous forme libre, ester sulfate et glucuronide.

La chromatographie liquide haute performance connaît depuis ces dernières années un développement considérable dans le domaine

biologique. Le principal intérêt est de pouvoir analyser de grosses molécules ioniques ou non, à température ambiante et sans leur faire subir de transformation.

Nous montrons que cette technique a permis de réaliser au laboratoire la séparation de quatre 17-céto stéroïdes hormonaux de structure voisine et de leur forme conjuguée glucuronide et sulfate. Cette séparation n'est possible en Chromatographie en Phase Gazeuse qu'en ayant recours à des colonnes capillaires de haute efficacité, après transformation des composés.

M. le professeur C. Ponnampereuma (*Directeur du laboratoire de l'Evolution Chimique à l'Université de Maryland (U.S.A.)*) a ensuite prononcé la conférence suivante :

Clay minerals and prebiotic synthesis.

To investigate the role of clay in prebiotic synthesis, several experiments have been conducted in our laboratory. In working with primitive atmospheres using electrical discharges as an energy source in the presence of clay, there was a qualitative difference in the type of amino acids produced. In a related experiment when formaldehyde was refluxed over kaolinite or illite, a number of biologically important sugars were found. In studies related to the genesis of isoprenoids, we observed that isoprene exposed to gamma rays gave rise to cyclic polymers. When the reaction was accomplished on the surface of vermiculite, acyclic polymers of isoprenoid structure resulted. In adsorption studies with montmorillonite, no preferential adsorption of proteinaceous amino acids over non-proteinaceous was observed. The selective adsorption on clay was probably not responsible for the exclusion of other amino acids from proteins present in contemporary biota.

Séance du jeudi 4 décembre 1975

Présidence : M. P. H. Albert, *Président*.

Au cours de cette réunion, M. Claude Hélène (*Directeur du Centre de biophysique moléculaire (C.N.R.S. Orléans)*) a prononcé la conférence suivante :

La spécificité des interactions entre les protéines et les acides nucléiques.

1. Spécificités d'interactions des enzymes avec leurs substrats.
2. Spécificité de reconnaissance entre les protéines et les acides nucléiques, deux types de macromolécules fondamentales dans le fonctionnement des cellules.
3. Aspects thermodynamiques et cinétiques de ces interactions.
4. Approche physico-chimique de l'étude de l'origine des spécificités de reconnaissance.
5. Exemples de recherches actuellement en cours au C.B.M. dans le domaine des interactions entre protéines et acides nucléiques. La Section a ensuite tenu sa séance administrative annuelle et a procédé à l'élection du Bureau 1976.

Section de Reims

Réunion du jeudi 19 décembre 1974

Présidence : M. J. P. Pète

Au cours de cette séance, les communications suivantes ont été présentées :

Réarrangements de macrocycles tétrapyrroliques-homoporphyriques *
par H. J. Callot.

L'alkylation d'un des atomes d'azote du noyau porphyrine conduit à une série de macrocycles déformés. Les complexes de zinc correspondants présentent, à haute température, une réaction de migration de chaîne tandis qu'en présence de sels de nickel ces porphyrines N-substituées se transforment en homoporphyriques où l'un des ponts (entre deux pyrroles) comporte deux atomes de carbone. Nous décrivons et discuterons les réarrangements thermiques, inversions de cycle et réactions particulières présentés par cette nouvelle classe de macrocycles tétrapyrroliques.

(*Institut de Chimie de Strasbourg.*)

* Publications préliminaires of *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 3155 et 3159 par exemple.

Analyse conformationnelle dans la série des méthoxy-2 et 3-p-menthanes. Déterminations théoriques et expérimentales du pouvoir rotatoire,
par D. Voisin et B. Gastambide.

On indique comment on peut calculer l'enthalpie libre des divers conformères des méthoxy-menthanes. La position de l'équilibre

conformationnel déduite de ces calculs est vérifiée à l'aide de mesures de surfaces de pics sur des spectres R.M.N. Les pouvoirs rotatoires de ces divers conformères sont calculés selon les techniques de Brewster et Lemieux et comparés aux valeurs expérimentales.

(*Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences de Reims.*)

Photochimie d'α-énamino cétones,

par J. C. Arnould et J. P. Pète.

La photochimie des cétones linéaires α-amino, α,β-insaturées a été envisagée sur deux séries.

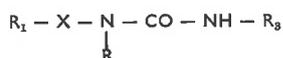
L'α-pipéridino oxyde de mésityle subit une réaction de déconjugaison photochimique; par contre les α-amino chalcones conduisent à une réaction de cyclisation oxydante qui peut être utilisée en synthèse organique.

(*Laboratoire de photochimie, Faculté des Sciences de Reims.*)

Nouveau procédé de préparation des urées, acylurées et sulfonylurées substituées,

par J. Anatol et J. Berecoechea.

Par extension de la réaction de Ritter aux cyanamides ou à ces mêmes cyanamides acylés ou sulfonylés, les auteurs accèdent très simplement aux urées, acylurées ou sulfonylurées diversement substituées, ayant pour formule :



dans laquelle $R_1 - X$ représente un atome d'hydrogène, des radicaux acylés $R_1 - CO -$, de radicaux sulfonylés $R_1 - SO_2$, R_2 un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ou aryle, substitué ou non, et R_3 , pour le moment, un atome d'hydrogène ou un groupe tertibutyle. Une étude bibliographique a permis de constater que ces acyl ou sulfonylurées substituées en 1 et 3 étaient à peine mentionnées, sans doute pour les difficultés que présentait une acylation sélective des urées surtout disubstituées.

L'hydratation de quelques de ces cyanamides acylés ou sulfonylés conduit à des acyl sulfonylurées substituées en 1 qui n'étaient pas encore décrites dans la littérature.

(*Laboratoire de synthèse organique, Faculté des Sciences de Reims.*)

Photoréduction d'esters dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT),
par H. Deshayes, J. P. Pète, C. Portella et D. Scholler.

Les solutions d'acétate d'alkyle dans un mélange HMPT — H_2O (95-5) irradiées à 2 537 Å conduisent, avec de très bons rendements, aux alcanes correspondants.

La lumière est absorbée essentiellement par le HMPT. On peut envisager ensuite plusieurs processus pour rendre compte de la réaction observée. Ils seront discutés sur la base des premiers résultats obtenus et des données de la littérature. L'étude du mécanisme est en cours.
(*Laboratoire de photochimie, Faculté des Sciences de Reims.*)

Sur les réarrangements de chloroindolénines dérivées d'oxo-4 indolo[2.30]quinolizidines,

par J.-Y. Laronze, J. Laronze-Fontaine, J. Levy et J. Le Men.

Si les réarrangements de chloroindolénines dérivées d'indolo[2.3a]quinolizidines sont bien connus, les réarrangements de leurs analogues non basiques, dans lesquels C(4) est engagé dans un groupement lactame, ne semblaient pas avoir été étudiés. Une réaction nouvelle de fragmentation, conduisant à des esters à squelette dihydro β-carboline, est décrite.

(*Laboratoire de transformations chimiques et synthèse de substances naturelles, Faculté de Pharmacie, Reims.*)

Section de Rouen

Séance du jeudi 27 février 1975

Présidence : M. G. Perez, *Président*

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

Structure cristalline de l'antimonite de magnésium $MgSb_2O_4$,
par Mme C. Giroux-Maraine et G. Perez.

L'antimonite de magnésium $MgSb_2O_4$ a été isolé sous forme de monocristaux à partir d'un flux constitué de l'eutectique $MgCl_2$, KCl (67,5 % moles KCl) et porté à 450 °C. La maille est quadratique de paramètres

$a = 8,48 \text{ \AA}$, $c = 5,928 \text{ \AA}$; les groupes spatiaux sont : D_{4h}^{18} , $P4_2/mbc$; ou C_{4v}^8 , $P4_2bc$. Une première étude de la structure a pu être effectuée à partir des mesures des intensités de 100 taches obtenues sur les clichés de Weissenberg.

La structure est constituée de chaînes d'octaèdres déformés MgO_6 reliés par une arête; la cohésion de ces chaînes est assurée par des groupements SbO_3 .

Des corrélations structurales sont proposées notamment avec d'autres composés contenant de l'antimoine III.

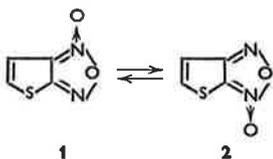
(Laboratoire de chimie minérale structurale, Faculté des Sciences et Techniques de Rouen, 6, boulevard de Broglie, 76130 Mont-Saint-Aignan).

Diazotation d'amino-3 thiophènes. Accès aux thiéno[2,3-c]furazannes N-oxydes,

par MM. C. Paulmier et G. Ah-Kow.

Nous avons précédemment décrit la synthèse d'amino-3 acétyl-2, formyl-2 et nitro-2 thiophènes et sélénophènes. Nous montrons, en série thiophénique, que ces amines soumises à la diazotation puis à l'action de l'azoture de sodium fournissent les azides de façon convenable. La pyrolyse de l'azido-3 nitro-2 thiophène a été étudiée dans différents solvants (acide acétique, benzène, toluène).

Elle fournit le thiéno[3,2-c]furazanne N-oxyde 1. L'attribution des signaux des protons en R.M.N. a été réalisée à l'aide des constantes de couplage $J_{C_{42}-H}$ et l'examen du spectre à basse température (acétone — $80 \text{ }^\circ\text{C}$) montre l'apparition du furazanne N-oxyde 2.

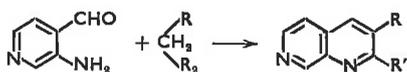


Une étude parallèle de A. J. Boulton et D. Middleton (*J. Org. Chem.*, 1974, 39, 2956) aboutit à des conclusions voisines. Ce travail est poursuivi au laboratoire notamment par la pyrolyse des autres azides. (Laboratoire chimie hétérocycles, Faculté des Sciences et Techniques, 76130 Mont-Saint-Aignan).

Synthèses de naphthyridines-1,7.

par MM. F. Guignant, A. Decormeille et G. Queguiner.

Les naphthyridines-1,7 sont synthétisées difficilement en utilisant la méthode de Skraup. Nous avons préparé récemment l'amino-3 isonicotinaldéhyde. Selon la réaction de Friedlander, l'action de composés à méthylène activé sur cet amino formyl pyridine conduit très aisément à des naphthyridines-1,7.



(Laboratoire de chimie organique, I.N.S.C.I.R., B.P. 8, 76130 Mont-Saint-Aignan).

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Assef Georges (MM. Dou et Kister).
Bocchio Édouard (MM. Horeau et Guillaumont).

Enrique Navarro José E., docteur ès sciences (MM. Bellet et Guiraud).
Mme Enrique Navarro Monzo Maria (MM. Bellet et Guiraud).
MM. Favero Jean, attaché recherches C.N.R.S. (MM. Winternitz et Pavia).

Field Peter, ingénieur (MM. Combroux et Schirmann).
Mmes Giraud-Horvilleur Françoise, ingénieur E.N.S.C.P. (MM. Rumpf et Blouri).

Gomez Marlyse (MM. Desré et Bonnier).
Mlle Hodac Françoise, ingénieur (MM. Bondiou et Gueremy).
MM. Jehl Christian, docteur 3^e cycle (MM. Mauret et Fayet).

Lavergne Jean-Pierre, assistant U.S.T.L. (MM. Viallefont et Daunis).
Legrand Jean-Jacques (MM. Gueremy et Renault).

de Leizaola José K. (MM. Horeau et Guillaumont).
Marchand Daniel (MM. Horeau et Guillaumont).

Michaud Pierre, chercheur C.N.R.S. (MM. Mellottée et Barassin).
Morand Jean-Jacques (MM. Horeau et Guillaumont).

Mlle Narbonne Claudine, assistante (M. et Mme Jacquesy).
MM. Nohl André (MM. Horeau et Guillaumont).

Pailous Pierre, maître assistant (MM. Lamaty et Mison).
Pochet Pierre, licencié (MM. Horeau et Guillaumont).

**Détermination
de masse volumique
sur échantillons
monocristallins
de 150 microgrammes
environ.**



Prendre contact avec le Laboratoire de chimie
minérale de la Faculté de Pharmacie, rue
J.-B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry. Tél. :
660-45-18, poste 453.

Demandes et offres diverses

Cède gratuitement collection du Bulletin Soc. Chim. France, non reliée, de 1952 à 1972 environ. Écrire à Mlle Efimovsky, 11, rue de Chartres, 92200 Neuilly.

Maître-assistant de chimie (I.U.T. du Mans) souhaiterait échange de poste, année 1976-1977 avec chargé de recherches C.N.R.S. Enseignement : chimie organique ou analytique, ou technologie, 2 jours maximum. Écrire de toute urgence à : A. Racois, I.U.T., B.P. 535, 72017 Le Mans Cedex.

Maître-assistant, Chimie Université Paris VI, souhaiterait permuter avec maître-assistant de la région Avignon, Nîmes, Montpellier. Écrire Mme Perrier Anne, Laboratoire de spectrochimie moléculaire, Professeur P. Dizabo, Université Paris VI, 4, place Jussieu, 75005 Paris.

Ingénieur en chimie et détonique explosifs d'amorçage et en analyse de sécurité de systèmes pour les problèmes pyrotechniques, cherche scientifique pratiquant l'analyse thermodynamique en économie totalement étatique sans extraction de profits, ni bénéfices, ni pertes. Écrire à M. G. Angerand, 76, rue Lecourbe, 75015 Paris.

A vendre :

Bibliothèque scientifique de Georges Jaubert (ancien Directeur de la Revue Générale de Chimie pure et appliquée). Bibliothèque d'environ 1 000 volumes, 300 plaquettes et tirages à part et un lot de Revues et Bulletins. Les livres de cette bibliothèque, publiés pour la plupart entre 1850 et 1920, concernent principalement la chimie organique, la chimie médicale, l'électrochimie, la fabrication du froid, les turbines, les teintures, etc.

Parmi les revues réunies par année figurent : le Journal of the Chemical Society, l'American Chemical Journal, le Bulletin technologique de l'École des Arts et Métiers, le Farber Zeitung, etc. Écrire à Francis Roux-Devillas, 12, rue Bonaparte, 75006 Paris.

Dame, doctorat 3^e cycle (polymères) et doctorat d'état (chimie physique), cherche poste dans laboratoire de recherche ou service de documentation, établissement public ou privé, région Nîmes, Montpellier, Avignon, cause départ raisons familiales. Écrire Soc. Chim. n° 227.

J.H. 29 ans, docteur ès sciences (chimie organique des molécules marquées au ³H et au ¹⁴C, connaissances en pharmacocinétique), cherche emploi en recherche ou analyse. Écrire Soc. Chim. n° 228.

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 1976 DES MEMBRES DE LA S.C.F.

PERSONNES PHYSIQUES (*)

- Cotisation individuelle (**) F 120
- Souscription à l'Actualité Chimique F 25
- 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 moléculaire) 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 85) 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 ou virement postal, pour le compte 280-28 PARIS).



**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE
POUR LES MEMBRES
DE LA S.C.F.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 10 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.

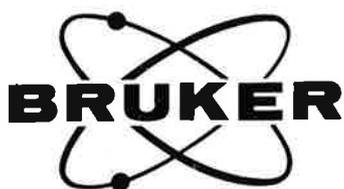
Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 10 F.

**Partie réservée à la Société Chimique de France
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse _____
Nouvelle référence _____





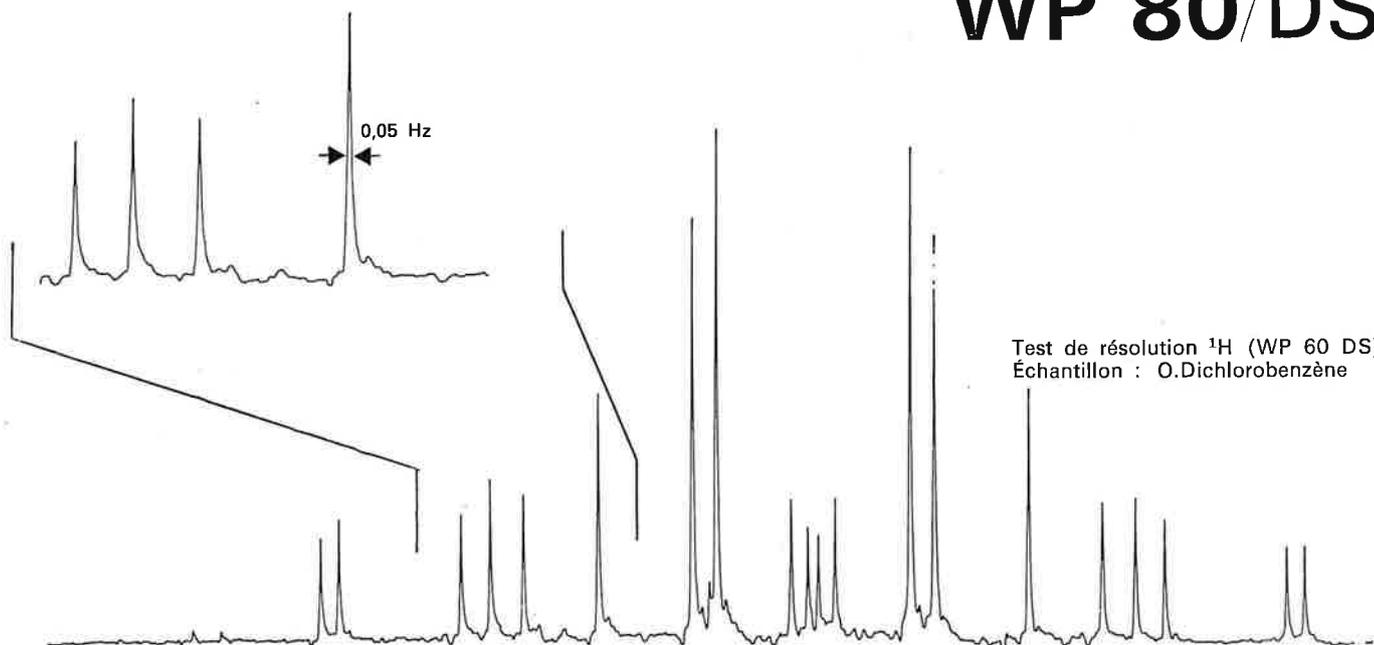


R. M. N. FOURIER

avec les nouveaux

WP 60/DS

WP 80/DS



Spectromètres RMN multinoyaux avec calculateur et logiciel intégré pour le pilotage complet de toutes vos expériences :

- mesure automatique des temps de relaxation (3 méthodes),
- découplages homonucléaire et hétéronucléaire programmables (10 fréquences),
- programmation de 4 paramètres au choix (10 valeurs chacun) pour la mise en œuvre de séquences automatiques,
- etc...

Fréquence de résonance du proton à 60 MHz pour le WP 60 DS et 80 MHz pour le WP 80 DS.

Extensions :

- Système de cassettes, disque,
- Température variable,
- Diamètre tubes échantillon de 2 à 15 mm (WP 60 DS) ou 2 à 10 mm (WP 80 DS).

Venez le tester dans le laboratoire d'applications de notre usine à Wissembourg.



Veillez m'adresser une documentation sur :

- votre nouveau spectromètre RMN WP 60 FT, WP 80 FT,
- vos spectromètres RMN : 90 - 180 - 270 - 360 MHz,
- vos spectromètres RPE : ER 10 - ER 200 - ER 420 ENDOR,
- vos spectromètres IR avec FT,
- vos polarographes à impulsions, vos potentiostats,
- vos systèmes de mesures de susceptibilités magnétiques.

Nom : _____

Fonction : _____

Laboratoire : _____

Adresse : _____

Téléphone : _____

BRUKER SPECTROSPIN S.A.

B.P. 56 - 67160 WISSEMBOURG - Tél (88) 94-05-10