l'actualité chimique

publiée par

la **SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE**

et

la **SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

Février 1978

une nouvelle façon de peser

BALANCES ELECTRONIQUES SAUTER

R 300	Portée 320 g	décimale : 0,01 g
R 3000	Portée 3200 g	décimale : 0,1 g

Esthétique et construction encore mieux étudiées

- Rapidité de mesure
- Facilité de lecture
- Tarage automatique
- Encombrement réduit

Applications :

- Pesage - dosage
- Contrôle par rapport à l'étalon (valeur + ou −)
- Comptage de petites pièces*
- Impression et traitement des résultats au moyen d'appareils périphériques*

* (Sur les modèles équipés de la sortie codée BCD)

WILD + LEITZ FRANCE

DÉPARTEMENT BALANCES SAUTER
86, av du 18-Juin-1940 - BP 326 - 92506 Rueil-Malmaison Cedex
Tél. : 977.92.13 +

MSI 20

l'actualité chimique

Directeur de la publication
Alain Horeau
Président de la S.C.F.

Comité de Rédaction
Robert Guillaumont
Secrétaire général de la S.C.F.
Robert Guillet
Délégué général de la S.C.I.
Jean-Pierre Billon (S.C.F.)
Société Rhône-Poulenc
Jacques Burgaud (S.C.I.)
Union des Industries Chimiques
Robert Collongues (S.C.F.)
E.N.S.C. Paris
Francis Fauvarque (S.C.I.)
Société Ugine-Kuhlmann
Jean-Paul Guetté (S.C.F.)
C.N.A.M. Paris
Paul Hagenmuller (S.C.F.)
Université de Bordeaux I
Henri Kagan (S.C.F.)
Université Paris-Sud
André Kepes (S.C.I.)
CdF Chimie
Philippe Pichat (S.C.I.)
CdF Chimie
François Pierrot (S.C.I.)
Société Rhône-Poulenc
Jean Ville (S.C.I.)
Société Nationale Elf-Aquitaine
Roger Viovy (S.C.F.)
E.N.S. St-Cloud.

Rédacteurs en chef
Lucien Ducret (S.C.F.)
Thérèse Chaudron (S.C.I.)

Rédaction
Secrétaire : Mme de Stœcklin
250, rue Saint-Jacques
75005 Paris
Tél. : 033.20.78 et 325.20.78

Publicité
Chef de publicité : G. Perreau
250, rue Saint-Jacques
75005 Paris
Tél. : 033.20.78 et 325.20.78

Abonnements 1978
(10 numéros)
Membres de la S.C.F. et de la S.C.I.
Les Membres des deux Sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 100 F à cette revue.
Non-membres
France, Europe,
Afrique du Nord : 150 F
Autres pays (envoi par avion) : 220 F
Chèques au nom de la S.C.F.
C.C.P. Paris 280-28

Changement d'adresse
Joindre la somme de 10 F.

Prix du numéro 15 F
En vente uniquement aux Sièges de la S.C.F. et de la S.C.I.

publiée
par la **SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE**
et la **SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE**
avec la participation
de la **SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE**

Sommaire

Février 1978 n° 2

7	**Faisons le point**	*La magnétochimie : I. Les théories* par J.-C. Bernier et P. Poix
22	**Méthodes et techniques**	*La chromatographie en phase liquide moderne et ses applications* par R. Rosset et M. Caude
35	**Théorie**	*Électrostatique et hydrodynamique* par N.-J. Felici
40	**Industrie**	*La gélatine : ses origines, sa fabrication, ses utilisations (1re partie)* par A. Flausch
46	**Enseignement**	*Pour une nouvelle mutation de l'enseignement universitaire de la chimie* par M. Gomel Convergence chimie 1978 (2e annonce)
56	**Bibliographie**	
60	**Appareils**	
64	**Communiqués**	
72	**Informations scientifiques et techniques**	*A travers la barrière vivante* par D.E. Fenton La station d'épuration d'effluents industriels de Saint-Fons
81	**La page du C.N.R.S.**	
83	**Société de Chimie Physique**	Réunions
85	**Société Chimique de France**	Réunions Communiqués Plis cachetés Nouveaux Membres Nécrologie
91	**Société de Chimie Industrielle**	Réunions : Congrès international sur la contribution des calculateurs électroniques au développement du génie chimique et de la chimie industrielle, 7-10 mars, à Paris Fédération Européenne du Génie Chimique Fédération Européenne de la Corrosion
99	**Demandes et offres diverses**	
102	**Table des annonceurs**	
103	**Bulletin d'abonnement**	

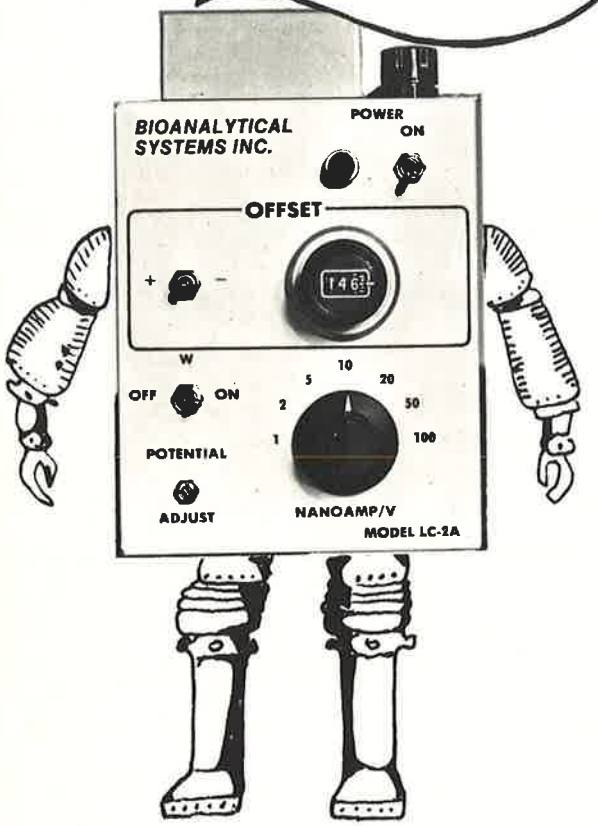
Publication analysée par Chemical Abstracts Service.

DETECTEUR ELECTROCHIMIQUE

POUR HPLC

Je poursuis mon Bonhomme de Chemin

ÉQUIPÉ D'UNE
NOUVELLE ELECTRODE
EN CARBONE VITREUX



IMITABLE ? c'est possible
EGALABLE ? difficile :

Des centaines d'appareils vendus
Des dizaines de références bibliographiques
Une sensibilité maximale de 1 pmole

5850 F HT : contrôleur LC 2A + cellule de détection " couche mince " (cellule de Kissinger)

INSTRULAB

Siège Social : 13, rue d'Artagnan
13014 MARSEILLE
Tél : (91) 50.84.96

Responsable du Bureau de Paris :
Colette GAURON - Tél : 010.68.81

La magnétochimie : I. Les théories

par J. C. Bernier* et P. Poix**
(Département Science des matériaux, E.R.A. 679 du C N.R.S., B.P. 296/R8, E.N.S.C.S., 1, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg.)

J.-C. Bernier

P. Poix

La connaissance des propriétés magnétiques des alliages métalliques, des oxydes, des complexes de métaux de transitions s'est souvent révélée extrêmement utile pour la compréhension d'une structure, d'une qualité de matériau, d'un mécanisme de liaison. C'est pourquoi, après les Physiciens, les Chimistes ont ajouté à leur panoplie expérimentale les investigations magnétiques.

Notre but, au cours de trois articles qui se suivront, et qui auront pour thèmes :
I. Les théories
II. L'appareillage
III. Les applications
est de donner aux non-spécialistes une idée des bases théoriques et expérimentales familières aux magnétochimistes. Nous ne pourrons être exhaustif et citer toutes les théories, les nombreux appareils et les innombrables applications, tant sur le plan industriel que fondamental. Nous nous excusons d'avance des inévitables lacunes.

Si nous pouvons cependant rafraîchir les mémoires, éveiller des curiosités, ébaucher des solutions à quelques problèmes, notre but sera atteint.

I. Le magnétisme non coopératif

Le magnétisme non coopératif ne fait pas appel aux interactions d'échange, les molécules qui relèvent de ce modèle n'ont pas d'aimantation spontanée, et ne présentent donc pas d'ordre magnétique à longue distance,
- soit parce que les atomes porteurs de moments sont trop dilués (paramagnétiques)
- soit parce que la configuration électronique des atomes n'entraîne aucun moment (diamagnétiques).

I-1. Le diamagnétisme

a) Théorie de Langevin

Le courant équivalent à un électron de charge e animé d'une vitesse angulaire ω sur une orbite électronique s'écrit :

$i = \frac{e\omega}{2\pi C}$ si l'expression est donnée en uemcgs.

* *Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg.*
** *Maître de recherche au C.N.R.S.*

Du point de vue magnétique, cette orbite est équivalente à une boucle de courant de moment :

$$\mu = Si = \frac{e\omega}{2\pi C} \cdot \pi r^2 = \frac{e\omega r^2}{2C}$$

qui peut encore s'écrire avec $\langle \omega r^2 \rangle$ pour une orbite non circulaire (Fig. 1).

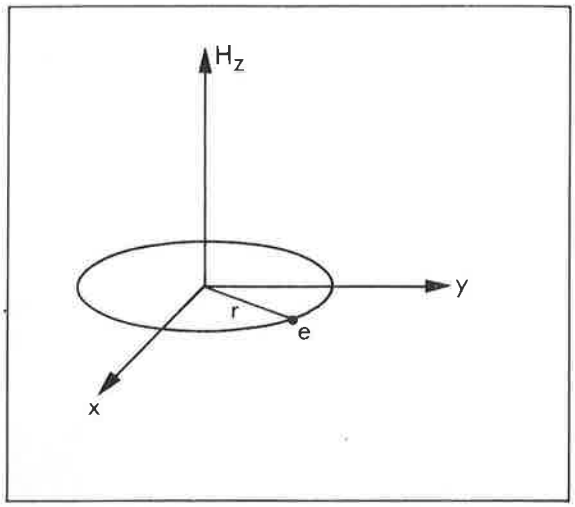


Figure 1. Orbite électronique soumise à un champ H.

Si un champ magnétique de composante Hz perpendiculaire au plan de l'orbite électronique est appliqué, il se crée une force électromotrice d'induction dite force de Laplace qui entraîne une variation de la vitesse angulaire de l'électron

$$\Delta\omega = -\frac{eHz}{2mc} \qquad (I)$$

bien connue sous le nom de précession de Larmor. Cette variation entraîne un changement du moment magnétique.

$$\Delta\mu = \frac{er^2}{2c}(\omega + \Delta\omega) - \frac{e\omega r^2}{2c}$$

soit $\Delta\mu = \frac{er^2\Delta\omega}{2c}$ en remplaçant $\Delta\omega$ par sa valeur, il vient :

$$\Delta\mu = -\frac{e^2r^2Hz}{4mc^2}$$

Si nous nous référons à l'orbite plane considérée

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$$

carré moyen de la distance de l'électron à l'axe du champ.
En exprimant le carré moyen de la distance des électrons au noyau O

$$\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$$

Pour une distribution de charge de symétrie sphérique

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$$

donc $\langle r^2 \rangle = \frac{2}{3}\langle \rho^2 \rangle$ pour Z électrons et pour N atomes, en divisant par H pour obtenir la susceptibilité, on obtient :

$$\chi = \frac{NZ\mu}{H} = -\frac{Ze^2N}{6mc^2}\langle \rho^2 \rangle = \chi_D$$

On voit donc :
1° Que la susceptibilité d'un composé diamagnétique est négative (ceci peut être associé à la tendance des charges électriques à écranter un champ magnétique, qu'exprime par exemple la loi de Lenz — courant induit par variation de flux qui tend à s'opposer à cette variation).
2° Qu'elle est indépendante de la température.
3. Que c'est une propriété intrinsèque de la matière, liée aux électrons (puisqu'aucune hypothèse n'a été faite au départ sur le moment de l'atome) et qui existera pour tous les composés y compris les paramagnétiques ou les ferromagnétiques, mais pour ces derniers, la valeur très élevée du moment rendra dans la plupart des cas négligeable cette contribution.

Pour fixer les idées, voyons en effet, l'ordre de grandeur de cette susceptibilité :

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} Z\langle \rho^2 \rangle$$

$N = 6.02.10^{23}$
$e = -4{,}8.10^{-10}$ coul ues
$m = 9{,}1.10^{-28}$
$c = 3.10^5$ km/s

$$\chi = -\frac{6.02.10^{23}.(4{,}8.10^{-10})^2}{6.9{,}1.10^{-28}.9{,}10^{20}} Z\langle \rho^2 \rangle$$

Avec $\langle \rho \rangle \simeq$ Å $= 10^{-8}$ cm, $\chi = -2{,}82.10^{-6}$ Z

Les susceptibilités diamagnétiques sont de l'ordre de 10^{-6} uemcgs.

b) Application de la théorie quantique

La théorie quantique conduit au même résultat en ce qui concerne le moment diamagnétique moyen dans la direction du champ appliqué.

$$\langle \mu \rangle_{dia} = -\frac{He^2}{6mc^2}\langle \Sigma \rho^2 \rangle$$

Pour N atomes, la susceptibilité :

$$\chi_D = -\frac{Ne^2}{6mc^2}\Sigma_i \langle \rho_i \rangle^2$$

La sommation étant faite sur les *i* électrons de l'atome, tous les calculs théoriques de susceptibilités diamagnétiques reviennent à une évaluation de la distribution électronique spatiale sur l'atome.
La méthode utilisée par Stoner pour l'hélium montre que l'on peut se limiter à la partie radiale de la fonction d'onde $\psi(r)$ pour trouver la distribution électronique spatiale. L'extension aux atomes plus lourds se fait de façon très classique en assimilant les orbites à des orbites hydrogénoïdes pour lesquelles la charge nucléaire est corrigée d'une constante d'écran *s*.
Slater utilise les parties radiales des fonctions de Stoner et Zener sous la forme :

$$\psi = \rho^{(n^*-1)} \exp -\left(\frac{Z-s}{n^*}\right)\rho$$

n^* étant le nombre quantique effectif et *s* la constante d'écran. On écrit que :

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty \psi^*\psi\rho^2\, d\tau}{\int_0^\infty \psi^*\psi\, d\tau}$$

et un calcul simple conduit à :

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{(2n^*+2)(2n^*+1)n^{*2}}{4(Z-S)^2}$$

d'où en passant aux susceptibilités et en tenant compte des constantes numériques

$$\chi_D = -0.81.10^{-6}\sum_{i=0}^{i}\frac{(n^*+1)(n^*+1/2)n^{*2}}{(Z-s)^2}$$

La somme étant faite sur les *i* électrons.
Slater et Angus ont proposé des valeurs semi-empiriques de n^* et de Z — S en fonction du remplissage des couches électroniques qui conduisent à de bonnes valeurs des susceptibilités diamagnétiques atomiques appelées parfois « corrections de diamagnétisme » (Tableau I) qui sont assez proches des valeurs empiriques déterminées par Pascal ou Selwood par exemple.

c) Diamagnétisme moléculaire

Les molécules sont composées d'atomes ou d'ions. Les susceptibilités diamagnétiques ioniques sont additives et on écrira en général pour une molécule AB

$$\chi_{AB} = \chi_A + \chi_B + \varphi$$

Tableau I

Corrections de diamagnétisme « théoriques » des principaux ions

Ion	$-\chi.10^6$	Ion	$-\chi.10^6$	Ion	$-\chi.10^6$
H	2	Fe^{2+}	19,5	Sb^{3+}	31
He	1,678	Fe^{3+}	15,6	Sb^{5}	20,2
Li^{+}	0,66	Fe^{4+}	12,3	Te^{2-}	20,6
Be^{2+}	0,35	Co^{2+}	18,4	Te^{4+}	26
B^{3+}	0,22	CO^{3+}	15,1	I^{-}	55,3
C^{4+}	0,15	Ni^{2+}	17,3	Cs^{+}	37,2
C	7,83	Ni^{3+}	14,5	Ba^{2+}	31,4
N	6,86	Cu^{+}	22	La^{3+}	27
N^{3-}	19,9	Cu^{2+}	16,3	La^{2+}	59,3
O	6,13	Zn^{2+}	15,5	Ce^{3+}	27,7
O^{2-}	11,29	Ga^{3+}	12,7	Ce^{2+}	60
F^{-}	7,24	Ge^{4+}	10,5	Pr^{3+}	27,3
Ne	5,08	As^{3-}	64,6	Nd^{3+}	27,2
Na^{+}	3,74	As^{3+}	17,2	Pm^{3+}	27
Mg^{2+}	2,89	As^{5}	9,9	Sm^{3+}	26,6
Al^{3+}	2,29	Se^{4+}	14,1	Eu^{3+}	26,4
Si^{4+}	1,87	Se^{2-}	14,1	Eu^{2+}	58,7
P^{5+}	1,54	Se^{2-}	47	Gd^{3+}	26
S	19,32	Br^{-}	36,7	Tb^{3+}	25,7
S^{2-}	32,6	Kr	29,4	Dy^{3+}	25,3
Cl^{-}	22,9	Rb^{+}	24,1	Ho^{3+}	24,9
Ar	17	Sr^{2+}	20,1	Er^{3+}	24,5
K^{+}	13,14	Y^{3+}	17,1	Tm^{3+}	24,1
Ca^{2+}	10,3	Zr^{2+}	47,4	Yb^{3+}	23,6
Sc^{3+}	8,5	Zr^{4+}	14,8	Lu^{3+}	23,2
Ti^{4+}	7,06	Nb^{4+}	21,6	Hf^{4+}	20,8
Ti^{3+}	13,4	Nb^{5+}	12,9	Ta^{5+}	18,7
Ti^{2+}	22,3	Mo^{4+}	25	Ta^{4+}	30,3
V^{2+}	22,53	Mo^{6+}	11,3	W^{6+}	17
V^{3+}	15,43	Tc^{4+}	28,3	W^{4+}	35
V^{4+}	10,09	Ru^{4+}	27	Re^{6+}	15,5
V^{5+}	6,03	Rh^{3+}	33	Ir^{4+}	43
Cr^{2+}	21,76	Rh^{4+}	27,1	Hy^{2+}	47,5
Cr^{3+}	16,02	Pd^{2+}	37,8	Hg^{+}	63,2
Cr^{4+}	11,5	Ag^{+}	42	Pb^{2+}	50,9
Cr^{6+}	5,16	Cd^{2+}	33,9	Pb^{4+}	33,8
Mn^{2+}	20,66	In^{3+}	28,1	Bi^{5+}	29,2
Mn^{3+}	15,95	Sn^{2+}	38,1	Bi^{3+}	42,0
Mn^{4+}	12,12	Sn^{4+}	23,7		

φ étant un incrément de structure plus ou moins important et déduit de tables semi-empiriques qui tient compte que la loi d'additivité n'est vraie qu'en première approximation.

I.2. Le paramagnétisme

a) Paramagnétisme des ions libres

● Rappel sur les niveaux énergétiques des ions libres

La théorie des perturbations permet d'atteindre les valeurs des niveaux des ions libres soumis à un champ magnétique. L'Hamiltonien total est la somme :

$$\mathcal{H} = \underset{\text{interactions coulombiennes}}{\mathcal{H}} + \underset{\text{couplage spin orbite}}{\mathcal{H}} + \underset{\text{champ H}}{\mathcal{H}}$$

La figure 2 donne pour une configuration d^2 la séparation et l'ordre des niveaux.

● Moments magnétiques

Pour une fonction orbitale, à l correspond m_l nombre magnétique compris entre $+ l$ et $- l$ et à s correspond $m_s = \pm 1/2$.
Dans un système multiélectronique, les moments vecteurs se couplent, les vecteurs résultant sont :

● le moment de spin S avec S nombre quantique de spin $S = \Sigma_i m_{si}$

● le moment orbital L avec L nombre quantique orbital $L = \Sigma_i m_{li}$

L et S se couplent pour donner J vecteur angulaire total et J prend toutes les valeurs comprises entre L + S et L — S pour former ce que

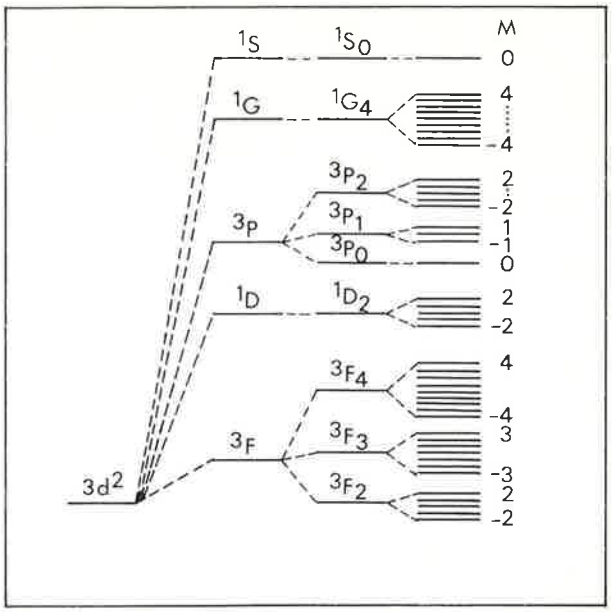


Figure 2. Séparation des niveaux d'une configuration d^2 sous l'influence des interactions coulombiennes du couplage spin orbite et d'un champ magnétique H.

l'on appelle un multiplet J. Chaque valeur particulière de J correspond à un composant du multiplet ou encore « état J ». La connaissance de ces états, particulièrement de l'état fondamental, est essentielle pour la détermination des propriétés magnétiques. Ce sera l'état $J = L + S$ ou $J = L - S$ suivant le signe de la constante de couplage spin orbite, c'est-à-dire selon une couche électronique plus ou moins qu'à moitié pleine.

Si nous reprenons l'exemple d'un ion de configuration $3d^2$ couche $3d$ $n = 3$, $1 = 2$, m_l peut varier entre $+ 2$ et $- 2$. La valeur maximum pour L est $+ 2 + 1 = 3$, la multiplicité maximum de spin

$S = + 1/2 + 1/2 = 1$.

Selon la règle de Hund, le terme le plus stable sera un état ^3F (la recherche des micro états donne les autres états excités).
Par couplage LS, on obtient la structure du multiplet : $S = 1$, $L = 3$. J peut prendre les valeurs $4(L + S)$, $3(L + S - 1)$, $2(L - S)$. On a donc le multiplet $^3F_2$, $^3F_3$, $^3F_4$. L'état fondamental est $^3F_2$ puisque la couche $3d$ est moins qu'à demi-pleine.

L'application d'un champ magnétique lève la dégénérescence des composants du multiplet correspondant à la quantification spatiale de J dans la direction du champ appliqué, le nombre quantique magnétique M_J pouvant prendre toutes les valeurs comprises entre $- J$ et $+ J$.

Il faut enfin signaler que les valeurs du rapport gyromagnétique différentes pour le moment magnétique orbital $\mu_S(1)$ et pour le moment magnétique de spin $\mu_S(2)$ font que le moment magnétique total n'est plus colinéaire de J et que l'on exprime le moment magnétique en fonction de J par $\mu = gJ\mu_B$, où g est le facteur de Lande dont l'expression est bien connue.

Ces niveaux ou états correspondent à des moments magnétiques différents et les propriétés magnétiques des atomes vont dépendre de la population thermique de ces niveaux qui, en fonction de leur position dans l'échelle des énergies et de la valeur de kT, vont être plus ou moins occupés, et vont donc contribuer de façon différente au moment magnétique. Un cas intéressant est celui où la largeur du multiplet J est grande par rapport à kT. Cela veut dire qu'une très faible proportion d'atomes ont une énergie suffisante pour altérer le couplage spin orbite correspondant à l'état fondamental, et que ce dernier est peuplé de façon significative, donc J sera le bon nombre quantique et les propriétés magnétiques de cet ion pourront être interprétées à partir de la valeur de J.

● Calcul de la susceptibilité. Cas du multiplet J large devant kT

Nous sommes en présence d'un état J, état fondamental, et les autres états excités sont très hauts. On peut donc considérer que presque tous les atomes sont dans cet état fondamental. Si un champ magnétique est appliqué, il lève la dégénérescence de cet état J et le sépare

en ses 2J + 1 composants. Chacun de ces composants étant distants de l'énergie $g\mu_B H$. A chaque sous-niveau est associé un moment magnétique, $\mu_i = gJ_i\mu_B$. Le calcul consiste à trouver le moment de l'ion en faisant la somme de ces moments associés pondérés par l'occupation des sous-niveaux.

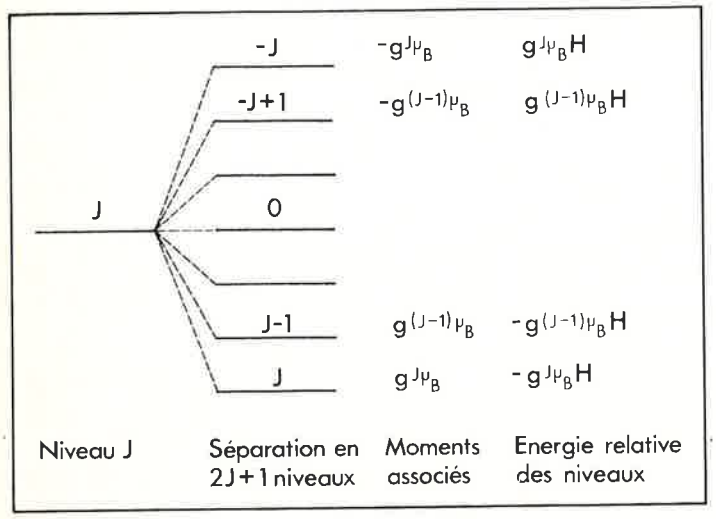


Figure 3. Séparation d'un niveau J sous l'influence de H.

La figure 3 donne l'éclatement du niveau J sous l'influence du champ appliqué H. Il existe pour ces sous-niveaux 2J + 1 valeurs comprises entre — J et + J. L'interaction entre les moments magnétiques et le champ H apporte une contribution en énergie de type général

$$\mathscr{U} = -\mu H.$$

La susceptibilité paramagnétique est l'aimantation par unité de volume, divisée par le champ H. Si nous avons N atomes par unité de volume, on écrira donc :

$$\chi = \frac{\Sigma N\bar{\mu}}{H}$$

où $\bar{\mu}$ est le moment magnétique associé à ces atomes.
Pour calculer cette somme de moments, nous allons adopter une répartition de Boltzmann dans les sous-niveaux J pour tenir compte de la position de ces niveaux dans l'échelle des énergies.
La population d'un niveau s'écrira de façon générale

$$\frac{N}{2J+1} e^{-\frac{\mu H}{kT}} \quad \text{ou} \quad \frac{N}{2J+1}(1 - \mu H/kt) \quad \text{si} \quad \mu H \ll kT$$

Pour le sous-niveau : — J : on a

$$\frac{N}{2J+1} e^{+\frac{gJ\mu_B H}{kT}} \simeq \frac{N}{2J+1}\left(1 + \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right)$$

Pour le sous-niveau : 0

$$\frac{N}{2J+1} e^{0} = \frac{N}{2J+1}$$

Pour le sous-niveau : + J

$$\frac{N}{2J+1} e^{-\frac{gJ\mu_B H}{kT}} \simeq \frac{N}{2J+1}\left(1 - \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right)$$

Il vient donc :

$$\Sigma\bar{\mu} = \frac{N}{2J+1}\left[-gJ\mu_B\left(1 - \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right) - g(J-1)\mu_B\left(1 - \frac{g(J-1)\mu_B H}{kT}\right) + 0 + \cdots + gJ\mu_B\left(1 + \frac{gJ\mu_B H}{kH}\right)\right]$$

$$\Sigma\bar{\mu} = \frac{N}{2J+1} \cdot \frac{g^2\mu_B^2 H}{kT}\left[J^2 + (J-1)^2 + \cdots + 0 + \cdots + (J-1)^2 + J^2\right]$$

ou encore

$$\Sigma\mu = \frac{2N \cdot g^2\mu_B^2 H}{(2J+1)kT}\left[J^2 + (J-1)^2 + \cdots + 0\right]$$

le terme entre crochets est égal à : $\frac{J(J+1)(2J+1)}{6}$

et

$$\Sigma\bar{\mu} = \frac{2Ng^2\mu_B^2 H}{(2J+1)kT} \cdot \frac{J(J+1)(2J+1)}{6} = \frac{Ng^2\mu_B^2 H}{3kT} J(J+1)$$

d'où en divisant par H pour passer aux susceptibilités

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} J(J+1) \qquad \text{(II)}$$

Si on cherche la susceptibilité atomique (χ_A) par atome gramme alors N est le nombre d'Avogadro. Ce résultat est important, car il montre :

- que si la séparation entre multiplets est grande (terres rares) le moment et la susceptibilité magnétique ne dépendent que du niveau fondamental,
- que la loi de Curie $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C}$ est respectée et la constante de Curie s'exprime par la formule $C = \frac{Ng^2\mu^2}{3k} J(J+1)$ appelée parfois équation de Hund.

- Largeur du multiplet étroite devant kT,

Les populations des divers multiplets peuvent varier suivant la température. Le couplage LS est petit comparé aux couplages respectifs de L et de S avec H. J n'est plus le bon nombre quantique.

$$\mu = \mu_B(L + 2S)$$
$$\bar{\mu}^2 = (4S^2 + L^2 + 4LS)\mu_B^2$$

LS est nul dans les champs forts et

$$\mu^2 = 4S(S+1) + L(L+1)$$

d'où

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT}\left[4S(S+1) + L(L+1)\right]$$

formule à laquelle on arrive de la même façon que précédemment en considérant tous les états S et tous les états L quantifiés séparément entre L et — L et S et — S.

- Largeur des multiplets comparable à kT

Plusieurs multiplets sont peuplés, mais il y a aussi un certain nombre de composants du multiplet fondamental qui sont aussi peuplés. Le résultat pour la susceptibilité est une moyenne entre ces divers composants pondérée suivant leur taux d'occupation. Le calcul montre qu'on aboutit à une loi de type

$$\chi = \frac{N}{3kT} \frac{\Sigma g^2\mu_B^2 J(J+1)(2J+1)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\Sigma(2J+1)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}$$

où E est l'énergie correspondant aux niveaux au-dessus du niveau fondamental.
Il faut retenir pour ce dernier cas :

- que la loi de Curie n'est pas suivie,
- que le moment magnétique est une fonction complexe de J et de T.

b) Application aux composés des terres rares (lanthanides)

Le magnétisme des ions de terres rares est une application exemplaire de la formule II. On sait en effet que les électrons responsables du paramagnétisme des ions lanthanidiques sont les électrons 4*f* qui sont abrités et protégés des perturbations extérieures dues aux ligands par les couches 6*s* externes et se comportent donc à quelques exceptions près comme les ions libres.

L'examen de la figure 4, qui donne schématiquement l'influence des diverses perturbations pour un ion $4f^6(Eu^{3+})$ montre l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu par ces divers facteurs. En première approximation, le champ cristallin n'est qu'une perturbation du couplage spin orbite et en général, les propriétés magnétiques des ions de

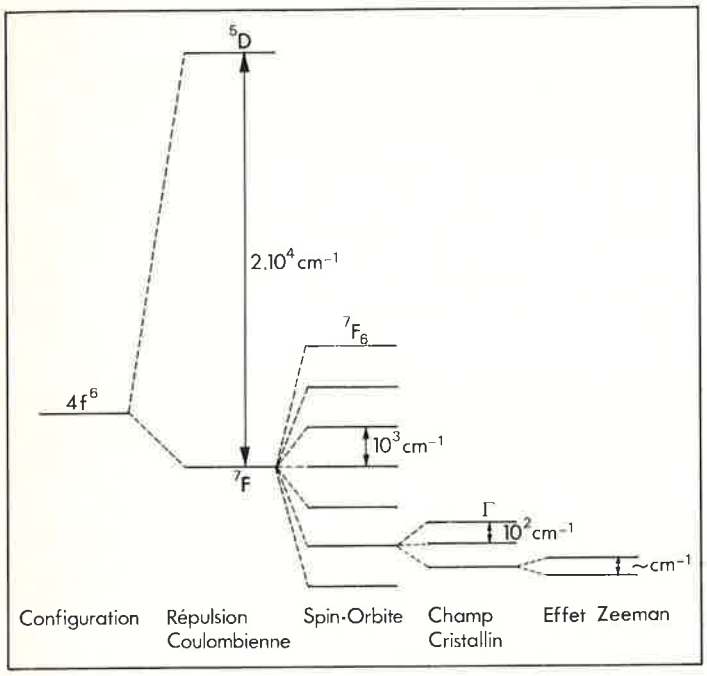


Figure 4. Représentation schématique des séparations pour une configuration $4f^6$.

terres rares ne vont dépendre que de la multiplicité de l'état fondamental. Ce fut un grand succès de la mécanique quantique (Hund, Van Vleck) de prévoir les moments magnétiques expérimentaux des terres rares.
Ces états fondamentaux peuvent être déterminés facilement par les règles de Hund (multiplicité maxima), et les valeurs des moments calculés très simplement par la formule II.

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \cdot g^2 J(J+1)$$

et $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$ en μ_B.

Traitons un exemple :
Pr^{3+} a comme configuration $4f^2$. Calculons sa cte de Curie et son moment effectif.
État fondamental :

$$L = \Sigma l_i = 3 + 2 = 5,\ S = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1$$

donc état $^3H_4$ $J = |L - S| = 4$
Valeur de g :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
$$= 1 + \frac{(4 \times 5) + (1 \times 2) - (5 \times 6)}{2 \times 4 \times 5}$$

$$g = 1 - \frac{8}{40} = \frac{4}{5},\quad \chi = \frac{C}{T},\quad \text{donc } C = \frac{N\mu_B^2}{3k} g^2 J(J+1)$$

$$\left.\begin{array}{l} N = 6{,}02 \cdot 10^{23} \\ k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}\ \text{erg} \cdot K \\ \mu_B = 9{,}27 \cdot 10^{-21}\ \text{ergGS}^{-1} \end{array}\right\} \frac{N\mu_B^2}{3k}$$
$$= \frac{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot (9{,}27 \cdot 10^{-21})^2}{3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-K}} = 0{,}125 = \frac{1}{8}$$

$$C = \frac{g^2 J(J+1)}{8}$$

$$C = \frac{(4/5) \times 4 \times 5}{8} = \frac{8}{5} = 1{,}6$$

comme $\mu_{eff} = g\,J(J+1)$, on tire de la relation précédente

$$\mu_{eff} = \sqrt{8C} = \sqrt{\frac{8 \times 8}{5}} = \frac{8}{\sqrt{5}} = 3{,}58\ \mu_B$$

Le tableau II montre que pour la majeure partie des ions Ln^{3+} (qui sont en général les formes les plus stables), la formule II est bien vérifiée.

Tableau II

Nombre d'électrons f	M^{3+}	État fondamental	g	Moment (en μ_B) calculé	Moment (en μ_B) expérimental
0	La	$^1S_0$	—	0	Diamagnétique
1	Ce	$^2F_{5/2}$	6/7	2,54	2,3-2,5
2	Pr	$^3H_4$	4/5	3,58	3,4-3,6
3	Nd	$^4I_{9/2}$	8/11	3,62	3,5-3,6
4	Il	$^5I_4$	3/5	2,68	—
5	Sm	$^6H_{5/2}$	2/7	0,84	1,5-1,6
6	Eu	$^7F_0$	—	0	3,4-3,6
7	Gd	$^8S_{7/2}$	2	7,94	7,8-8,0
8	Tb	$^7F_0$	3/2	9,72	9,4-9,6
9	Dy	$^6H_{15/2}$	4/3	10,63	10,4-10,5
10	Ho	$^5I_8$	5/4	10,60	10,3-10,5
11	Er	$^4I_{15/2}$	6/5	9,57	9,4-9,6
12	Tm	$^3H_6$	7/6	7,63	7,1-7,4
13	Yb	$^2S_{7/2}$	8/7	4,50	4,4-4,9
14	Lu	$^1F_0$	—	0	Diamagnétique

3 remarques sont à faire :
- 3 valeurs théoriques sont évidemment nulles, La^{3+} et Lu^{3+} pour lesquels la couche $4f$ est soit vide, soit complète; ainsi que Eu^{3+} pour lequel J = O
- les moments des terres rares de la deuxième série après le gadolinium sont nettement plus forts, ceci est dû au signe de la constante de couplage spin orbite pour les couches plus qu'à demi pleine (J = L + S)
- il y a deux cas particuliers, celui du samarium et de l'europium : la séparation des multiplets dans ces deux cas est faible comparée à kT; on retombe alors dans la formule générale de Van Vleck, où la loi de Curie n'est plus vérifiée.

Il y a cependant une différence pour Eu^{3+} et Sm^{3+}. Le niveau le plus bas pour Eu^{3+} est un niveau $^7F_0$ (J = O) non magnétique. Aussi, quand la température décroît, les populations des niveaux au-dessus de J = O diminuent avec kT et aux très basses températures $\chi \to O$. En fait, il tend vers $N\alpha$. Terme indépendant de la température de Van Vleck. Si on trace $\chi = f(T)$ (Figure 5)

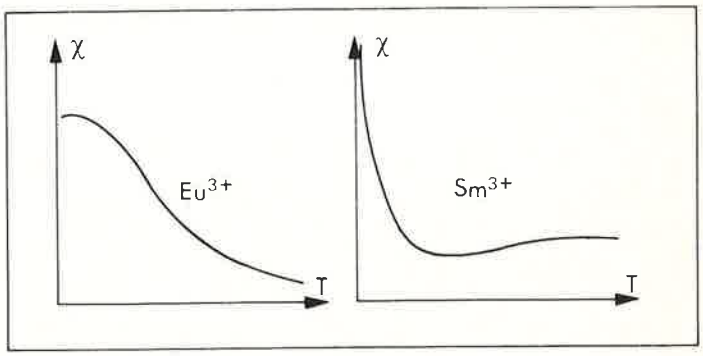


Figure 5. Variation de la susceptibilité pour les ions Europium et Samarium.

Pour Sm^{3+}, le niveau le plus bas est un niveau 5/2 magnétique, et alors qu'aux températures de l'ordre de 300-400 K, c'est le terme indépendant de la température qui prédomine, aux basses températures, la susceptibilité augmente fortement (Figure 5).

Aux basses températures, à part Gd^{3+} qui a comme niveau fondamental un état S, donc un singulet orbital, la levée de dégénérescence des niveaux J par le champ cristallin (voir théorie des groupes) fait intervenir les populations respectives des niveaux Stark qui réagissent avec le champ magnétique et donnent une variation anormale de la susceptibilité (en général au-dessous de 50 K).

c) Théorie de Van Vleck de la susceptibilité

Pour les ions des métaux de transition, par contre, le magnétisme dont les électrons d sont en général responsables est tout à fait différent.

En effet, les électrons *d* se situent sur la couche externe très fortement influencés par le champ des ligands extérieurs. Alors que dans le cas précédent, le champ cristallin n'était qu'une perturbation du couplage spin orbite, ici au contraire, les ordres de grandeur des énergies montrent que le couplage spin orbite n'est qu'une perturbation du champ cristallin. J n'est plus en général le bon nombre quantique. C'est ce qui fait dire que pour le moment des métaux de transition, il y a blocage du moment orbital, sous l'influence du champ cristallin et qu'il n'y a contribution que du seul moment de spin.
Si L = O alors $g = 2$ (formule de Landé) et

$$\chi = \frac{4N\mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

d'où

$$C_{SO} = \frac{4S(S+1)}{8} \text{ et } \mu_{SO} = 2\sqrt{S(S+1)} \text{ (so : spin only)}$$

Cette analyse vraie en partie, est un peu rapide. Il faut, pour être complet, traiter de la théorie de Van Vleck, exposée en 1932 dans un ouvrage magistral dont la plupart des chapitres gardent une actualité réelle.

Lorsqu'on applique un champ sur un dipole magnétique $\vec{\mu}$, l'énergie d'interaction est : $E = -\bar{\mu}H$, où $\bar{\mu}$ est la projection du moment $\vec{\mu}$ sur la direction du champ. On a :

$$\frac{\partial E}{\partial H} = -\bar{\mu} \qquad \text{(III)}$$

Cependant, dans le cas général, l'énergie d'un niveau quelconque dans un champ magnétique peut s'exprimer en fonction des puissances de H.

$$E_i = E(0) + E_{(1)}H + E_{(2)}H^2 + \cdots \qquad \text{(IV)}$$

E_0 : énergie du niveau en l'absence de champ
E_1 : coefficient de l'effet Zeeman de 1er ordre
E_2 : coefficient de l'effet Zeeman de 2e ordre
(*NB*. Si aucun moment n'est associé au niveau, E_1 et $E_2 \equiv 0$). Il vient donc de III : $\bar{\mu} = -E_1 - 2E_2H \ldots$
S'il y a *n* niveaux, chacun avec une valeur correspondante de $\bar{\mu}$ et si nous supposons qu'ils sont peuplés suivant une loi de Boltzmann, alors comme précédemment,

$$\chi_M = \frac{\Sigma\bar{\mu}_i n_i}{H}$$

avec $n_i = n_0 e^{-E_i/kT}$ où n_i est le nombre d'atomes dans le niveau *i* d'énergie E_i

$$\Sigma\bar{\mu}_i n_i = \frac{n_0 \Sigma\bar{\mu}_i e^{-E_i/kT}}{n_0 \Sigma e^{-E_i/kT}} \qquad \text{(V)}$$

ou en remplaçant E_i par sa valeur dans IV

$$e^{-E_i/kT} = \exp\left(\frac{-E_0 - E_1H - E_2H^2}{kT}\right) = \exp.\left(-\frac{E_0}{kT}\right).\exp.\left(\frac{-E_1H - E_2H^2}{kT}\right)$$

Si nous supposons que $kT \gg E_1H + E_2H_2 + \ldots$ et en négligeant les termes du 2e ordre, alors :

$$e^{-E_i/kT} \simeq e^{-E_0/kT}.\left(1 - \frac{E_1H}{kT}\right)$$

Dans l'équation V, en remplaçant μ_i et $e^{-E_i/kT}$ par leurs valeurs, il vient :

$$\Sigma\bar{\mu}_i n_i = \frac{\Sigma_i(-E_1 - 2E_2H)\left(1 - \frac{E_1H}{kT}\right)e^{-\frac{E_0}{kT}}}{\Sigma e^{-E_0/kT}.\left(1 - \frac{E_1H}{kT}\right)} \qquad \text{(VI)}$$

Cette équation VI peut se simplifier en se rappelant :
- que la susceptibilité est indépendante du champ puisque l'aimantation des paramagnétiques est fonction linéaire du champ H, donc tous les termes en H^2 peuvent être négligés.
- qu'il n'y a pas de moments permanents en l'absence de champ (l'effet Zeeman de 1er ordre est de séparer les états en états symétriques plus haut et plus bas autour du barycentre).

Si donc $\bar{\mu}_i n_i = 0$ quand $H = 0$, alors $\Sigma E_1 = 0$ et $\Sigma E_1 e^{-E_0/kT} = 0$.
Il reste alors :

$$\Sigma\bar{\mu}_i n_i = \frac{H\Sigma\left(\frac{E_1^2}{kT} - 2E_2\right)e^{-E_0/kT}}{\Sigma e^{E_0/kT}} \qquad \text{(VII)}$$

et

$$\chi = \frac{\Sigma\bar{\mu}_i n_i}{H} \qquad \chi = \frac{\Sigma\left(\frac{E_1^2}{kT} - 2E_2\right)e^{-E_0/kT}}{\Sigma e^{-E_0/kT}} \qquad \text{(VIII)}$$

C'est la formule de Van Vleck. Elle est tout à fait générale et s'applique à tous les cas. On peut en effet l'appliquer au cas traité précédemment, si la largeur des multiplets est grande comparée à *k*T, il y a 2J + 1 niveaux issus de l'état fondamental. Aucun autre état n'est à considérer, donc $E_0 = 0$ et $e^{-E_0/kT} = 1$. En négligeant l'effet Zeeman de 2e ordre, les 2J + 1 niveaux sont séparés par $gJ\mu_B H$ donc

$$\Sigma\frac{E_1^2}{kT} \text{ devient } \frac{g^2\mu_B^2}{kT}[J^2 + (J-1)^2 + \cdots + 0 + \ldots (-J^2)] = \frac{2g^2\mu_B^2}{kT}\left(\frac{J(J+1)(2J+1)}{6}\right)$$

et le dénominateur $(2J + 1) \times 1$
La formule de Van Vleck s'écrit donc :

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT}.J.(J+1) \quad \text{formule analogue à la précédente (II).}$$

d) Application aux composés des métaux de transitions

1. Rappel sur les niveaux des ions de la série du fer

Pour les états orbitaux correspondants aux ions de la série du fer, on trouve essentiellement trois types de terme fondamental : termes S, termes D, termes F.
Sous l'influence d'un champ de ligand de symétrie cubique, la théorie des groupes nous apprend :
- le terme S qui possède une symétrie sphérique n'est pas décomposé par le champ de ligands. Il donne un singulet orbital A_1.
- le terme D qui est 5 fois dégénéré éclate en 2 composants un doublet orbital E et un triplet T_2 qui sont respectivement les niveaux les plus bas, si la configuration de ligand est tétraédrique ou octaédrique et suivant le nombre d'électrons *d* : *n* ou de son complément 10 — *n*.
- le terme F est séparé en un singulet A_2 et deux triplets T_1, T_2.

Dans un champ de symétrie cubique, on va donc se trouver en ce qui concerne les configurations *d* devant 3 états possibles. Après la perturbation du champ cristallin : soit des états T, soit des états E, soit des états A.
Du point de vue magnétique, les conséquences sont assez différentes pour ces états fondamentaux.

2. Cas des termes A et E

En ce qui concerne le terme A, singulet orbital, il n'y a pas de moment orbital puisqu'il ne peut être séparé. Il n'existe donc qu'une contribution du moment de spin au moment magnétique.
La notion de blocage du moment orbital se retrouve pour les termes E. Qualitativement, on peut la comprendre. La notion de moment orbital est associé à la possibilité pour une orbitale de tourner et de remplacer par rotation autour d'un axe une orbitale équivalente. Si pour l'ion libre, les 5 orbitales *d* sont dégénérées, pour un champ de ligand cubique, les orbitales *dxy* et $dx^2 - y^2$ ne sont plus équivalentes et ne peuvent plus permuter, donc aucun moment orbital ne peut être associé. Par contre, les orbitales *dxz* et *dyz* restent dégénérées. On voit donc que pour les termes E, le moment orbital est bloqué alors que pour les termes T, il ne l'est pas.
Cependant, en ce qui concerne les termes A et E, il peut y avoir couplage avec des termes de même multiplicité venant des états supérieurs. Ceci est lié à l'effet Zeeman de second ordre, ce qui fait que le moment angulaire n'est pas complètement bloqué.

Pour les termes A et E, la valeur du moment magnétique est proche de la valeur calculée en ne prenant que la seule contribution de spin $\mu_{eff} = \mu_{spin\ only}$, c'est-à-dire

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}\ C = 4S(S+1)/8$$

Ceci est rigoureusement vrai pour le terme A_1 issu de la configuration d^5. Il peut, pour ces termes, se produire cependant un blocage incomplet

du moment orbital qui dépend de la valeur relative de la constante de couplage spin orbite λ et de la séparation $\Delta = 10$ Dq écart qui sépare en symétrie cubique les orbitales t_{2g} et e_g.
On écrira :

$$\chi_A = (1 - \gamma)\chi_A^{\text{spin only}} + N\alpha$$
$$\chi_A^{S.O} = \frac{4N\mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

$N\alpha$ est un terme indépendant de la température, γ dépend de λ et Δ (Tableau III)

Tableau III

Terme	γ	α
A_{2g}	$\frac{8\lambda}{10Dq}$	$\pm \frac{8\mu_B^2}{10Dq}$
A_{1g}		$-\frac{8\mu_B^2}{10Dq}$
E_g	$\frac{4\lambda}{10Dq}$	$\pm \frac{4N\mu_B^2}{10Dq}$

3. Cas des termes T

Cette fois-ci, il y a contribution orbitale et effet Zeeman de second ordre. Si on applique la formule de Van Vleck à un état ^2D par exemple (configuration d^1), on fait le calcul de la susceptibilité par la formule de Van Vleck sur les deux états Γ_7, Γ_8, RI du groupe double O' issus du produit direct des représentations des fonctions d'espace et de spin.

Les énergies : $E_1^0 : E_0 - 4\,Dq - \frac{1}{2}\zeta d$

$E_2^0 : E_0 - 4\,Dq + \zeta d$

Le calcul montre que l'on arrive à une formule

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \cdot \frac{\left(3 - \frac{8}{x}\right) e^{-\frac{3x}{2}} + \frac{8}{x}}{e^{-3x/2} + 2} \quad \text{où} \quad x = \frac{\lambda}{kT}$$

ou encore :

$$\mu_{eff}^2 = \frac{8 + (3x - 8)\, e^{-\frac{3x}{2}}}{x(2 + e^{-3x/2})}$$

Le tableau IV résume les moments magnétiques calculés et observés pour la plupart des ions de transition de la série du fer.

Tableau IV

Configuration $3d$	Ion	λ cm^{-1}	μ soin only	μ_{eff} théo. 300 K		μ_{eff} obs.	
				O_h	T_d	O_h	T_d
d_1	Ti^{3+}	154	1,73	1,9	1,7	1,8	
d_2	V^{3+}	105	2,83	2,7	2,8	2,8	
d_3	Cr^{3+}	87	3,88	3,8	3,4	3,8	
d_4	Mn^{3+}	88	4,90	4,8	4,5	4,9	
d_5	Fe^{3+}	—	5,92		5,92		
d_6	Fe^{2+}	— 100	4,90	5,6	5,0	5,4	5,3
d_7	Co^{2+}	— 180	3,88	5,1	4,5	5	4,3
d_8	Ni^{2+}	— 335	2,83	3,4	4,1	3,2	3,9
d_9	Cu^{2+}	— 852	1,73	1,9	2,2	1,9	2,0

e) Paramagnétisme des électrons libres

La théorie classique des électrons libres est impuissante à expliquer le faible paramagnétisme constant des métaux non ferromagnétiques. En effet, si on associe à l'électron le moment magnétique correspondant au magnéton de Bohr, il est plausible de faire correspondre aux N électrons de conduction, une contribution paramagnétique de type Curie :

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{kT}$$

Or la susceptibilité expérimentale des métaux normaux est :
- indépendante de la température
- environ 100 fois plus faible que la valeur prévisible.

Cette question fut résolue par Pauli qui montra qu'en appliquant la statistique de Fermi-Dirac, aux électrons libres dans la théorie des bandes, on retrouvait bien l'ordre de grandeur expérimental.

Quand un champ H est appliqué à une particule de moment μ, la contribution énergétique d'origine magnétique est de type $-\mu H$. La probabilité pour qu'un moment s'oriente parallèlement au champ, dépasse donc d'une quantité $\frac{\mu H}{kT}$ la probabilité d'une orientation antiparallèle. Ce qui donnerait pour N moments, la contribution $\frac{N\mu^2 H}{kT}$.

Dans la théorie de Sommerfeld, tous les états de spin sont occupés en-dessous de E_F, niveau de Fermi et donc presque tous les électrons ont une probabilité nulle de s'orienter parallèlement au champ. Seuls, dans la statistique de Fermi-Dirac, ceux près du sommet E_F qui sont à une distance kT de ce sommet, ont une probabilité non nulle de s'orienter.
Si on appelle T_F la température de Fermi ($E_F = kT_F$) seule la fraction $\frac{T}{T_F}$ contribuera à la susceptibilité et le moment

$$\mathcal{M} = \chi H \simeq \frac{N\mu^2 H}{kT} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu^2 H}{kT_F}$$

la susceptibilité χ est de la forme $\chi \simeq \frac{N\mu^2}{kT_F}$.

La formule exacte s'obtient à l'aide de la démonstration qui s'inspire de la méthode de calcul de la chaleur spécifique électronique et du petit schéma de la figure 6 où ont été séparées les populations électroniques à spin parallèle $N_{//}$ et antiparallèle $N_{//}$. La densité d'état pour les deux populations varie en $E^{1/2}$ et l'énergie maximum est égale au niveau de Fermi.

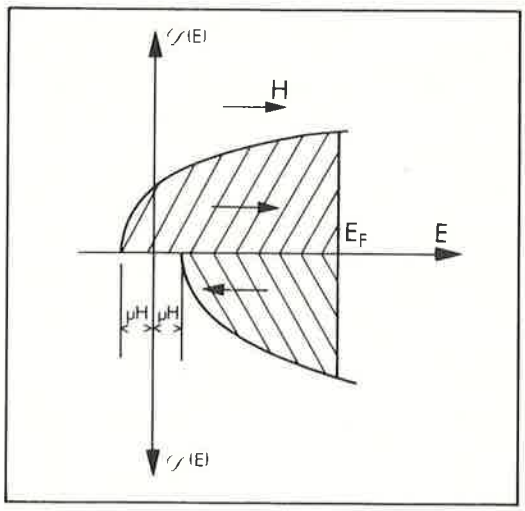


Figure 6. Représentation de la densité d'état pour un métal soumis à un champ magnétique H.

On trouve :

$$\chi_p = \frac{3N\mu_B^2}{2kT_F}$$

qui montre :
- que la susceptibilité paramagnétique dite de Pauli des électrons libres est indépendante de la température
- puisque T_F est de l'ordre de 10^4K, elle est bien inférieure d'un facteur d'environ 10^2 à la valeur obtenue par la théorie classique (à 300 K).

Comme il faut tenir compte de la modification des fonctions d'ondes

par le champ magnétique, il s'introduit un terme dit diamagnétisme de Landau et qui a pour valeur approximative $\chi_D = -\frac{1}{3}\chi_p$.

La susceptibilité paramagnétique des métaux s'écrit donc :

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{kT_F}$$

N.B. : Puisque la densité d'état au niveau de Fermi $\mathscr{D}(E_F) = \frac{3N}{2kT_F}$.

On peut dire que la susceptibilité est en relation directe avec la densité d'état : $\mathscr{D}(E)$

$$\chi = \frac{2\mu_B^2}{3}\mathscr{D}(E_F)$$

Les susceptibilités anormalement élevées des métaux de transition autre que Fe, Co, Ni, par rapport aux alcalins, sont à relier à l'étroitesse des bandes *d* et à leur haute densité d'état.

II. Le magnétisme coopératif

Les interactions dans les composés où cette théorie s'applique sont fortes, suffisantes pour développer un ordre magnétique à longue distance, on trouvera donc pour ces composés un arrangement des spins des atomes porteurs, parallèle pour les ferromagnétiques, antiparallèle pour les antiferromagnétiques.

II.1. Le ferromagnétisme

a) Théorie classique du champ moléculaire de Weiss

C'est Weiss, qui le premier émit l'hypothèse qu'il existe un champ interne, proportionnel à l'aimantation, qui agit sur les moments des atomes dans le réseau. L'existence de ce champ moléculaire fait, que pour les ferromagnétiques, il peut exister une aimantation non nulle, même en l'absence de champ. C'est une démonstration classique en physique pour les phénomènes coopératifs qui s'applique aussi par exemple à la ferroélectricité. La théorie de Langevin conduit pour les paramagnétiques à exprimer l'aimantation : $\mathscr{I} = NgJ\mu_B\mathscr{L}(x)$ où $\mathscr{L}(x)$ est la fonction de Langevin. De même, la théorie quantique conduit à

$$\mathscr{I} = Ng_J\mu_B\mathscr{B}J(x) \qquad \text{(IX)}$$

où $\mathscr{B}_J(x)$ est la fonction de Brillouin et N le nombre d'atomes par unité de volume

$$x = \frac{gJ\mu_B H}{kT}$$

(N.B. que pour $x \ll 1$ $B_J(x) \simeq \frac{J+J}{3J}$ et $\mathscr{I} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT}J(J+1)$ expression démontrée en I.)
Ce sont deux fonctions dites à saturation dont l'allure est donnée à la figure 7.

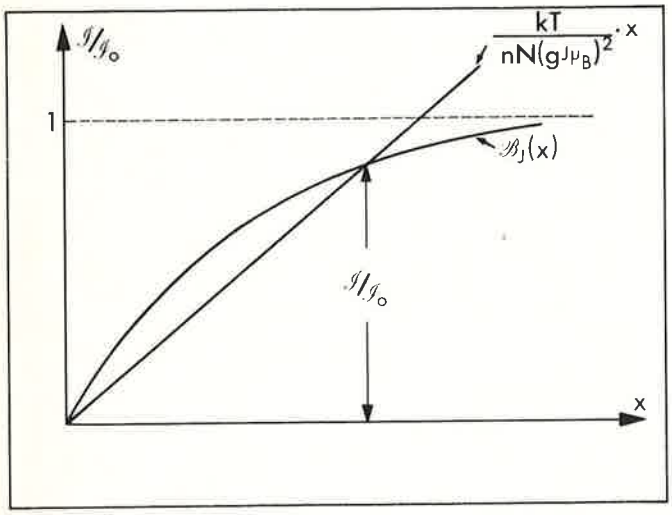


Figure 7. Résolution graphique dans la théorie du champ moléculaire de Weiss.

Si nous supposons l'existence du champ moléculaire de Weiss qui tend à orienter les moments de spins dans une même direction. Nous dirons que le champ effectif agissant sur l'atome est la somme du champ extérieur appliqué H et du champ interne de la forme $n\mathscr{I}$ (où *n* est le coefficient de champ moléculaire)

$$H_T = H + n\mathscr{I} \qquad \text{(X)}$$

d'où la variable

$$x = \frac{gJ\mu_B}{kT}(H + n\mathscr{I}) \qquad \text{(XI)}$$

L'aimantation maximum $\mathscr{I}_0$ correspond à l'orientation totale des moments des N atomes d'où :

$$\mathscr{I}_0 = NgJ\mu_B$$

De IX, on tire $\mathscr{I} = \mathscr{I}_0 . \mathscr{B}_J(x)$ d'où

$$\frac{\mathscr{I}}{\mathscr{I}_0} = \mathscr{B}_J(x) \qquad \text{(XII)}$$

Voyons si l'aimantation a une valeur finie lorsque H = 0. Dans XI en faisant H = 0, il vient :

$$x = \frac{gJ\mu_B}{kT} . n\mathscr{I} \quad \text{soit} \quad \mathscr{I} = \frac{kT}{ngJ\mu_B}x$$

ou encore

$$\frac{\mathscr{I}}{\mathscr{I}_0} = \frac{kT}{n . Ng^2J^2\mu_B^2} . x \qquad \text{(XIII)}$$

Nous avons donc deux équations XII et XIII qui expriment la variation du rapport $\frac{\mathscr{I}}{\mathscr{I}_0}$ en fonction de la même variable *x*. Pour une température donnée, la solution peut être trouvée par la résolution graphique de ce système. C'est l'intersection de la courbe de type Brillouin XII et de la droite d'équation XIII. L'examen de la figure 7 montre qu'il existe pour une température donnée une aimantation non nulle puisque $\mathscr{I}/\mathscr{I}_0$ a une valeur finie.

Il faut noter cependant que la pente de la droite est fonction de T, lorsque la température augmente, la pente augmente et le point d'intersection se réduit à un point de tangence pour $T = T_C$, température de transition ou température de Curie. Cette valeur correspond à la pente à l'origine de la fonction de Brillouin, soit $\frac{J+1}{3J}$ d'où

$$T_C = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k} . n$$

qui permet de relier l'ordre de grandeur du champ moléculaire à la température de Curie.
Lorsque la température décroît, la pente de la droite diminue et la valeur de $\mathscr{I}/\mathscr{I}_0$ tend vers 1, c'est dire que l'aimantation tend à devenir maximum.

Au-dessus de T_C, il n'y a plus d'aimantation spontanée, on retombe dans le domaine paramagnétique et l'aimantation

$$\mathscr{I} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} . J(J+1) . (H + n\mathscr{I})$$

En éliminant $\mathscr{I}$ de la seconde partie de cette équation, et en se rappelant que $\chi = \mathscr{I}/H$, il vient :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k} \\ \theta = nc \end{cases}$$

Donc une loi de type Curie Weiss avec une constante de Weiss proportionnelle au champ interne et une valeur positive proche de T_C température de Curie.
On peut résumer ces résultats par la figure 8 qui donne le diagramme $\mathscr{I}$ et $\chi - 1 = f(T)$ en coordonnées réduites.

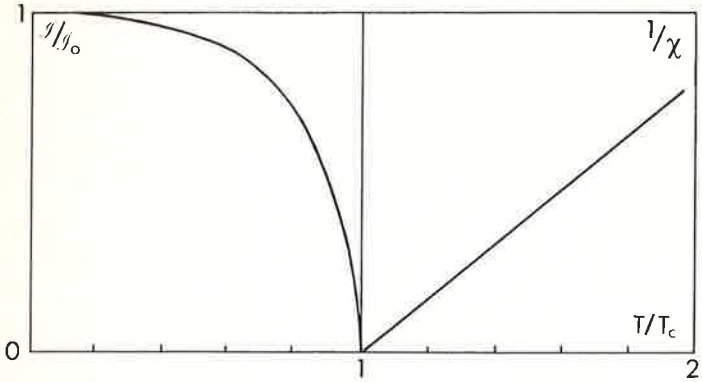


Figure 8. Aimantation et susceptibilité en coordonnées réduites pour un ferromagnétique.

b) Les interactions d'échange et la théorie des bandes du ferromagnétisme

Le champ moléculaire de Weiss rend assez bien compte des phénomènes macroscopiques dans les ferromagnétiques. Cependant, aux basses températures et au voisinage de la température de Curie, l'accord n'est pas excellent. Ce fut Heisenberg qui le premier suggéra que le champ moléculaire avait son origine dans les interactions d'échanges entre orbitales, interactions dont le fondement devait se relier à l'antisymétrie totale des fonctions d'ondes électroniques, compte tenu de la fonction de spin, introduite par Pauli. Deux fonctions d'ondes combinées, l'une aux spins parallèles, l'autre aux spins antiparallèles forment des systèmes d'énergie différentes. Il peut arriver que la solution correspondant au parallélisme des spins donne l'énergie la plus basse au système, il y a ferromagnétisme. Ceci revient à introduire dans l'Hamiltonien, un Hamiltonien d'échange de la forme :

$$\mathcal{H}_S = -2\mathcal{J}S_1S_2$$

En généralisant, ce modèle dit de Heisenberg à plusieurs atomes et à plusieurs électrons, on a

$$\mathcal{H} = -2\Sigma_J\mathcal{J}i_jSiS_j$$

$\mathcal{J}$ est l'intégrale d'échange reliée au recouvrement des orbitales. Elle est forte et dépend beaucoup de la distance interatomique dans le cristal r_{ij} entre les atomes porteurs de moments. Les spécialistes de l'état solide connaissent cette propriété remarquable et savent par des substitutions appropriées placer un composé ou alliage antiferromagnétique dans des conditions telles que le ferromagnétisme apparaisse. Plusieurs courbes existent (Figure 9) qui donnent le plus souvent une échelle qualitative de la variation de l'intégrale d'échange en fonction de la distance interatomique. Ce sont les courbes de Bethe, ou de Slater-Néel. Ce qu'il faut constater sur ces figures en particulier pour les métaux de transition, c'est que pour $\alpha\mathcal{J} < 0$, les métaux sont antiferromagnétiques (Mn, Cr) et pour $\alpha\mathcal{J} > 0$ ferromagnétiques (Fe, Co, Ni).
Il serait utopique d'essayer de traiter du ferromagnétisme par la théorie des bandes ou des ondes de spins dans le cadre de cet article, disons simplement que les valeurs fractionnaires des moments à saturation s'expliquent par le remplissage des bandes *d* et des bandes *s* au-dessous du niveau de Fermi dans les métaux de transition. On sépare la bande *d* qui est étroite en deux bandes inégalement peuplées et qui ont des états électroniques occupés avec des spins antiparallèles dans chacune d'elle.
Ainsi pour le nickel, on donne une concentration par atome de :
0,54 électron à la bande 4S
5 électrons à la demi bande d_1
4,46 électrons à la demi bande d_2
ce qui correspond donc à un moment de 5-4,46 = 0,54 μ_B/atome.
Expérimentalement, la valeur à saturation est proche de 0,6 μ_B.
Le tableau IV donne les propriétés essentielles de quelques composés ferromagnétiques.

Tableau IV
Caractéristiques de quelques ferromagnétiques

Composé	σ_s en μ_B(OK)	T° de Curie T_C
Fe	2,22	1 043
Co	1,72	1 400
Ni	0,606	631
Gd	7,10	292
Dy	10,0	85
CrO_2	2,03	392
EuO	6,8	69

c) La température de Curie ou température de transition

La température de Curie des composés ferromagnétiques marque la disparition de l'ordre magnétique à longue distance. Au-dessus de T_C, il n'y a plus d'aimantation spontanée, et le composé ou métal devient paramagnétique, c'est-à-dire que l'aimantation varie linéairement avec H.
Les résultats expérimentaux montrent que la température de Curie ferromagnétique est accompagnée d'une discontinuité de type λ caractéristique des transformations de second ordre.
Au-dessus de T_C, la variation de χ avec T n'est pas tout à fait du type Curie-Weiss. Néel a proposé une variation de type

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)^{4,3}}$$

il y a toujours un écart Δ positif entre θ et T_C, θ température de Curie extrapolée ou température de Curie paramagnétique. Elle est de l'ordre de 30 à 50° pour les ferromagnétiques. Cet écart est dû aux fluctuations thermiques du champ moléculaire près de T_C.

d) Les courbes d'aimantation des ferromagnétiques

d.1. La courbe d'aimantation (Figure 10)

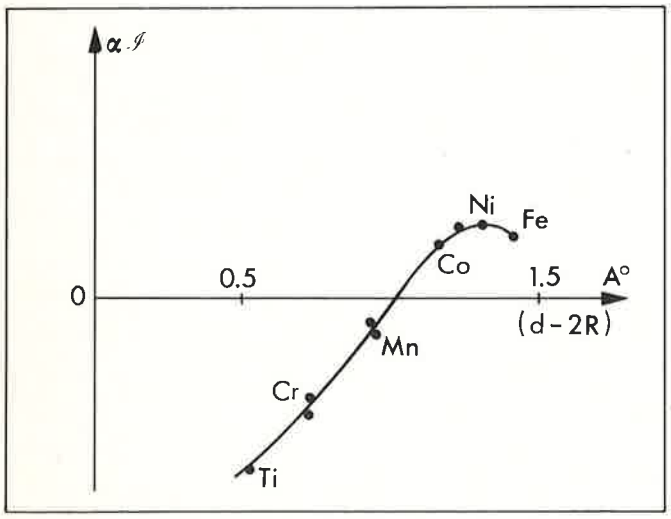


Figure 9. Courbe de Slater-Néel.

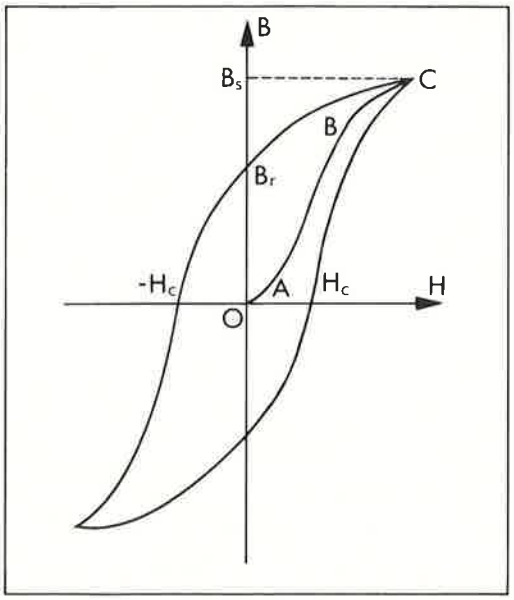


Figure 10. Courbe d'hystérésis d'un ferromagnétique.

La première courbe d'aimantation s'obtient en mesurant l'induction $B = \mu_0 H + 4\pi\mathcal{J}$ en fonction du champ, sur un échantillon ferromagnétique refroidi lentement de sa température de Curie jusqu'à l'ambiante en l'absence de champ. On distingue traditionnellement trois régions :

OA : zones des champs faibles; l'aimantation croît lentement en fonction du champ de façon *réversible*

$$B = \mu_0 H + nH^2$$

AB : région des champs moyens. L'induction croît très rapidement en fonction de H, $\frac{dB}{dH} \simeq 10^6$ la variation est *irréversible.*

BC : région des champs forts. L'aimantation tend asymptotiquement vers la limite ou aimantation à saturation et de façon réversible ou presque $\left(\frac{1}{\mu} = a + bH\right)$

d.2. Hystérésis. Cycles d'aimantation

L'aimantation d'un ferromagnétique dépend des traitements magnétiques auxquels il a été soumis. Quand Bs a été atteint, le champ décroît de H_m à 0, B décroît de Bs à Br. Dans un champ nul, il subsiste en général pour un ferromagnétique *une aimantation rémanente* Br, loin d'être négligeable (ex. Fer Br = 900 G). Si nous continuons à faire décroître le champ, c'est-à-dire, si nous changeons le sens du champ, l'aimantation ne devient nulle que pour une valeur du champ. H_C *appelé champ coercitif.* Le cycle se ferme lorsqu'on passe de — Hm à + Hm, il n'acquiert sa forme définitive qu'après un certain nombre de cycles. La forme de ces cycles d'hystérésis dépend bien sûr de la nature et de la composition des alliages mais aussi de leur texture, de la dimension moyenne des grains et leur orientation. De plus, la surface de ces cycles est proportionnelle à l'énergie magnétique. Suivant l'utilisation des ferromagnétiques, les cycles doivent avoir des formes très différentes (aimants, mémoires, toles de transformateurs).

d.3. Théorie des domaines

C'est Weiss qui le premier avait introduit la notion de domaines à orientation particulière d'aimantation. Expérimentalement, cette hypothèse reçut une confirmation magistrale lorsqu'il fut possible grâce à l'obtention de monocristaux de fer et de nickel de grande pureté d'observer ces domaines élémentaires par figures de Bitter ainsi que le déplacement de leurs parois. Un composé ferromagnétique est composé de microdomaines à l'intérieur desquels l'aimantation est dirigée dans une direction. L'arrangement de ces domaines est tel qu'en l'absence de champ magnétique, l'aimantation macroscopique est quasi nulle. Ces domaines ont deux origines :

- l'anisotropie magnétique, il est bien connu qu'en aimantant un monocristal, l'orientation est plus facile suivant certaine direction cristalline, ex. [100] pour le fer.

On conçoit donc que certains domaines soient orientés suivant leur direction de facile aimantation.

- l'énergie d'échange et de désaimantation. C'est Landau et Lifshitz qui ont montré que l'ordonnancement en domaines minimisait l'énergie magnétique dans un échantillon (Figure 11).

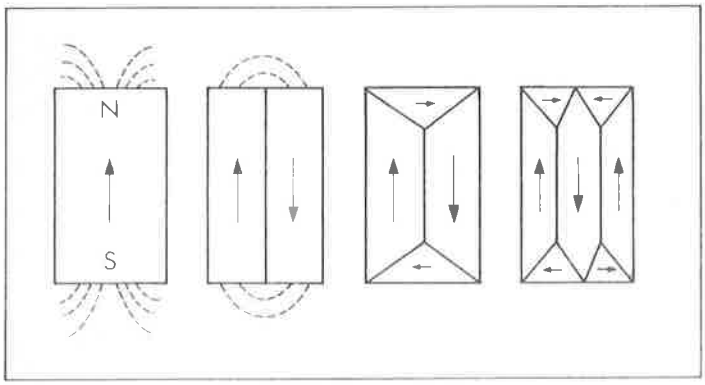


Figure 11. Configuration des domaines élémentaires dans un ferromagnétique.

Pour un seul domaine, l'énergie d'échange magnétique par le champ démagnétisant est grande. Si deux domaines opposés se forment, l'énergie est réduite, pour les deux derniers arrangements (Figure 11), l'énergie magnétique est faible, il n'y a pas de champ démagnétisant associé à l'aimantation, le flux se referme dans le cristal par les domaines de fermeture.

Lorsqu'on aimante un échantillon, que se passe-t-il ? Dans les champs faibles, c'est d'abord un déplacement des parois qui a lieu, les domaines dont la direction de l'aimantation est voisine de la direction du champ augmentent de volume au détriment des autres, ces déplacements sont réversibles.
Au-delà, on assiste à la rotation de la direction de l'aimantation dans les microdomaines, les vecteurs d'aimantation tendent tous à devenir parallèles au champ.

II.2. Le ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme

Si l'intégrale d'échange de Heisenberg est telle qu'une configuration de spins, antiparallèle, soit plus stable qu'une configuration ferromagnétique (parallèle), il est alors possible de créer dans un réseau cristallin, des sous réseaux dits magnétiques car ils se différencient par l'orientation des moments magnétiques des atomes porteurs dans des directions différentes :

- si les aimantations des deux sous réseaux sont égales et opposées, l'aimantation résultante est nulle, le composé est **antiferromagnétique**
- si les aimantations des deux sous réseaux sont inégales l'aimantation macroscopique observée est la différence des deux aimantations : le composé est **ferrimagnétique**.

a) **Théorie de Néel**

a.1. Principes

Néel a expliqué de façon simple et rationnelle, les propriétés des ferrites spinelles et en particulier leur aimantation plus faible que ne le laissait prévoir le ferromagnétisme avec deux idées essentielles :

- généraliser à plusieurs sous réseaux la théorie du champ moléculaire de Weiss
- imaginer les interactions indirectes qui entraînent des configurations antiparallèles des moments entre sous réseaux.

Soit une substance magnétique où les atomes porteurs de moment s'arrangent sur deux sous réseaux A et B, λ et μ sont les concentrations de ces atomes en A et B, Néel introduit trois intégrales d'échange :
U_{AA}, U_{BB} associées aux interactions ferromagnétiques entre atomes d'un même sous réseau, elles sont *faibles*
U_{AB} associée aux interactions négatives antiferromagnétiques entre atomes de sous réseau différent, elles sont *fortes.*

Le champ magnétique local agissant sur un atome sera la somme de 3 termes :

H_0 : champ extérieur appliqué
h_{aa} ou h_{bb} : champ moléculaire dû aux atomes de même réseau
h_{ab} : champ moléculaire opposé dû aux atomes de l'autre sous réseau

Si les coefficients de champ moléculaire sont $n\alpha$ pour h_{aa}, $n\beta$ pour h_{bb} et n pour h_{ab} et si on écrit que ces champs sont proportionnels aux aimantations, $\mathcal{J}_a$ du sous réseau A et $\mathcal{J}_b$ du sous réseau B, il vient :

$$h_a = n(\alpha\lambda\mathcal{J}_a - \mu\mathcal{J}_b) \quad \text{(XIV)}$$
$$h_b = n(\beta\lambda\mathcal{J}_b - \lambda\mathcal{J}_a) \quad \text{(XV)}$$

a.2. Variation de χ au-dessus de T_N

Au-dessus de la température d'ordre T_N, les composés sont paramagnétiques, on écrit alors que l'aimantation varie linéairement avec H et inversement en fonction de T

$$\mathcal{J}_a = \frac{C}{T}(H + h_a) \quad \text{(XVI)}$$

$$\mathcal{J}_b = \frac{C}{T}(H + h_b) \quad \text{(XVII)}$$

L'aimantation totale est la différence des aimantations partielles

$$\mathcal{J} = \lambda\mathcal{J}_a - \mu\mathcal{J}_b \quad \text{(XVIII)}$$

Avec les 5 équations, il suffit d'exprimer $\mathcal{J}$ en fonction de H, et l'on peut après un calcul relativement long trouver l'expression dite équation de Néel :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta} \quad \text{(XIX)}$$

où $\frac{1}{\chi_0}$, σ, θ s'expriment en fonction de n, α, β, λ et μ. La variation de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T suivant cette loi est donnée à la figure 12.

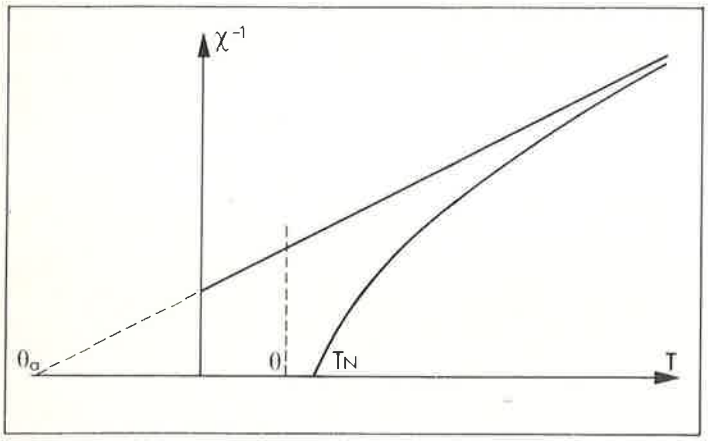


Figure 12. Courbe de Néel d'un ferrimagnétique.

Plusieurs faits sont à souligner :

- la loi de Néel ne diffère de la loi de Curie-Weiss que par le terme $\frac{\sigma}{T - \theta}$ qui rend compte de l'allure hyperbolique de $1/\chi = f(T)$ près de la température de Néel T_N.
- l'asymptote à l'hyperbole est confondu aux hautes températures avec la droite de Curie-Weiss qui coupe l'axe des T au point $\theta_a = \frac{C}{\chi_0}$ température de Curie paramagnétique.
- la courbe hyperbolique coupe l'axe des températures en un point θ_p racine positive de l'équation du 2e degré obtenue en faisant $\frac{1}{\chi} = 0$ dans l'équation de Néel (XIX).

Cette température θ_p est le point de Curie d'ordre ou point de Néel T_N.

a.3. Variation de l'aimantation au-dessous de T_N

Au-dessous de la température d'ordre, les spins sont ordonnées, une aimantation macroscopique forte est observée (à l'échelle de la figure 12, la variation au-dessous de T_N serait confondue avec l'axe des températures).

Les aimantations partielles obéissent comme dans les ferromagnétiques à des fonctions de type Brillouin.

$$\sigma_{as} = \mathcal{M}\mathcal{B}_J\left[\frac{\mathcal{M}h_a}{kT}\right]$$

$$\sigma_{bs} = \mathcal{M}\mathcal{B}_J\left[\frac{\mathcal{M}h_b}{kT}\right]$$

Nous supposons pour simplifier que c'est le même atome de moment $\mathcal{M}$ et de nombre quantique J qui se répartit sur les deux sites dans les proportions λ pour A et μ pour B. On a alors :

$$\sigma_{as} = \mathcal{M}\,.\,B_J\left[\frac{\mathcal{M}\,.\,n}{kT}\,(\alpha\lambda\sigma_{as} - \mu\sigma_{bs})\right]$$

$$\sigma_{bs} = \mathcal{M}\,.\,B_J\left[\frac{\mathcal{M}\,.\,n}{kT}\,(\lambda\sigma_{as} - \beta\mu\sigma_{bs})\right]$$

Avec $\mathcal{M} = NgJ\mu_B$ quand $T \to 0$ $B_J(x) \to 1$ et $\sigma_s \to (\lambda - \mu)\mathcal{M}$.

Donc dans la théorie de Néel, les aimantations partielles des sous réseaux A et B ont des variations thermiques de type Brillouin. L'aimantation totale à saturation au zéro absolu correspond à l'antiparallélisme total des moments à saturation des atomes des sous réseaux.

Ce fut un des grands succès de la théorie de Néel de prévoir à priori les aimantations à saturation de certains oxydes ferrimagnétiques tels que les ferrites MFe_2O_4 (M = Mg, Co, Ni, Fe, Mn). Ce fut également un très grand pas de pouvoir prédire qualitativement et presque quantitativement avec les moyens modernes de calcul les variations $\sigma_s = f(T)$ compte tenu des répartitions des atomes dans les sous réseaux et des valeurs approximatives des coefficients de champ moléculaire α, β et n.

Il est également possible de discuter à partir des valeurs des coefficients de champ moléculaire et de quelques considérations de thermodynamique, les types de courbes d'aimantations qui seront rencontrées pour les ferrimagnétiques. Trois types principaux sont à retenir, le type Q (le plus courant) et les types P et N qui sont représentés à la figure 13.

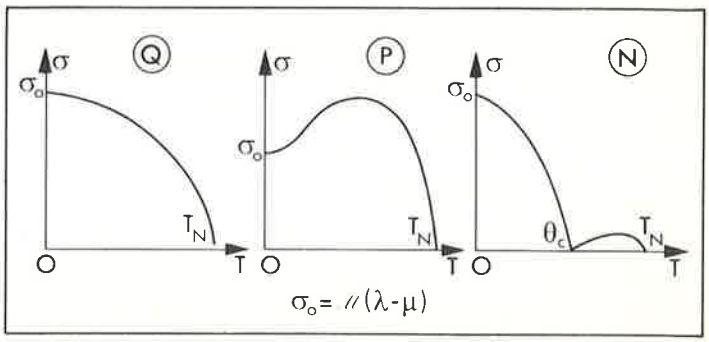


Figure 13. Courbes thermomagnétiques d'aimantation pour les ferrimagnétiques.

Si rien de particulier n'est à dire en ce qui concerne les types P et Q (ce dernier s'apparentant aux courbes des ferromagnétiques), une remarque est à faire au sujet du type N qui contrairement aux apparences ne comporte pas deux points de Curie.

En fait, près de la température de Néel σ_s est de même sens que σ_{as} alors qu'au zéro, σ_s est de même sens que σ_{bs}. Ceci veut dire que les coefficients de la fonction de Brillouin pour le sous réseau B font que son aimantation croît plus vite que celle du sous réseau A lorsque la température décroît. Si on trace en valeur algébrique, les variations d'aimantation, on aboutit au diagramme de la figure 14.

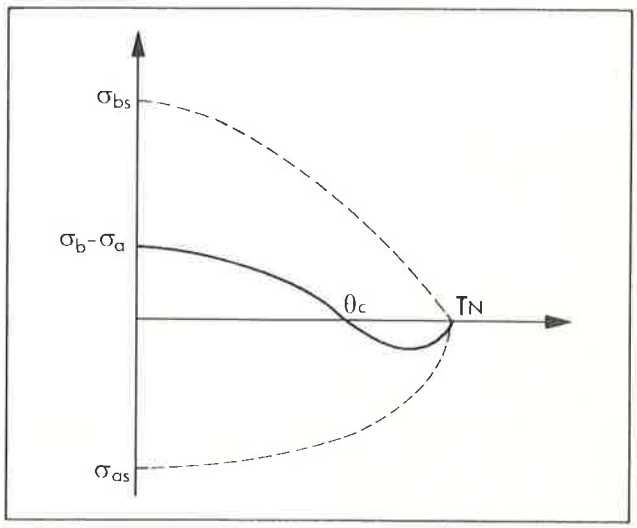


Figure 14. Courbe d'aimantation avec température de compensation.

A une certaine température, les aimantations partielles sont égales et opposées et l'aimantation macroscopique repasse au zéro. C'est un point dit de compensation.

b) Les antiferromagnétiques

b.1. Existence

Dans la théorie de Néel, si les coefficients de champ moléculaire α et β sont égaux, et si, de plus, les concentrations d'ions porteurs de moment sont égales dans les deux sous réseaux, alors $\lambda = \mu = 0{,}5$. L'aimantation au zéro est toujours nulle et au-dessous de T_N n'apparaît pas d'aimantation spontanée malgré un ordre longue distance entre les spins. Macroscopiquement, le point d'ordre n'est marqué que par un maximum de susceptibilité correspondant à T_N. L'ordre antiferromagnétique peut être décelé par diffraction neutronique au-dessous de T_N ou apparaissent les raies dites « magnétiques ».

b.2. Variation de la susceptibilité

La première conséquence importante, est qu'au-dessous de T_N, il n'y a pas d'aimantation spontanée et un antiferromagnétique comme un paramagnétique a une aimantation faible qui varie linéairement avec le champ appliqué ($\mathcal{J} = \chi H$).

● $T > T_N$
en écrivant $\lambda = \mu = 0{,}5$ et $\alpha = \beta$, l'équation de Néel devient

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{n}{2}(1 - \alpha)$$

C'est une droite de Curie-Weiss qui coupe l'axe des températures à

$$\theta_a < 0 \quad \theta_a = -\frac{nc}{2}(1 - \alpha)$$

Cette droite n'est valable que jusqu'au point de Néel

$$T_N = \frac{nc}{2}(1 + \alpha)$$

en ce point $\frac{1}{\chi} = \frac{n}{2}(1 + \alpha) + \frac{n}{2}(1 - \alpha) = n$

$\frac{1}{\chi} = n$ pour T_N notons que $\frac{T_N}{\theta_s} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}$

● $T < T_N$
En l'absence de champ appliqué, les aimantations $\mathcal{I}_a$ et $\mathcal{I}_b$ sont antiparallèles au-dessous de T_N. En général, le champ appliqué H fait un certain angle avec cette direction. Décomposons la susceptibilité en deux termes, l'un $\chi_{//}$ suivant cette direction commune à $\mathcal{I}_a$ et $\mathcal{I}_b$, l'autre $\chi_\perp$ perpendiculaire à cette direction.

$$\chi_{//} \quad \mathcal{I}_a = NgJ\mu_B B_J\left(\frac{\mathcal{M}}{kT} Ha\right)$$

$$\mathcal{I}_b = NgJ\mu_B B_J\left(\frac{\mathcal{M}}{kT} Hb\right)$$

avec $H_a = H + n_{ii}\mathcal{I}_a - n_{ab}\mathcal{I}_b$
$H_b = -H - n_{ii}\mathcal{I}_b - n_{ab}\mathcal{I}_a$

où $n_{ii} = \alpha = \beta$: coefficient d'interaction de champ moléculaire dans un même sous réseau
n_{ab} : coefficient d'interaction entre sous réseaux
En développant, le calcul montre :

$$\chi_{//} = \frac{N\mu_B^2 g^2 J^2 \mathcal{B}_J(x_0)}{kT + \frac{N}{2}(n_{ii} + n_{ab})\mu_B^2 g^2 J^2 \mathcal{B}_J(x_0)} \qquad \text{(XX)}$$

où $x_0 = \frac{gJ\mu_B}{kT}[(n_{ab} - n_{ii})\mathcal{I}_0]$ avec $\mathcal{I}_0 = \mathcal{I}_a = -\mathcal{I}_b$ pour $H = 0$
lorsque $T \to 0$ (XX) $\to 0$ donc $\chi_{//} \to 0$.

Lorsque la composante du champ considérée est perpendiculaire à la direction commune à $\mathcal{I}_a$ et $\mathcal{I}_b$, les directions tendent à tourner d'un angle φ petit. A l'équilibre, le moment de rotation sur chaque sous réseau est nul.

$$\vec{\mathcal{I}}_a \wedge (\vec{H} + \vec{h}_a) = 0$$

$\vec{\mathcal{I}}_a \wedge \vec{H} - n_{ab}\vec{\mathcal{I}}_a \wedge \vec{\mathcal{I}}_b = 0$ en passant aux scalaires
$\mathcal{I}_a H \cos\varphi - n_{ab}\mathcal{I}_a\mathcal{I}_b \sin 2\varphi = 0$ ou
$\mathcal{I}_a H \cos\varphi = 2n_{ab}\mathcal{I}_a\mathcal{I}_b \cos\varphi \sin\varphi$ et $2\mathcal{I}_b \sin\varphi = \frac{H}{n_{ab}}$

L'aimantation $\mathcal{I}$ suivant la direction de H est :

$$\mathcal{I} = (\mathcal{I}_a + \mathcal{I}_b)\sin\varphi = 2\mathcal{I}_b \sin\varphi$$

donc : $\mathcal{I} = \frac{H}{n_{ab}}$ et $\chi_\perp = \frac{1}{n_{ab}}$

d'où les courbes de variation de susceptibilité résumées sur la figure 15.

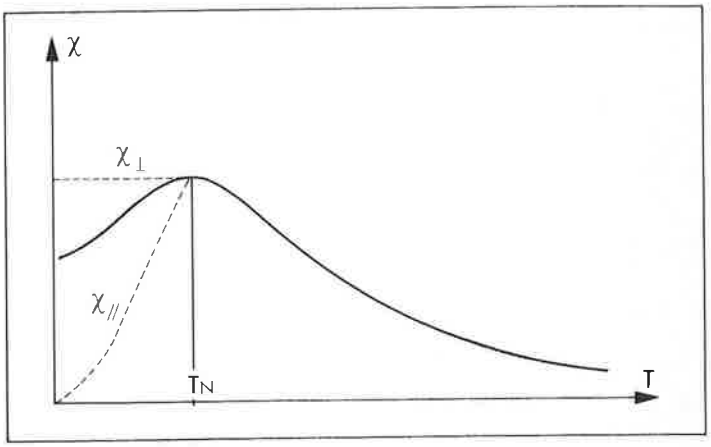


Figure 15. Variation de la susceptibilité pour un antiferromagnétique.

Pour une poudre polycristalline $\chi_p = \frac{\chi_{//} + 2\chi_\perp}{3}$ on peut donc prévoir que pour les antiferromagnétiques au zéro absolu

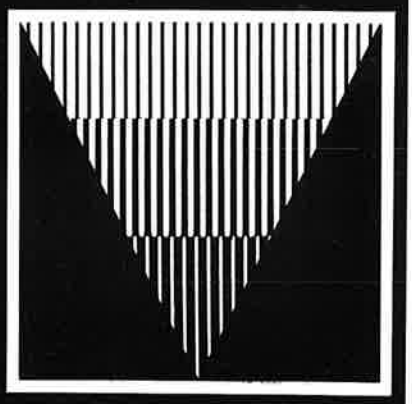
$$\frac{\chi_p(0)}{\chi_p(T_N)} = 2/3 \text{ car à } T = 0 \qquad \chi_{//} = 0 \text{ et } \chi_\perp = \chi_{T_N}$$

c'est expérimentalement ce qui est à peu près vérifié, en ordre de grandeur et c'est ce qui montre également l'origine du maximum de susceptibilité au point de Néel.

b.3. Ordre antiferromagnétique

L'antiferromagnétisme par antiparallélisme des moments sur deux sous réseaux n'est en fait qu'un cas particulier de l'ordre magnétique à grande distance. Depuis une décennie, les techniques de diffraction neutronique ont permis la découverte et l'investigation de nombreuses structures antiferromagnétiques. On sait en effet que le neutron possède un moment de spin et donc interéagit avec les moments magnétiques ordonnées dans une structure antiferromagnétique. Il donne lieu aux phénomènes classiques d'interférence par diffraction cohérente, c'est-à-dire à l'apparition de raies de surstructures dites « magnétiques » dans les diagrammes de diffraction au-dessous du point d'ordre. L'étude de ces diagrammes permet de façon générale :
● de déterminer la maille « magnétique »
● de déterminer les directions dans lesquelles s'ordonnent les moments magnétiques. Des études très importantes sur ces problèmes, ainsi que sur les « groupes magnétiques » ont été faites ou sont faites en France au CEN Grenoble ainsi qu'à l'Institut Laue-Langevin (ILL.).

Analytica 78



Salon
International
de l'Analyse
Biochimique
et Instrumentale
avec le
Congrès Européen
„Biochemische Analytik"

Munich

du 18 au 22 avril 1978

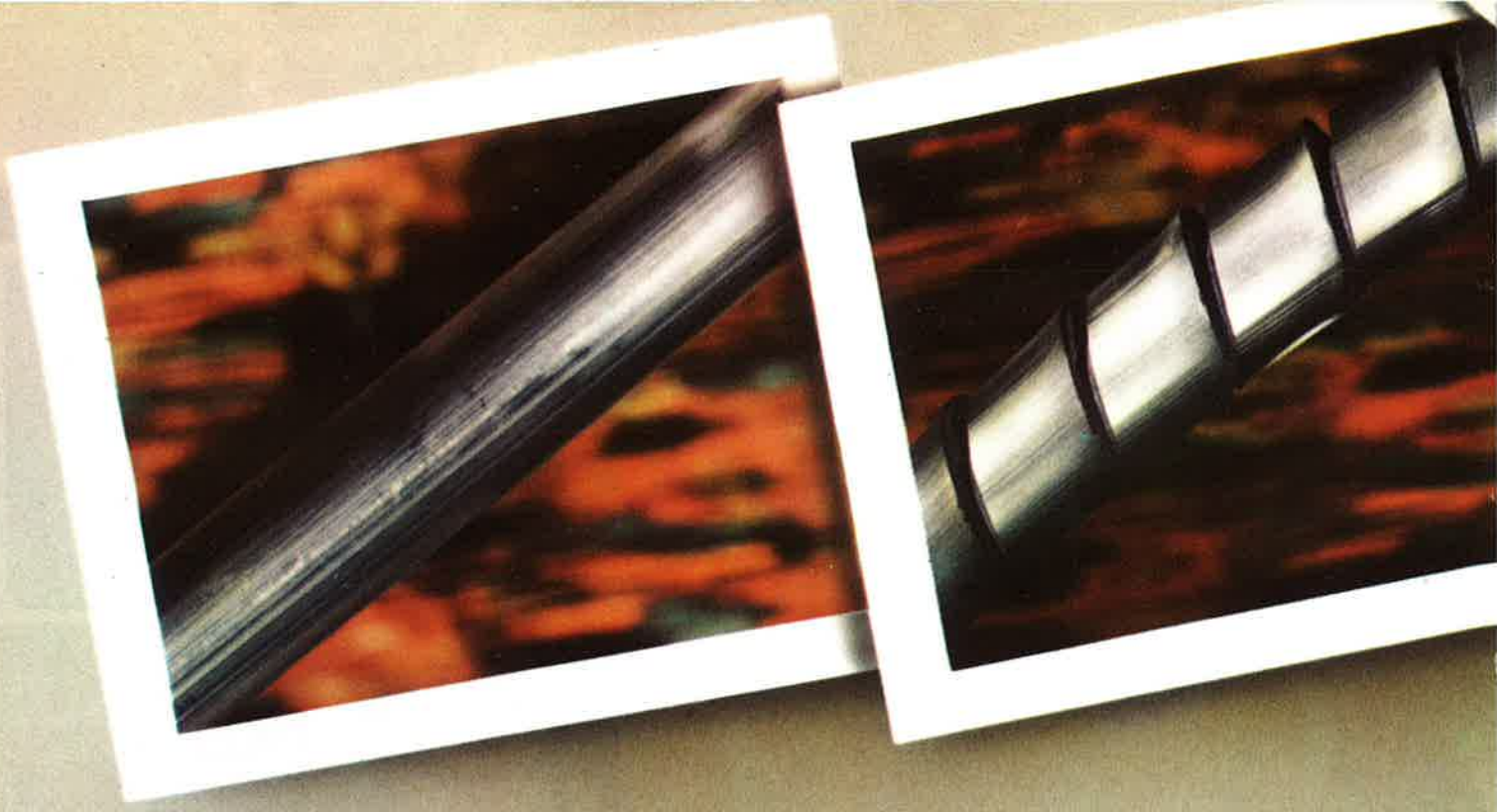
Coupon - Analytica 78

Veuillez me faire parvenir la documentation complète

Nom

Adresse

Chambre Officielle de Commerce Franco Allemande,
48, Rue de la Bienfaisance, F-75008 Paris,
Tél.: 2 93 44 60, 2 93 42 90



Revoyez immédiatement

Vous êtes au milieu d'un essai ou d'une expérience et tout à coup, vous commencez à voir les premiers résultats. Les voir apparaître sous vos yeux est une chose, mais pouvoir les enregistrer pour les étudier une minute plus tard peut être beaucoup plus important.

Les photos instantanées Polaroid vous disent tout de suite si vous avez bien photographié ce que vous vouliez, et dans certains cas, si votre expérience se déroule normalement. Quelle que soit la façon dont elle se déroule, vous aurez au moins le temps d'intervenir sans être obligé de repartir à zéro.

Ci-dessus, vous voyez un alliage non ferreux au cours d'un essai destructif d'extrusion. Quand l'essai est fini, il n'y a plus d'éprouvette. Mais il reste les photos Polacolor Polaroid qui continuent à fournir de précieuses informations.

Les appareils de laboratoire Polaroid permettent de couvrir tous les champs d'expériences : scientifiques, industrielles ou médicales.

Si ce que vous faites peut être photographié, un appareil Polaroid peut le faire en vous offrant le choix entre 13 films à développement instantané, en pack, en rouleau et au format 4 × 5.

L'appareil universel MP-4 vous offre pratiquement toutes les possibilités d'un studio photo. Vous pouvez l'utiliser pour la photomicrographie ou pour la photomacrographie. Ou pour faire des reproductions, ou des photos de petits objets ou de spécimens.

Otez l'appareil de sa colonne, fixez-le sur un pied et vous avez une chambre de studio.

Vous pouvez même transformer le MP-4 en agrandisseur professionnel. Il y a assez d'objectifs, d'obturateurs, de films, de platines et d'accessoires divers pour vous permettre de photographier à peu près tout.

Dans le domaine de la photomicrographie, le MP-4 se révèle un instrument de travail particulièrement pratique et efficace. Il suffit de remplacer l'objectif par un tube - raccord qui vient coiffer la sortie photo du microscope, simplement posé sur le plateau de l'appareil.

En photomicrographie, le MP-4 vous offre aussi la commodité et la précision de la mise au point sur dépoli. Le MP-4, c'est tous les appareils dont vous avez besoin réunis en un seul.

Quant à l'appareil instantané CU-5, il fait de la photo de près un jeu d'enfant. Il n'y a aucun calcul à faire, car l'ouverture et la distance sont préréglées. Il suffit de poser l'appareil sur le sujet à photographier et de déclencher. Le flash électronique intégré du CU-5 vous donne dans tous les cas, quel que soit le sujet ou le rapport de reproduction choisi, l'éclairage optimal.

Pour la photographie sur oscilloscope ou sur écran vidéo, il suffit de fixer à l'avant de l'appareil l'un des 6 cônes existants, de venir en appui contre l'écran et de presser la gâchette. Dans ce cas, le CU-5 n'utilise que la lumière émise par l'écran.

Il y a sûrement un appareil à développement instantané Polaroid qui vous fera gagner du temps ou de l'argent. Ou les deux. Ils sont d'une utilisation facile, parce qu'ils n'ont pas été conçus seulement à l'intention des photographes professionnels. Ils sont aussi faits pour les scientifiques, les médecins, les ingénieurs et les techniciens.

Vous voulez des informations supplémentaires, des conseils pour une application particulière ou une démonstration sur l'un des appareils de laboratoire ? Ecrivez-nous à Polaroid (Départ. Industrie), 57, rue de Villiers - 92202 Neuilly - Tél. 758.13.25.

Quand nous vous aurons montré nos appareils, il ne nous faudra qu'une minute pour développer nos arguments.

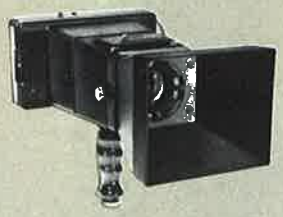
Polaroid

Appareils instantanés de laboratoire.

APPAREIL UNIVERSEL MP-4.

APPAREIL MACRO CU-5.

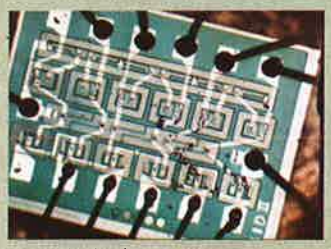
APPAREIL UNIVERSEL MP-4.



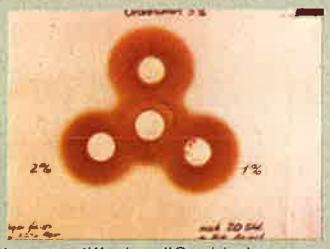
CU-5 VERSION CRT.

Polaroid 1978. Tous droits réservés. "Polaroid" et "Polacolor" sont des marques déposées de Polaroid Corporation. Cambridge, Mass., U.S.A.

les phases de vos essais.


Circuit intégré (10 X)

Maquette d'architecture



Immunodiffusion d'Ouchterlony

Création graphique

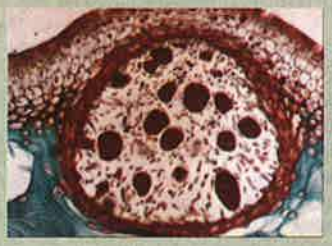
Timbre de collection

Orthodontie

Joaillerie

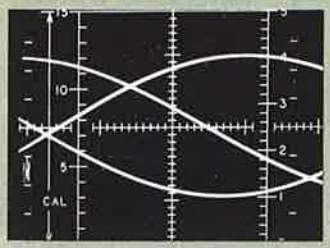
Empreinte digitale

Diatomées (825 X)

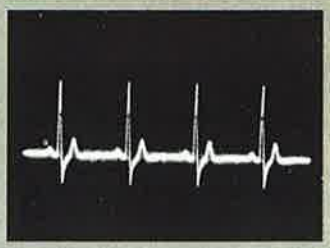

Fucus filiformis (150 X)

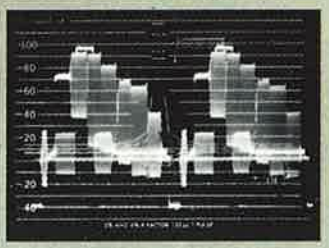
Spécimen botanique(300 X)

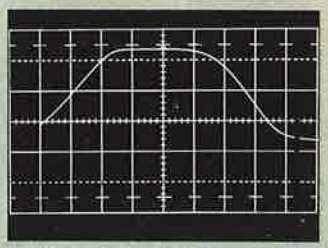
Fourmi (éclairage fond noir - 25 X)



Onde sonore


Electrocardiogramme


Signal TV


Générateur de signal

Suisse : Hardturmstrasse 175, Zürich 8037. Belgique : 113, rue du Colonel Bourg, 1140 Bruxelles.

La chromatographie en phase liquide moderne et ses applications

par Robert Rosset et Marcel Caude
(Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05).

R. Rosset

M. Caude

Introduction

La chromatographie en phase gazeuse fit son apparition dans les laboratoires d'analyse dans les années 50. Son développement fut si rapide, elle résolut avec tant d'élégance un si grand nombre de séparations complexes (par exemple dans l'industrie pétrolière où l'on séparait en 20 minutes des coupes dont l'analyse avait demandé 20 ans par distillation fractionnée avec les appareils Poldbielniak) qu'elle devint la plus importante méthode chromatographique. Son intérêt n'a pas diminué depuis cette époque, bien au contraire. Elle reste la technique de prédilection de l'analyse organique et elle a fait bien des progrès depuis avec le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse qui est un outil extraordinaire pour l'analyste, donnant en quelques minutes l'identité de dizaines de pics chromatographiques, ou encore l'emploi des colonnes capillaires dont le brevet est tombé récemment dans le domaine public et sur lesquelles les constructeurs déploient leur ingéniosité, proposant maintenant des chromatographes spécialement conçus pour l'emploi de ces colonnes dont la résolution est spectaculaire.

Pourtant la chromatographie en phase gazeuse avec ses exigences sur la volatilité et sur la stabilité thermique des substances à analyser ne couvrait qu'une faible partie de l'analyse organique, 20 % environ des substances connues. Pour les autres, il fallait soit traiter les échantillons préalablement à l'analyse de manière à préparer des dérivés volatils ou moins polaires, soit se résoudre à opérer par chromatographie en phase liquide. Jusqu'en 1970, celle-ci n'avait guère changé depuis trente ans : les séparations sur colonnes étaient longues et fastidieuses ; les détecteurs étaient peu nombreux et une fois la séparation effectuée, l'analyste contemplait avec résignation la centaine de tubes à essai qui garnissaient le plateau du collecteur de fractions et qu'il allait lui falloir analyser pour obtenir un chromatogramme.

Certes, vers 1950, était apparue la chromatographie sur couche mince qui était une version technologique simplifiée de la chromatographie en phase liquide et qui connut un succès considérable en raison de sa remarquable simplicité et des nombreux problèmes d'analyse qu'elle permettait de résoudre. Mais elle présentait un inconvénient majeur, elle se prêtait mal à l'automatisation et surtout

ne fournissait des résultats *quantitatifs* que difficilement et avec une précision médiocre.

D'une manière assez inhabituelle, c'est la réflexion des théoriciens de la chromatographie en phase gazeuse qui fut à l'origine, en 1969, des progrès décisifs de la chromatographie en phase liquide sur colonne. Ils montrèrent que l'accroissement de la rapidité des analyses passait par l'emploi de phases stationnaires de granulométrie fine et homogène. Les problèmes technologiques soulevés par l'emploi de ces phases (qu'il fallut également fabriquer) furent résolus.

Vers 1973, les premiers appareils commerciaux apparaissaient sur le marché de l'instrumentation, aussi bien chromatographes que détecteurs. Dès lors, les progrès furent très rapides et actuellement la méthode est en plein essor s'attaquant avec succès à d'innombrables problèmes de séparation, par exemple dans le domaine du métabolisme des médicaments qu'elle est en train de bouleverser.

Nous nous proposons ici de donner les principes de base de la méthode dont nous illustrerons les possibilités par quelques exemples de séparation issus de travaux réalisés dans notre laboratoire.

I. Place de la chromatographie en phase liquide (CPL) dans la classification des méthodes chromatographiques (1)

La CPL fait appel à quatre types de phénomènes fondamentaux :

● **l'adsorption** lorsque la phase stationnaire est un solide adsorbant (silice, alumine) et que la séparation est fondée sur les différences d'adsorption des molécules du mélange par la phase fixe. On parle aussi de chromatographie liquide-solide. C'est en général la meilleure méthode pour la séparation d'isomères de position ou de composés polyfonctionnels. Elle permet aussi la séparation de composés portant des groupements fonctionnels différents en fonction de leur polarité. Par contre, les chaînes hydrocarbonées, très peu polaires, n'ayant que peu d'influence sur l'adsorption, cette méthode ne convient pas pour la séparation des composés qui diffèrent entre eux seulement par le nombre ou la longueur des radicaux alkyles. C'est en chromatographie d'adsorption que l'on trouve actuellement les phases ayant atteint le plus grand degré de perfection : silices poreuses de granulométrie fine et homogène (5 µm), sphériques ou de formes irrégulières de surfaces spécifiques variées, alumines.

● **le partage,** lorsque la séparation est fondée sur des différences de solubilité (ou plus généralement d'interactions) des molécules à séparer dans la phase liquide qui imprègne ou qui est greffée sur un solide convenable. On parle alors de chromatographie liquide-liquide. Actuellement, on n'utilise pratiquement plus que les phases greffées sur silice. Celles-ci peuvent être polaires (par exemple silices greffées alkylnitrile -CN ou amine $-NH_2$, ou à groupements nitro $-NO_2$ ou alcool -OH) et la phase mobile utilisée est peu polaire. C'est la chromatographie de partage classique. Elle est surtout utilisée pour la séparation des composés polaires, trop fortement retenus sur les adsorbants.
On dispose également de phases greffées peu polaires, silices dites -CH, par exemple à greffons octadécyl ou octyl. La phase mobile est alors polaire et on parle de chromatographie à polarité de phases inversée (ou plus simplement mais incorrectement «à phases inversées»). Elle est utilisée pour la séparation des composés non polaires tels les hydrocarbures à longue chaîne.

● **le partage par formation de paires d'ions** : cette technique peut être mise en œuvre en partage classique (la phase stationnaire est alors souvent de la silice de fine granulométrie ou en partage à polarité de phases inversée (sur silice greffée octadécyl ou octyl).
Elle est utilisée pour la séparation de substances ionisées ou ionisables. Par exemple, si le soluté est un anion A^- on formera une paire d'ions avec un cation B^+ (appelé «contre-ion») qui sera extraite par la phase mobile.
Le choix raisonné de la nature et de la concentration du contre-ion, de la phase mobile, de la force ionique et du pH permet d'obtenir une très grande sélectivité.

● **l'échange d'ions** : la phase stationnaire est alors un échangeur d'ions généralement constitué d'un haut polymère du type polystyrène réticulé par du divinylbenzène et comportant des groupements fonctionnels ionisés ou ionisables. Les échangeurs d'ions se prêtent bien à la séparation des substances ionisées. Toutefois, ils permettent aussi la séparation de molécules variées en raison d'interactions possibles avec le réseau macromoléculaire de l'échangeur.

● Nous laisserons de côté la chromatographie **d'exclusion** (dite encore de perméation ou de filtration sur gel) fondée sur la séparation des molécules en fonction de leur taille et qui est plutôt réservée aux produits de masses moléculaires élevées (> 2000).

II. Caractéristiques de la chromatographie en phase liquide moderne

Il faut faire intervenir trois grandeurs : les coefficients de diffusion dans les liquides, la viscosité et la compressibilité des liquides.

II. 1. Coefficients de diffusion

Ils sont de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} $cm^2.s^{-1}$, de sorte que les vitesses de diffusion dans la phase mobile stagnant dans les pores de la phase stationnaires sont faibles et les échanges entre phase stationnaire et phase mobile sont lents. Avec les colonnes classiques remplies de phases stationnaires de granulométrie de l'ordre de 100 à 200 µm, on était obligé de faire percoler la phase mobile à faible vitesse, d'où des séparations longues.
Pour accélérer les séparations, il faut accroître la vitesse des échanges, ce qui peut être obtenu de deux manières différentes :

a) en utilisant des phases stationnaires de granulométries très fines, la profondeur des pores diminuant avec la taille des particules. Actuellement, on n'utilise guère que des grains de 10, ou mieux, de 5 µm. Le gain d'efficacité des colonnes est considérable.
De nombreux auteurs [2-7] ont montré, en effet, que l'on avait entre la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT) H qui mesure l'efficacité d'une colonne chromatographique et le diamètre d_p des particules de phase stationnaire une relation du type $H = A\, d_p^{\beta}$, A et β étant des constantes pour une colonne et une séparation données avec β de l'ordre de 1,8. Diviser le diamètre des particules par 2 multiplie donc par 3,5 le nombre de plateaux contenus dans une colonne de dimensions données.
Nous verrons plus loin les problèmes technologiques que pose l'emploi de ces fines particules : remplissage des colonnes et perte de charge.

b) En utilisant des phases stationnaires dites «pelliculaires» constituées d'un support sphérique imperméable à la phase liquide, par exemple des billes de verre, sur lequel on dépose une fiche couche superficielle de la phase stationnaire qui peut être aussi bien des microsphères de silice qu'une pellicule de résine échangeuse d'ions. Le diamètre du support est généralement de l'ordre de 30 à 50 µm, tandis que l'épaisseur de la pellicule est d'environ 1 à 2 µm. Le principal inconvénient de ces supports est leur très faible capacité (100 à 1000 fois plus faible que celle des supports entièrement poreux). Ils ne peuvent pas être utilisés en chromatographie préparative, ni en chromatographie analytique pour l'analyse des traces où l'on doit alors injecter des quantités importantes d'échantillons (pour ne pas être en-dessous de la limite de sensibilité du détecteur), ce qui entraîne une surcharge des colonnes. Ces supports qui ont joué (et jouent encore) un rôle important ont tendance aujourd'hui à disparaître au profit des supports entièrement poreux de fine granulométrie.

II. 2. Viscosité et perte de charge

La perte de charge d'une colonne en fonction de la vitesse linéaire de la phase mobile est donnée, en première approximation, par la loi de Darcy que nous écrirons sous la forme :

$$\Delta P = 10^{-3} \frac{\eta L v}{d_p^2}$$

dans laquelle :
ΔP est la perte de charge en bars
n est la viscosité de la phase mobile en poise
L est la longueur de la colonne en cm
v est la vitesse linéaire de la phase mobile en $cm.s^{-1}$
d_p est le diamètre des particules en cm.

La perte de charge est proportionnelle à la viscosité de la phase mobile (laquelle est de l'ordre de la centipoise) et inversement proportionnelle au carré du diamètre des particules.

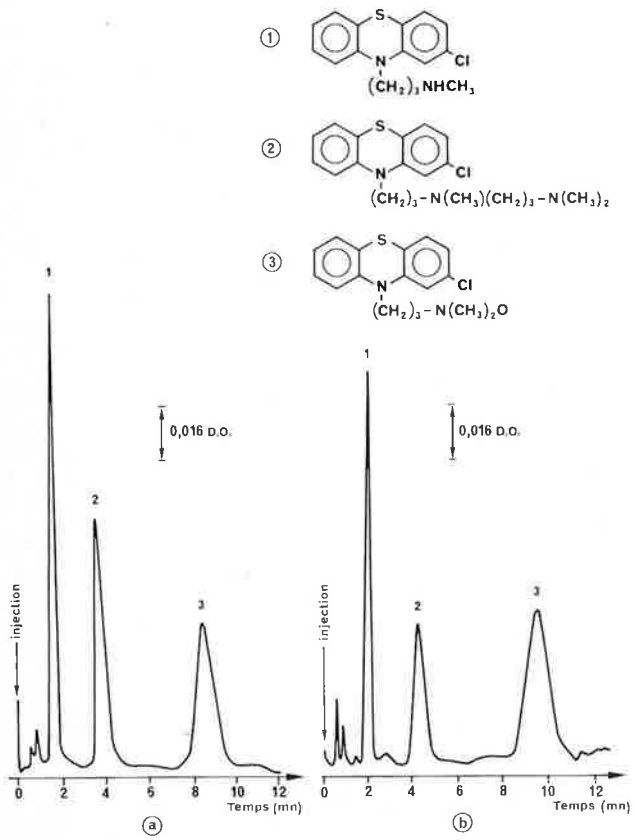


Figure 1. Organisation de la séparation de trois phénothiazines par chromatographie d'adsorption sur Sphérosil XOA 600 (d'après 9)

a) Colonne : longueur 25 cm; diamètre intérieur 2,1 mm (1/8"); d_p : 10 µm ; v : 0,7 $cm.s^{-1}$;ΔP : 35 bars.
b) Colonne : longueur 3 cm ; diamètre intérieur : 4,8 mm (1/4") ; d_p : 5 µm ; v : 0,09 $cm.s^{-1}$; ΔP : 1,5 bar.

Phase mobile : acétate d'éthyle anhydre, acétate d'éthyle saturé d'eau, méthanol anhydre, éthylamine en solution aqueuse à 33 % 60 : 20 : 20 : 0,25 (en volume).

Ceci explique que, surtout au début du développement de la méthode, on ait été amené pour avoir des vitesses linéaires de phase mobile de l'ordre de 1 $cm.s^{-1}$ (ce qui était l'ordre de grandeur de celles réalisées en chromatographie en phase gazeuse et que l'on essayait d'atteindre) à opérer sous des pressions de 100 à 200 bars. Chromatographie en phase liquide moderne était alors synonyme de haute pression et il faut dire que certains constructeurs entretenaient la confusion en proposant des appareils capables de travailler sous pressions élevées.

Les nombreux travaux sur l'optimisation [8,9] des séparations chromatographiques ont montré qu'en fait, pour de très nombreuses séparations, on pouvait opérer à des pressions modérées, de quelques bars à quelques dizaines de bars, ceci à la condition de ne pas rechercher des séparations trop rapides. Il est un fait qu'en analyse une durée de 20 mn est souvent suffisante. On opère alors avec une vitesse assez faible de la phase mobile (de l'ordre de 0,1 $cm.s^{-1}$), une colonne courte ($\leqslant$ 10 cm de longueur) remplie de phase stationnaire de granulométrie 5 µm.

Par exemple, la figure 1 montre qu'une séparation de phénothiazines réalisée en 10 mn avec une colonne de 25 cm remplie de silice 10 µm sous une pression de 35 bars (v = 0,7 $cm.s^{-1}$) peut être réalisée avec des résultats identiques du point de vue durée et résolution avec une colonne de 3 cm seulement remplie de silice 5 µm sous une pression de 1,5 bar (v= 0,09 $cm.s^{-1}$).

Ceci est très important car l'optimisation bien comprise des séparations par CPL ouvre la voie à des chromatographes simplifiés (à pression de gaz par exemple) peu onéreux, ce qui est essentiel si l'on veut que la méthode se développe en analyse de routine.

II. 3. Incompressibilité des liquides

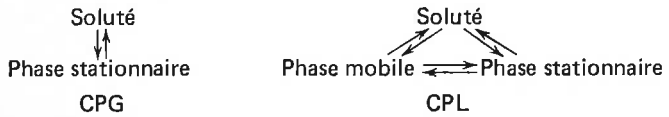
Aux pressions habituellement utilisées en CPL (< 300 bars) les liquides peuvent être considérés, à quelques exceptions près, comme incompressibles. L'emploi de ces pressions n'est donc pas dangereux.

Remarque : nous avons dit plus haut que l'on pouvait souvent effectuer les séparations sous des pressions modérées. Pourtant la plupart des laboratoires s'équipent avec des chromatographes haute pression. La contradiction n'est qu'apparente. Tout d'abord, le remplissage des colonnes chromatographiques avec des supports de faible granulométrie doit se faire obligatoirement par voie humide : on injecte dans la colonne sous haute pression (400 bars en général) une suspension du support chromatographique dans un liquide convenable. Par suite, il faut disposer, ne serait-ce que pour remplir les colonnes, d'un chromatographe haute pression. D'autre part, dans la recherche des conditions d'une séparation, il est fréquent que l'on ait à opérer avec des colonnes pouvant atteindre 25 cm et plus, et certaines phases mobiles ont une viscosité telle (par exemple les mélanges eau-alcool couramment utilisés en chromatographie de partage à polarité de phases inversée ou les solutions aqueuses salines en chromatographie d'échange d'ions), que des pressions de 100, 200 ou 400 bars peuvent être nécessaires.

III. Efficacité des séparations par CPL

En plus de l'emploi de phases stationnaires très fines qui sont intéressantes sur le plan cinétique, trois raisons militent en faveur de la CPL sur le plan thermodynamique pour résoudre des séparations difficiles.

1. Alors qu'en chromatographie en phase gazeuse (CPG) il n'y a que des interactions du soluté avec la phase stationnaire, en CPL il y a des interactions avec la phase stationnaire et avec la phase mobile d'où des possibilités beaucoup plus grandes.



2. Les phases stationnaires de la CPL sont très variées : adsorption, partage, échange d'ions, et peuvent résoudre des problèmes divers.

3. On opère généralement à la température ordinaire. Or les interactions moléculaires augmentent d'intensité lorsque la température diminue.

IV. L'appareillage en chromatographie en phase liquide (11)

Nous avons représenté sur la figure 2 le schéma de principe d'un chromatographe en phase liquide ; le système le plus simple, fonctionnant à composition de solvant constante est figuré en trait plein (régime isocratique). On peut y adjoindre :

- un dispositif pour gradient qui peut être soit une seconde pompe commandée par un programmateur, soit plus récemment, un micro-

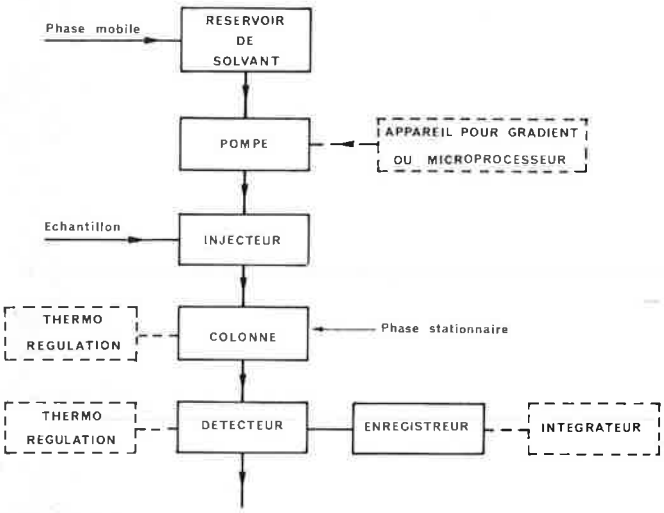


Figure 2. Schéma de principe d'un chromatographe en phase liquide.

processeur permettant d'automatiser et de contrôler l'ensemble des conditions opératoires, en particulier le volume d'admission des solvants dans la chambre de mélange ;
- un intégrateur en vue de l'automatisation des analyses quantitatives ;
- des dispositifs de thermorégulation, soit pour la colonne chromatographique placée dans une enceinte thermorégulée, soit pour le détecteur, en raison de la grande sensibilité de certains types de détecteurs aux fluctuations de température.

Les différentes parties de l'appareillage en contact avec la phase mobile sont construites en acier inoxydable type 316, qui présente le double avantage d'une remarquable tenue à la pression et d'une bonne résistance à la corrosion chimique.
Notons cependant la nécessité de débarrasser les solutions aqueuses de l'oxygène dissous et d'éviter les milieux chlorure et fluorure.

Nous examinerons succinctement les éléments principaux de l'appareillage :

IV. 1. Systèmes de pompage

Ils doivent avoir des pressions de refoulement élevées ($\geqslant$ 350 bars) et des débits volumiques suffisants (600 $ml.h^{-1}$).
On distingue deux types de pompes :
- les pompes mécaniques
- les pompes pneumatiques.

a) Pompes mécaniques : les pompes mécaniques peuvent être à piston, à diaphragme ou du type «seringue».

Les pompes à piston ou à diaphragme connaissent un grand succès et leur utilisation tend à se généraliser. Elles présentent l'avantage de pouvoir délivrer un volume illimité de solvant et se prêtent bien, du fait de leur faible volume mort, aux techniques de recyclage. Par contre, elles présentaient l'inconvénient de fournir un débit pulsé, mais la mise au point de plusieurs corps de pompe fonctionnant avec un déphasage approprié (180 ou 120°) associé à un système d'électrovannes commandées électroniquement permet d'obtenir un débit de phase liquide sans pulsation.

Les pompes seringues dans lesquelles un piston se déplace à l'aide d'une vis sans fin actionné par un moteur pas à pas, ont l'avantage de refouler le liquide à vitesse constante sans aucune pulsation et ceci à de très fortes pressions (600 bars). Elles ont l'inconvénient de ne pouvoir délivrer qu'un volume limité de solvant et de nécessiter un rinçage soigné de la seringue lors du changement de la nature du solvant.

b) Pompes pneumatiques : ces pompes fonctionnent sous l'effet de la pression d'un gaz, soit directement sur la phase mobile, soit sur un réservoir déformable placé dans une enceinte pressurisée, soit encore sur un piston qui isole la phase mobile de ce gaz. Grâce à de grands coefficients d'amplification, on peut atteindre des pressions élevées à partir de pressions de gaz modérées : par exemple, dans le cas de la pompe Haskel pour chromatographie, on peut obtenir des pressions d'utilisation de 460 bars pour une pression d'entrée maximale de 10 bars sur le piston primaire (le rapport des surfaces des pistons est de 46).

Comme l'obtention de chromatogrammes reproductibles exige la constance à ± 1 % près du débit de la phase mobile, il est nécessaire (sauf pour les pompes «seringues») de disposer d'un système de régulation du débit de la phase mobile. En général, les pompes sont équipées d'un asservissement électronique, le débit est calculé en continu à partir d'une mesure de pression différentielle, de part et d'autre d'une perte de charge calibrée, la viscosité du solvant utilisé étant préalablement mise en mémoire.

IV. 2. Injecteurs (figure 3)

Il existe deux méthodes d'introduction de l'échantillon au sommet de la colonne, les injecteurs à seringue, les vannes à boucle d'échantillonnage.

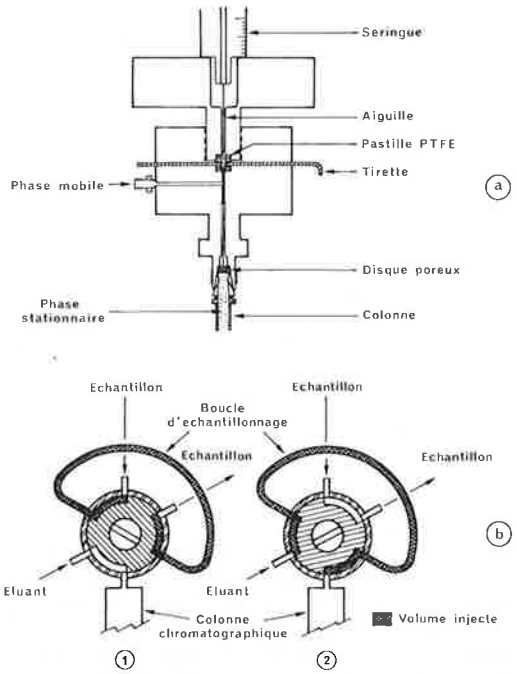


Figure 3. a) Schéma d'un injecteur à seringue du type «stop-flow». b) Vanne à boucle d'échantillonnage (1) : remplissage de la boucle (2) : injection de l'échantillon sur la colonne.

a) Injecteurs à seringue (figure 3a)
Avec ce type d'injecteur, l'injection est effectuée au moyen d'une seringue soit au travers d'un septum, la phase mobile étant en mouvement («continuous flow»), soit à l'arrêt («stop-flow»). La première méthode est recommandée pour des pressions n'excédant pas 200 bars (bien que des seringues pouvant supporter des pressions de 600 bars soient maintenant commercialisées). La seconde méthode est à la fois plus simple d'utilisation, compatible avec des pressions élevées et présente la même efficacité que la première du fait de la très faible diffusion de l'échantillon dans la phase liquide.
Les injecteurs à seringue permettent d'introduire l'échantillon au centre de la colonne dans des conditions d'efficacité optimale. En revanche, les résultats sont moins reproductibles qu'avec les vannes d'échantillonnage. Les injecteurs à seringue conviennent donc particulièrement bien aux analyses qualitatives.

b) Vannes d'échantillonnage
La solution à injecter, préalablement introduite dans une boucle ou un tiroir de volume connu, est entraînée en tête de colonne, après rotation ou translation de la vanne, par la phase mobile (figure 3b).
Ce type d'injecteur se prête bien aux injections sous haute pression aux analyses répétitives et à leur automatisation. Par ailleurs, en

permettant l'introduction de volumes importants, il convient bien aux séparations à des fins semi-préparatives ou préparatives.

IV. 3. Détecteurs

Le détecteur est l'un des organes essentiels d'un chromatographe en phase liquide puisqu'il permet de suivre en continu la séparation et de mesurer la concentration des solutés.
A la différence de la chromatographie en phase gazeuse, la CPL ne possède pas à l'heure actuelle de détecteur universel pratique et de détecteurs spécifiques de grande sensibilité.
Actuellement, les détecteurs à absorptiométrie dans l'ultraviolet ou le visible et la réfractométrie différentielle sont les plus utilisés.

a) Détecteurs à absorptiométrie dans l'ultraviolet et le visible
Après les détecteurs à longueur d'onde fixe (254 ou 280 nm), l'apparition sur le marché de spectrophotomètres à longueur d'onde variable (de 190 à 700 nm) a considérablement étendu leur domaine d'application ; ils restent cependant des détecteurs spécifiques dont la réponse dépend essentiellement du coefficient d'absorption molaire du soluté.

Le volume mort des cellules est généralement de 8 µl pour un chemin optique de 1 cm et le temps de réponse est de l'ordre de 0,5 seconde. Ceci permet d'atteindre des quantités minimales détectables de l'ordre du nanogramme de substance dans les cas favorables. La plupart des solvants utilisés en CPL étant transparents dans le visible et l'ultraviolet, ce type de détecteur est très bien adapté pour la mise en œuvre de l'élution graduée.

Formation de dérivés détectables
On peut élargir le domaine d'application du détecteur précédent en réalisant avant ou après l'injection des solutés des réactions de dérivation conduisant à des produits détectables.

Dérivation avant l'injection
Un certain nombre de produits sont déjà commercialisés (Chromatags Regis), dans le cas en particulier des acides carboxyliques, amines, amino-acides, alcools, aminophénols, cétones, aldéhydes.

Dérivation après l'injection
Les très nombreuses données accumulées en chromatographie sur couche mince concernant des réactions spécifiques donnant naissance à des composés colorés ou fluorescents permettent d'envisager des détections par réaction colorée en sortie de colonne chromatographique, puis utilisation d'un spectrophotomètre UV-visible ou d'un fluorimètre.
Les applications de ce genre de détecteur sont pour l'instant limitées à des mélanges complexes dans le domaine biologique [12, 13]. Les sensibilités atteintes sont en général grandes et la spécificité très bonne.

b) Réfractomètres différentiels
Le réfractomètre différentiel mesure en continu la différence d'indice de réfraction entre la phase mobile et l'effluent de la colonne. Sa principale qualité est donc son caractère universel, sauf dans le cas relativement rare où le soluté et la phase mobile ont rigoureusement le même indice de réfraction.

Le réfractomètre le plus récent (Optilab, commercialisé en France par les sociétés Interlabe et Touzart & Matignon) mesure en permanence à l'aide d'un interféromètre la différence de chemin optique entre les cellules de mesure et de référence produite par la variation d'indice de réfraction, lors du passage du soluté (figure 4). Cette conception permet d'une part d'atteindre une détectabilité environ 10 fois plus faible qu'avec les autres dispositifs (réfractomètre de Fresnel, réfractomètre à déviation) et d'autre part, d'utiliser des cuves à circulation de faible volume mort (5 µl). Le plus grave défaut de la réfractométrie, c'est-à-dire son manque de sensibilité, se trouve ainsi atténué (la sensibilité de ce réfractomètre demeure toutefois environ 10 fois plus faible que celle des détecteurs par absorptiométrie dans l'ultraviolet). Il n'en reste pas moins que la réfractométrie nécessite une parfaite régulation de la température de la phase mobile, ce qui exige d'utiliser un ultrathermostat (± 0,01 °C) et interdit tout gradient d'élution.

Les perspectives nouvelles des méthodes de détection en CPL sont explorées selon deux voies différentes [14] :
- d'une part, on recherche des détecteurs spécifiques, sensibles et relativement peu onéreux ;
- d'autre part, il serait intéressant de disposer d'un détecteur universel et sensible permettant les gradients d'élution.

La première voie a déjà conduit à la commercialisation récente de fluorimètres, spectrofluorimètres et de détecteurs électrochimiques.

c) Fluorimètres
Cette méthode de détection récemment introduite remporte déjà un grand succès du fait de sa sélectivité et de sa sensibilité. Un schéma de principe de l'appareil est donné sur la figure 5.

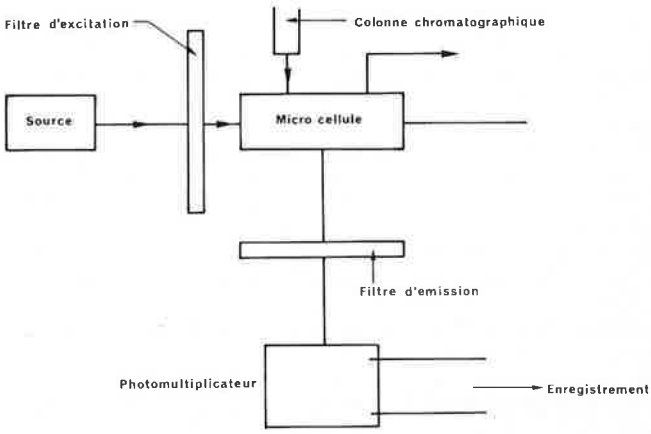


Figure 5. Schéma de principe d'un spectrofluorimètre.

Comme pour la détection par absorptiométrie dans l'ultraviolet, le domaine d'application de la fluorimétrie peut être élargi par la préparation de dérivés fluorescents soit avant l'injection, soit en sortie de colonne chromatographique.

Comme le montre la figure 6, la grande spécificité et sensibilité de ce détecteur le rend très utile dans le cas de l'analyse de traces. On peut ainsi détecter jusqu'à 5 picogrammes de LSD, soit 2.10^{-14} mole dans des drogues [15].

d) Détecteurs électrochimiques
Ces détecteurs utilisent les propriétés oxydo-réductrices des solutés, ce qui suppose que l'effluent de la colonne chromatographique soit suffisamment conducteur pour permettre le passage du courant.
On peut classer les détecteurs électrochimiques en deux catégories : les détecteurs coulométriques [16-19] qui réalisent l'électrolyse totale

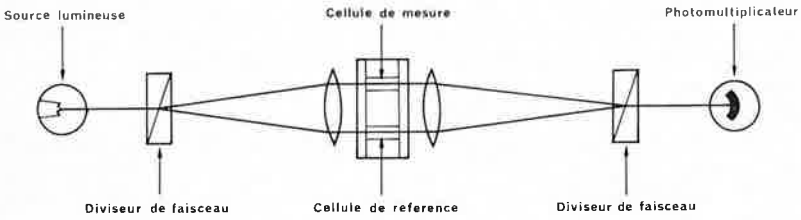


Figure 4. Schéma de principe du réfractomètre différentiel par mesure interférométrique de la différence de chemin optique entre les deux cuves (d'après un document Optilab).

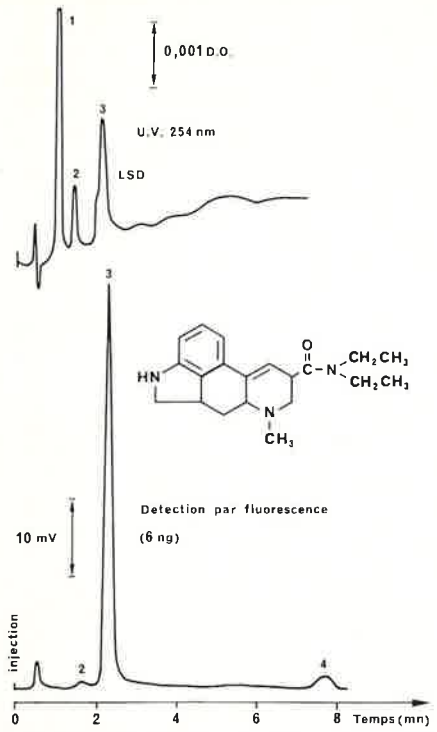


Figure 6. Séparation du L.S.D. par chromatographie de partage à polarité de phases inversée (d'après 15).
Colonne Micropak MCH-10 de 25 cm de long et de 2,2 mm de diamètre intérieur.
Phase mobile : solution aqueuse de carbonate d'ammonium 0,1 M, acétonitrile 50 : 50 (en volume).
Débit : 60 ml.h^{-1}. Détection par fluorescence ; excitation à 330 nm; émission > 420 nm.

du soluté lors de son passage dans la cellule et qui pour de multiples raisons sont mal adaptés à la chromatographie en phase liquide, et les détecteurs ampérométriques [20-22] qui n'effectuent qu'une électrolyse partielle du soluté.

Nous avons mis au point au laboratoire [23] un détecteur ampérométrique (figure 7) équipé d'une cellule de très faible volume mort (1 µl). Des détectabilités voisines de 10^{-10} mole sont couramment

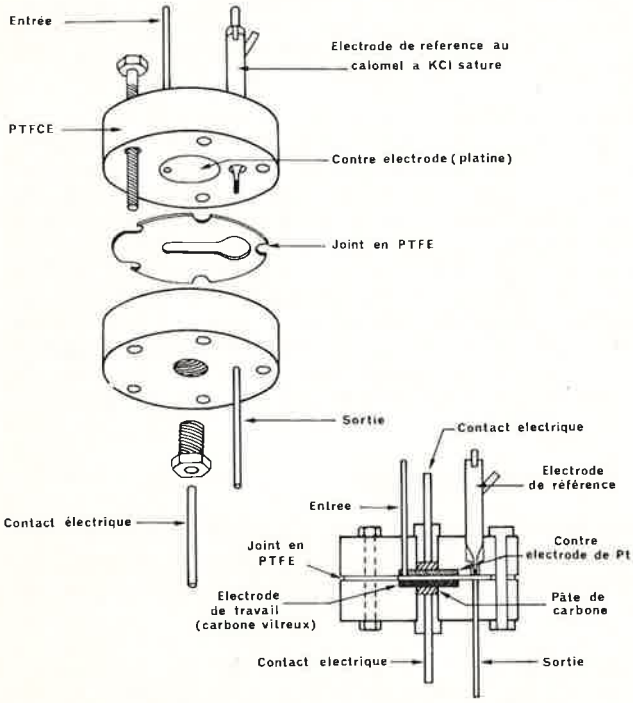


Figure 7. Schéma d'un détecteur électrochimique.

atteintes pour de nombreux composés organiques. Dans le cas des amines aromatiques, des dérivés phénoliques, des carbazoles, des amphétamines, etc. la limite atteint 10^{-14} mole.

La détection électrochimique se généralise actuellement : plusieurs revues concernant son utilisation en chromatographie viennent d'être publiées [24, 25], et, d'autre part, quatre détecteurs ont été commercialisés.

La seconde voie est celle du couplage en ligne chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse.
Disons tout de suite que ce mode de détection peut sembler incompatible avec la CPL [26]. En effet, d'une part le volume de phase mobile à éliminer après évaporation dépasse largement les capacités de pompage des systèmes de vide utilisés en spectrométrie de masse, d'autre part les solutés traités en CPL sont, soit thermolabiles, soit peu volatils, ce qui est, dans les deux cas, peu favorable à leur vaporisation aux températures de source.

Toutefois, quatre solutions sont proposées pour s'affranchir de ces difficultés :
- utilisation d'un diviseur d'effluent à l'entrée du spectromètre de masse [27-29] ;
- utilisation d'une source à pression atmosphérique [30] ;
- enrichissement de l'effluent en soluté à l'aide d'un séparateur à membrane [31] ;
- enrichissement de l'effluent en soluté par évaporations successives du solvant [32] (passage de l'effluent à l'aide d'un fil dans plusieurs chambres à vide).

Les principaux avantages de ce mode de détection sont sa grande sensibilité (10^{-5} à 10^{-11} g de soluté), son caractère universel et ses possibilités d'identification des solutés inconnus.
Cependant, le coût de l'appareillage et sa haute technicité en feront plutôt un «détecteur» de recherche destiné à des spécialistes qu'un appareil de routine.

IV. 4. Gradient d'élution

La mise en œuvre d'un gradient d'élution lors de la séparation de mélanges complexes permet d'optimiser les valeurs des facteurs de capacité et par là de réduire les temps d'analyse. La programmation de solvant en CPL joue le même rôle que la programmation de température en CPG.
Deux dispositifs de gradient sont utilisés : l'un faisant appel à une seule pompe, l'autre à deux pompes.

a) Dispositif à une seule pompe (figure 8)
La pompe utilisée est toujours une pompe à piston. Le serpentin C d'un volume voisin de 140 ml est préalablement rempli avec le solvant B. Ensuite, la forme du gradient est conditionnée par la

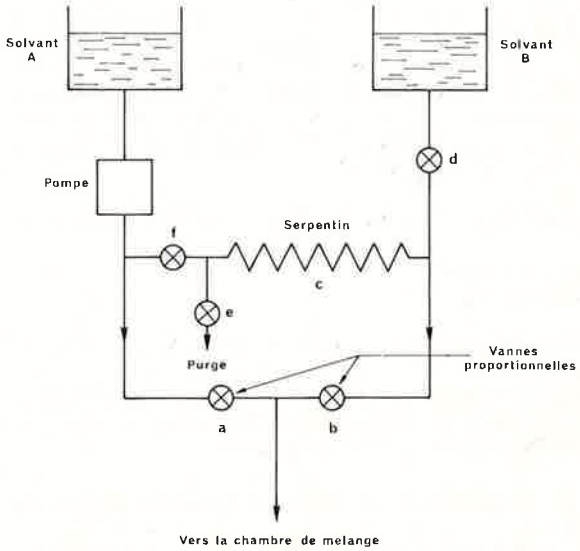


Figure 8. Schéma de principe d'un gradient d'élution avec une seule pompe (d'après 33).

commande électronique des vannes proportionnelles a et b (le volume des solvants A et B admis dans la chambre de mélange est proportionnel aux temps d'ouverture des vannes [33]).
La version la plus moderne (figure 9) utilise trois solvants avec une vanne proportionnelle à trois voies commandée par un microprocesseur [34].

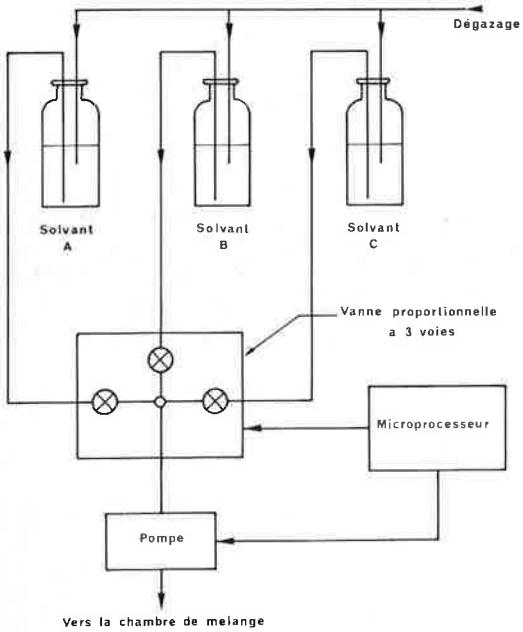


Figure 9. Schéma de principe d'une élution graduée avec trois solvants et une seule pompe commandée par un microprocesseur (d'après un document Spectra-Physics).

b) Dispositif à deux pompes (figure 10)
Ce dispositif très fiable et reproductible présente l'inconvénient par rapport au système précédent, d'immobiliser deux pompes ; notons cependant qu'en général ces deux pompes peuvent être débranchées très facilement pour être utilisées séparément en analyse de routine par exemple.

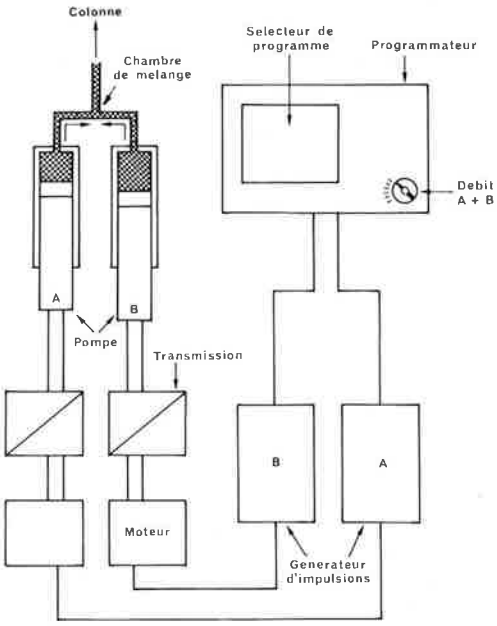


Figure 10. Schéma de principe d'un gradient d'élution avec deux pompes (d'après 1).

V. Exemples d'applications

Nous avons choisi quelques exemples de séparations réalisées au laboratoire et faisant appel à la chromatographie d'adsorption, de partage et d'échange d'ions.

V. 1. Chromatographie d'adsorption

a) Séparations de produits pharmaceutiques associés dans divers médicaments [35]
L'industrie pharmaceutique associe généralement dans les médicaments commerciaux différentes substances dont les effets se veulent complémentaires.
Le contrôle des médicaments exige donc des méthodes rapides et précises permettant de doser les différents constituants des préparations considérées. Nous montrons ici sur trois exemples comment la chromatographie en phase liquide peut s'appliquer au contrôle rapide de nombreux médicaments. S'agissant de composés présentant des groupements fonctionnels différents, toutes ces séparations ont été réalisées par adsorption sur silice entièrement poreuse et sphérique (Sphérosil XOA 600 5 µm).

● *Séparation de la benzocaïne et des chlorhydrates de procaïne et de tétracaïne*
On rencontre ces trois composés dans un anesthésique dentaire. Leur séparation est représentée figure 11.

● *Séparation du phénobarbital, de la caféine, de l'amidopyrine et de la nicotinamide*
Ces quatre substances sont associées dans des médicaments antipyrétiques. Une séparation en 10 minutes environ avec un solvant unique est possible comme en témoigne la figure 12.

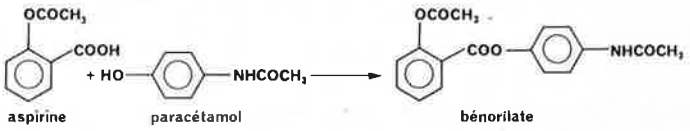
● *Séparation de la lignocaïne, de l'acétate d'hydrocortisone et de la butazolidine.*
On rencontre de tels mélanges dans les pommades anti-inflammatoires. La séparation à l'aide d'un solvant unique serait possible mais elle entraîne une durée d'analyse prohibitive ; c'est la raison pour laquelle nous avons opéré par élution graduée. Le gradient utilisé et la séparation obtenue sont représentés sur la figure 13.

b) Séparation d'hydrocarbures aromatiques [36]
La caractérisation des hydrocarbures contenus dans les coupes pétrolières est un problème constant de l'industrie du pétrole.
A titre d'exemple, la figure 14 représente la séparation en régime isocratique de onze hydrocarbures susceptibles d'être rencontrés dans des coupes pétrolières et en particulier dans beaucoup de lubrifiants. On remarquera la résolution totale des 1,2 et 3,4 benzopyrènes ; ces produits sont souvent présents à l'état de traces dans les huiles de coupe et le 1,2 benzopyrène est cancérigène [37].

Il est important d'insister sur le fait que la reproductibilité des séparations réalisées par chromatographie d'adsorption dépend de l'activité de la phase stationnaire, elle-même fonction de sa teneur en eau, donc de celle de la phase mobile en équilibre avec elle [39, 38]. Il est indispensable que la teneur en eau de la phase mobile soit en équilibre avec celle de l'adsorbant. Nous avons soit adopté la méthode décrite dans [40] qui consiste à doser l'eau avec précision dans la phase mobile à l'entrée et à la sortie de la colonne et à ajuster la teneur en eau de l'influent de manière à ne plus observer de variation de la teneur en eau entre les solutions influente et effluente, soit utilisé des solvants isohydriques [41] c'est-à-dire des solvants dont la teneur en eau est en équilibre avec celle de l'adsorbant.

V. 2. Chromatographie de partage

a) Identification et dosage des impuretés éventuelles du bénorilate [42]
Le bénorilate provient de la réaction d'estérification de l'acide acétylsalicylique (aspirine) par le p. acétylaminophénol selon la réaction :



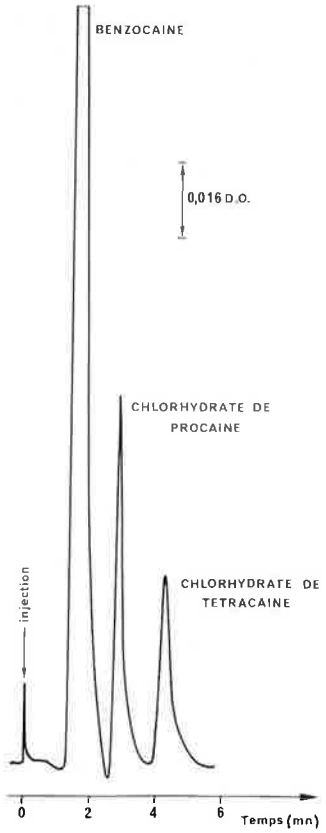
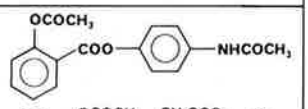
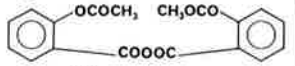
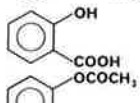
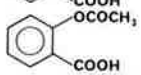
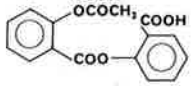
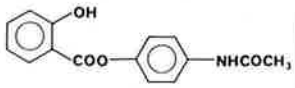
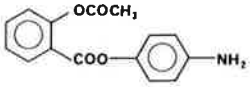
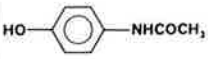
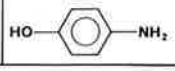


Figure 11. Séparation de la benzocaïne et des chlorhydrates de procaïne et de tétracaïne.
Colonne : longueur 15 cm ; diamètre intérieur 0,48 cm (1/4").
Phase mobile : acétate d'éthyle-méthanol-éthylamine en solution aqueuse à 50 % (p/v) (93 : 6,86 : 0,14). Teneur en eau : 0,13 %. Débit : 80 ml.h^{-1}. Injection de 10 µl d'une solution contenant 0,5 g de benzocaïne, 0,07 g de chlorhydrate de procaïne et 0,1 g de chlorhydrate de tétracaïne dans 100 ml de phase mobile. Détection U.V. à 254 nm, ΔP : 30 bars.

Tableau I

NOMS	Formules
acétoxy-2 benzoate d'acétamido-4 phényl (bénorilate)	
anhydride acétylsalicylique	
acide salicylique	
acide acétylsalicylique (aspirine)	
acide acétylsalicylsalicylique	
hydroxy-2 benzoate d'acétamido-4 phényl (salophène) (ester salicylique du N-acétyl p-aminophénol)	
acétoxy-2 benzoate d'amino-4 phényl (ester acétylsalicylique du p.aminophénol)	
N-acétyl para-aminophénol (paracétamol)	
para-aminophénol	

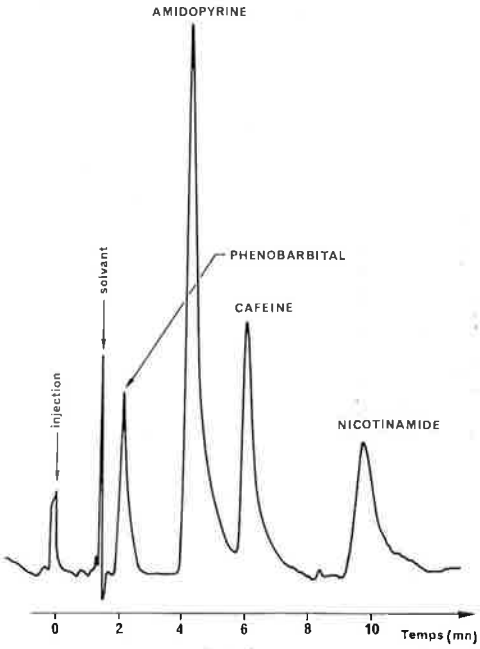


Figure 12. Séparation du phénobarbital, de l'amidopyrine, de la caféine et du nicotinamide.
Colonne : longueur 15 cm ; diamètre intérieur 0,48 cm (1/4").
Phase mobile : éther isopropylique-méthanol-éthylamine en solution aqueuse à 50 % (p/v) (93 : 6,86 : 0,14). Teneur en eau : 0,07 %. Débit : 80 ml.h^{-1}. Injection de 1,5 µl d'une solution contenant 2,5 mg de phénobarbital, 25 mg d'amidopyrine, 5 mg de caféine et 5 mg de nicotinamide dans 10 ml de méthanol. Détection U.V. à 254 nm. Sensibilité : 0,16 D.O. sauf pour l'amidopyrine (0,64 D.O.). ΔP : 30 bars.

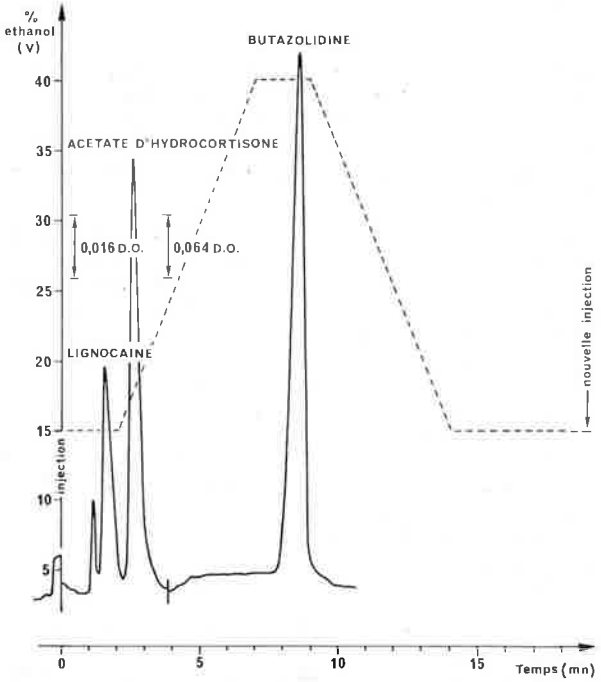


Figure 13. Séparation de la lignocaïne, de l'acétate d'hydrocortisone et de la butazolidine.
Colonne : longueur 15 cm ; diamètre intérieur 0,48 cm (1/4").
Phase mobile : cyclohexane-éthanol additionné de 2 % d'une solution aqueuse d'éthylamine à 50 % (p/v). Le profil des concentrations est représenté sur le chromatogramme en fonction du temps ; il a été choisi de façon que chaque nouvelle injection soit faite lorsque la teneur en eau est constante et égale à 0,22 %. Débit : 80 ml.h^{-1}. Injection de 3 µl d'une solution contenant 0,226 g de lignocaïne base, 0,074 g d'acétate d'hydrocortisone et 0,262 g de butazolidine dans 100 ml de dichlorométhane. Détection U.V. à 254 nm. ΔP : 40-50 bars.

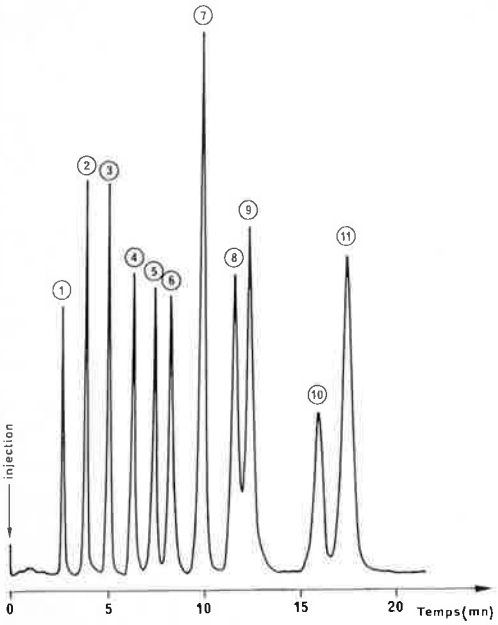


Figure 14. Séparation d'hydrocarbures aromatiques.
Colonne : longueur 15 cm ; diamètre intérieur 0,48 cm (1/4"), remplie de Partisil 5 µm.
Phase mobile : hexane contenant 8 ppm d'eau. Débit : 100 ml.h^{-1}
Détection U.V. à 254 nm. ΔP : 40 bars.

1 benzène
2 naphtalène
3 diméthyl-2,3 naphtalène
4 anthracène
5 méthyl-2 phénanthrène
6 fluoranthène
7 phényl-2 naphtalène
8 3-4 benzopyrène
9 1-2 benzopyrène
10 m-terphényl
11 p-terphényl

Il possède les propriétés antalgiques de l'aspirine mais avec une meilleure tolérance [43].
Il fallait disposer pour contrôler la pureté de cet ester, d'une méthode d'analyse qualitative et quantitative des impuretés éventuelles qu'il peut contenir et qui peuvent provenir des matières premières et de la synthèse.
Les formules chimiques de ces différentes impuretés prévisibles sont rassemblées dans le tableau I.

En raison de la diversité des groupements fonctionnels rencontrés dans les molécules des différents produits à séparer et de leur caractère polaire, nous avons choisi de mettre en œuvre la chromatographie de partage classique en utilisant une phase stationnaire polaire (silice entièrement poreuse de 10 µm greffée alkylnitrile) et une phase mobile peu polaire (mélange hexane-chlorure de méthylène renfermant des traces de méthanol et d'acide acétique).
Bien que la quasi-totalité des produits à séparer soit ionisable, nous avons écarté la chromatographie d'échange d'ions, car la présence d'eau aurait entraîné l'hydrolyse de l'anhydride acétylsalicylique et empêché de préciser la teneur de cette impureté dans le bénorilate.
Nous avons opéré par élution graduée (figure 15). On obtient une séparation totale en 30 minutes environ. Remarquons toutefois que l'aspirine et l'acide salicylique sont élués au même temps de rétention et ne peuvent être séparés par cette méthode.

La reproductibilité de la séparation est excellente et l'analyse quantitative montre un écart-type relatif de ± 0,54 % pour le produit principal et comprise entre ± 6,2 et ± 13,6 % pour les principales impuretés éventuelles au seuil de confiance de 95 %.
Quant à la limite de détectabilité, elle est comprise entre 2 nanomoles pour le p.aminophénol et 40 picomoles pour le salophène.

b) Séparation des dérivés phénylthiohydantoïne des amino-acides rencontrés lors de la dégradation d'Edman

La détermination de la structure des protéines en vue de leur biosynthèse passe par l'identification des séquences d'acides aminés qui les constituent. La méthode la plus couramment employée est la dégradation d'Edman [44] qui permet d'identifier l'acide aminé terminal sous la forme de son dérivé 3-phényl-2-thiohydantoïne (PTH amino-acide) après rupture de la liaison peptidique. L'identification de l'acide peut alors être faite soit par une méthode soustractive, soit par l'analyse directe du dérivé PTH de l'acide terminal. Cette méthode permet donc de reconstituer progressivement la séquence en acides aminés de la protéine.

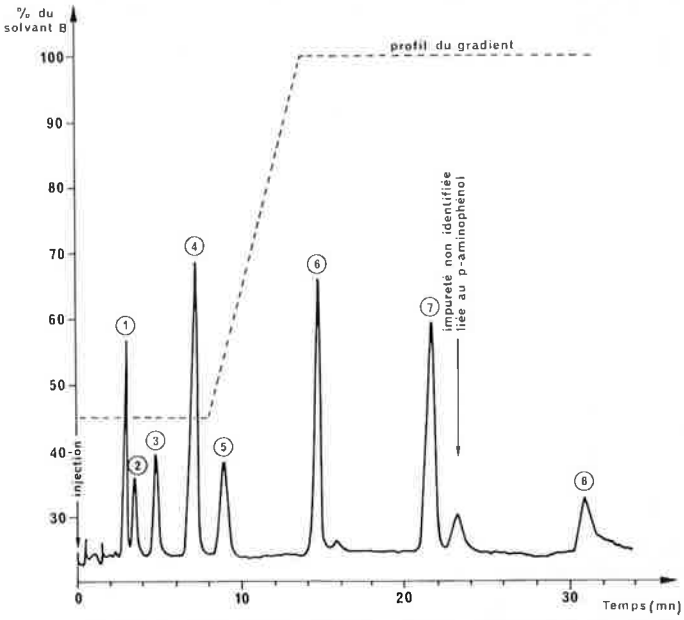


Figure 15. Chromatogramme du bénorilate et de ses impuretés éventuelles en solution dans le chlorure de méthylène

1 : anhydride acétylsalicylique (1 mg.ml^{-1}) ;
2 : aspirine (0,5 mg.ml^{-1}) ;
3 : acide acétylsalicylsalicylique (1,5 mg.ml^{-1}) ;
4 : salophène (0,5 mg.ml^{-1}) ;
5 : acétoxy 2 benzoate d'amino 4 phényl (1 mg.ml^{-1}) ;
6 : bénorilate (0,5 mg.ml^{-1}) ;
7 : paracétamol (0,5 mg.ml^{-1}) ;
8 : p-aminophénol (1,5 mg.ml^{-1}).

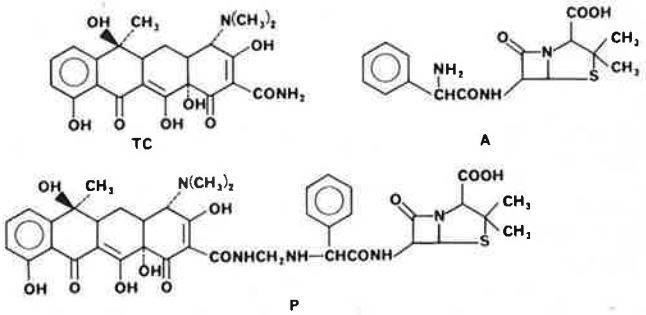
Colonne : longueur 25 cm ; diamètre intérieur 2,1 mm
Phase stationnaire : Micropak CN 10 µm
Phase mobile : solvant A : hexane-chlorure de méthylène-acide acétique (94,8 : 5 : 0,2) (v/v). Solvant B : hexane-chlorure de méthylène-méthanol-acide acétique (89,8 : 5 : 5 : 0,2) (v/v).
Débit : 90 ml.h^{-1}.ΔP : 70 bars. Quantité injectée : 3 µl

La figure 16 représente le chromatogramme obtenu sur une colonne de 25 cm remplie de silice poreuse 10 µm greffée alkylnitrile (colonne Varian Micropak CN) avec une phase mobile constituée par un mélange hexane-chlorure de méthylène-isopropanol pour le mélange de dix-sept PTH amino-acides [45].

On voit que seize d'entre-eux sont séparés en 40 minutes environ. On peut ainsi identifier en une seule opération tout amino-acide provenant de la dégradation d'Edman.

c) Identification d'un antibiotique nouveau : la pénimocycline [46]

La pénimocycline (P) est un antibiotique nouveau [47] obtenu par réaction de Mannich entre la tétracycline (TC) et l'ampicilline (A).
Son intérêt est de combiner les propriétés des deux fractions dont il est issu, en les améliorant, notamment dans les affectations à germes intracellulaires comme la brucellose.



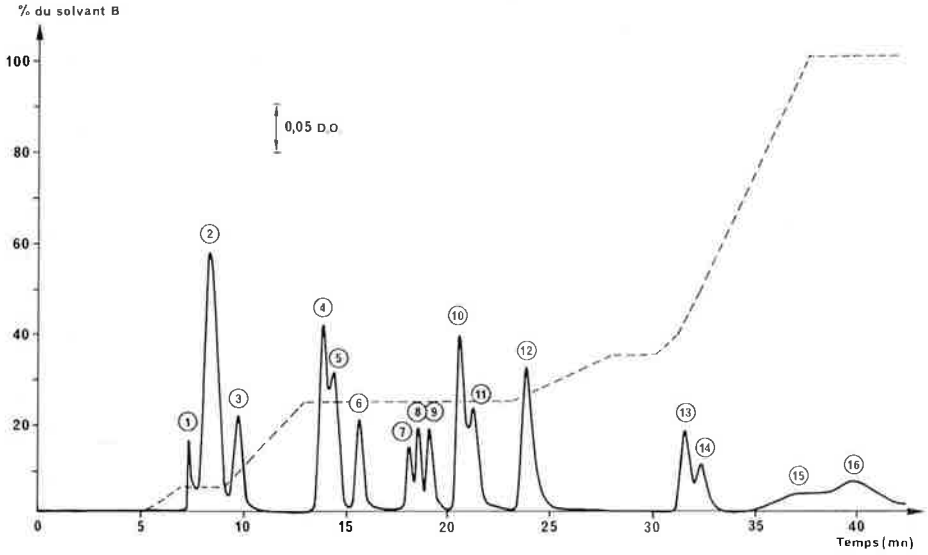


Figure 16. Séparation des PTH amino-acides rencontrés lors de la dégradation d'Edman.
Colonne : longueur 25 cm ; diamètre intérieur 2,1 mm (1/8") remplie de silice poreuse 10 μm greffée alkylnitrile (Varian Micropak CN)
Eluants : (A) hexane ; (B) chlorure de méthylène-isopropanol 50 : 50 (v/v). Débit : 50 ml.h^{-1}. ΔP : 45-100 bars.
Le profil du gradient est représenté en tireté sur la figure. Détection par absorptiométrie à 254 nm.

1 proline — 2 leucine + isoleucine — 3 valine — 4 phénylalanine — 5 méthionine — 6 alanine — 7 thréonine — 8 glycine — 9 tyrosine — 10 lysine — 11 serine — 12 tryptophane — 13 glutamine — 14 asparagine — 15 acide glutamique — 16 acide asparagique.

S'agissant d'un antibiotique fragile tant par la nature de ses constituants que par la liaison méthylène, son identification par les méthodes chromatographiques habituelles n'est pas possible. De plus, comme précédemment, il est important de connaître l'ensemble des impuretés présentes dans la pénimocycline. Il peut s'agir d'abord de celles qui accompagnent généralement la tétracycline et dont les teneurs sont limitées par les pharmacopées. Ce sont principalement la 4-épitétracycline (ETC), l'anhydrotétracycline (ATC) et la 4-épianhydrotétracycline (EATC). De plus, on peut aussi envisager la présence des composés provenant de la réaction de Mannich sur les impuretés précédentes et qui seraient l'épipénimocycline (EP), l'anhydropénimocycline (AP) et l'épianhydropénimocycline (EAP).

Les meilleurs résultats ont été obtenus par chromatographie de partage à polarité de phases inversée, en utilisant une phase stationnaire apolaire constituée par une silice poreuse 10 μm sur laquelle sont greffées des chaînes linéaires octadécyl (colonne Micropak CH) et une phase mobile polaire constituée par un mélange eau-méthanol tamponné à pH 7,6 (tampon phosphate 0,02 M). Un chromatogramme type est représenté figure 17.
De plus, cette méthode permet d'étudier l'hydrolyse de la pénimocycline.

La figure 18 représente les chromatogrammes obtenus immédiatement après la mise en solution d'une préparation de pénimocycline (figure 18 a : la teneur en pénimocycline est alors voisine de 85 %) et

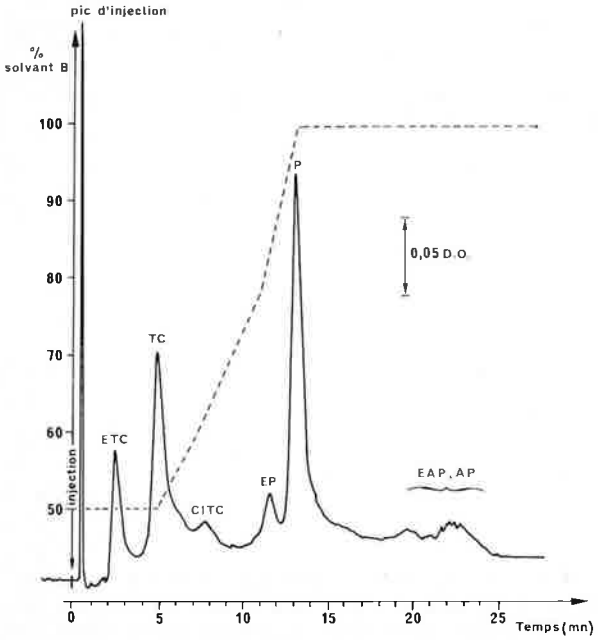
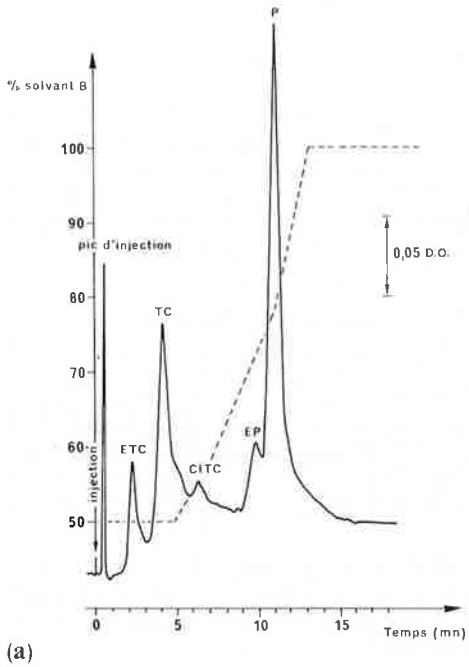


Figure 17. Chromatogramme d'une préparation de pénimocycline sur une colonne de 25 cm (2,1 mm de diamètre intérieur) Micropak CH.

Solvant A : solution aqueuse de tampon phosphate 0,02 M (pH 7,6) EDTA 10^{-3} M.
Solvant B : solution de tampon phosphate 0,02 M en milieu eau-méthanol (50 : 50) EDTA 10^{-3} M.
Le profil du gradient est représenté en tireté, ΔP : 250-300 bars. Injection de 5 μl d'une solution à 10 mg.ml^{-1}.



(a)

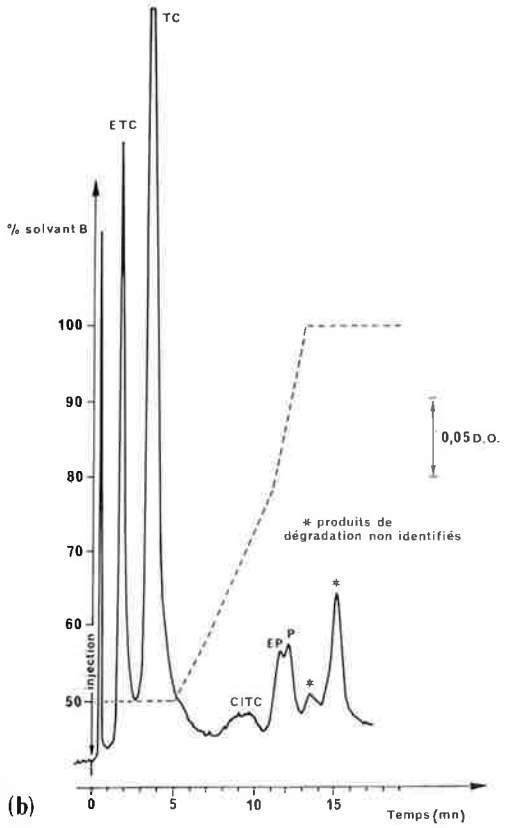


Figure 18. Hydrolyse de la pénimocycline en milieu DMSO anhydre.

(a) chromatogramme obtenu immédiatement après dissolution de l'échantillon. La préparation considérée contient environ 85 % de pénimocycline.

(b) chromatogramme obtenu 8 heures après. Conditions opératoires identiques à celles de la figure 17.

après 8 heures en solution dans le DMSO anhydre. On peut observer alors une très forte augmentation des pics de ETC et de TC au détriment des pics de EP et de P (figure 18 b). En milieu eau-méthanol (50 : 50) à pH 7,6 le temps de demi-vie de la pénimocycline peut être évalué à 30 minutes environ.

V. 3. Chromatographie d'échange d'ions

a) Séparation des acides maléique, fumarique, acrylique et méthacrylique [48]

Les acides maléique, fumarique, acrylique et méthacrylique sont des acides carboxyliques insaturés qui constituent d'excellents philodiènes et sont, de ce fait, des matières de base de la grande industrie chimique. Par ailleurs, ils coexistent dans de nombreuses solutions de synthèse, comme par exemple, les jus résiduaires de la fabrication de l'anhydride phtalique. Leur analyse est un problème analytique important.

La chromatographie en phase gazeuse est difficilement applicable sans modification chimique préalable de l'échantillon car ces acides insaturés sont instables à la température de l'injection. Or, cette famille de composés est typiquement justiciable de la chromatographie en phase liquide, et une séparation parfaite du mélange (figure 19) est obtenue avec une résine échangeuse d'anions (Durrum X 4, 8 - 16 µm) du type base forte, et une phase éluante constituée par une solution aqueuse de fluorure d'ammonium 4 M tamponnée à pH 9.

b) Séparation des acides pyridine carboxyliques [49]

Les acides pyridine carboxyliques ou acides nicotiniques ne peuvent être dosés par un titrage acidimétrique en raison des valeurs trop voisines de leurs constantes d'acidité.

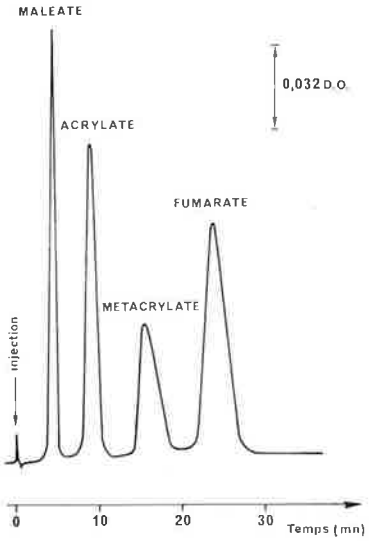


Figure 19. Séparation des acides maléique, acrylique, méthacrylique et fumarique sur une colonne de 10 cm de long et de 4,8 mm de diamètre intérieur (1/4") remplie de résine échangeuse d'anions base forte 8-16 µm.
Phase mobile : solution aqueuse de fluorure d'ammonium 4 M tamponnée à pH 9. Débit : 280 ml.h^{-1}.cm^{-2}. ΔP : 90 bars. Détection U.V. à 254 nm.

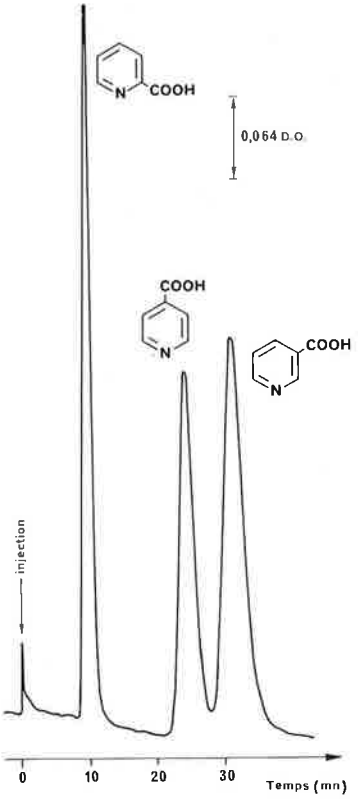


Figure 20. Séparation des acides picolinique, isonicotinique et nicotinique sur une colonne de 15 cm de long et de 4,8 mm de diamètre intérieur (1/4") remplie de Sphérosil échangeur de cations du type sulfonate 10 µm (capacité d'échange : 1,7 meq.g^{-1}).
Phase mobile : solution aqueuse de nitrate de potassium 0,1 M et d'acide orthophosphorique 0,1 M. Débit : 550 ml.h^{-1}.cm^{-2}. ΔP : 90 bars. Détection U.V. à 254 nm.

Ce support échangeur d'ions expérimental a été synthétisé par la Société Rhône-Poulenc Industries, dans le cadre du contrat de recherches avec la D.G.R.S.T. n° 7570757, que nous tenons à remercier pour l'aide qu'elle nous a apportée.

acide pyridine-2 carboxylique (acide picolinique) — $pK_1 = 5,4$, $pK_2 = 1$

acide pyridine-4 carboxylique (acide isonicotinique) — $pK_1 = 4,9$, $pK_2 = 1,7$

acide pyridine-3 carboxylique (acide nicotinique) — $pK_1 = 4,8$, $pK_2 = 2$

Quant à la séparation par chromatographie en phase gazeuse, comme dans l'exemple précédent, elle passe obligatoirement par une estérification préalable des trois acides. La figure 20 représente la séparation obtenue sur sphérosil échangeur de cations du type sulfonate. Ce nouveau support échangeur d'ions combine les avantages des résines échangeuses d'ions à matrice macromoléculaire (grande capacité d'échange) et du support siliceux (très bonne résistance à la pression).

On remarquera que l'élution de ces trois acides nicotiniques se fait selon l'ordre de leur pK_A ; par suite, la sélectivité est beaucoup plus grande pour le couple acide picolinique-acide isonicotinique ($\Delta pK_A = 0,7$) que pour le couple acide isonicotinique-acide nicotinique ($\Delta pK_A = 0,3$).

VI. Conclusions

Les exemples qui viennent d'être décrits montrent quelques-unes des possibilités de la chromatographie en phase liquide. Les séparations choisies n'avaient pu être réalisées par chromatographie en phase gazeuse, ou alors, pour certaines d'entre-elles, uniquement après une réaction chimique appropriée sur l'échantillon, ce qui complique les modes opératoires et entraîne parfois de sérieuses difficultés en analyse quantitative.

Actuellement la CPL est en plein essor. Les revues spécialisées de chromatographie publient chaque année des centaines de séparations nouvelles ou des adaptations des longues séparations d'autrefois. Un domaine très prometteur paraît être celui de l'analyse des médicaments ou de leurs métabolites dans les liquides physiologiques (sang, urine). Très souvent l'analyse est possible sans traitement préalable de l'échantillon et limite de sensibilité et précision sont fortement améliorées par rapport aux méthodes classiques d'analyse.

Les tendances pour les années à venir concernent des améliorations des méthodes de détection, le développement de la fluorimétrie par exemple, des détecteurs électrochimiques, la mise au point de réactions colorées sensibles et spécifiques, les progrès en instrumentation aussi bien pour la réfractométrie que pour le couplage CPL-SM.

Si en adsorption les phases stationnaires paraissent bien au point maintenant, des progrès restent à faire sur le plan de la reproductibilité des analyses par une meilleure connaissance des mécanismes, en particulier du rôle de l'eau contenue dans les phases mobiles. Les notions de solvants isohydriques ou isoactivants devraient s'affirmer et s'étendre au cas des milieux peu polaires où la teneur en eau devient le paramètre prédominant.

En partage, des progrès restent à accomplir dans la préparation des phases greffées variées et stables. Toute une chimie du greffage sur silice devra être mieux comprise et mieux maîtrisée pour que ces phases connaissent la faveur des chromatographistes.

En échange d'ions, le développement de la technique souffre de ne pas disposer d'échangeurs d'ions ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes pour pouvoir opérer sous haute pression. Là encore, le développement des silices échangeuses d'ions ou d'échangeurs de type résine améliorés sur le plan de la résistance à la pression paraît nécessaire.

C'est dire que les sujets d'inspiration ne manqueront pas au cours des prochaines années pour les chercheurs engagés dans le développement de la chromatographie en phase liquide à haute résolution.

Bibliographie

(1) R. Rosset, M. Caude et A. Jardy, Manuel pratique de chromatographie en phase liquide, Varian, Orsay, 1975, p. 2.
(2) L. R. Snyder, *J. Chromatog. Sci.*, 1972, **10**, 200.
(3) R.E. Majors, *J. Chromatog. Sci.*, 1973, **11**, 88.
(4) M. Caude, Le Xuan Phan, B. Terlain et J.P. Thomas, *J. Chromatog. Sci.* 1975, **13**, 390.
(5) J.H. Kirkland, *J. Chromatog. Sci.*, 1972, **10**, 129 et 1972, **10**, 593.
(6) A. Jardy et R. Rosset, *J. Chromatog.*, 1973, **83**, 195.
(7) I. Halasz et M. Naefe, *Anal. Chem.*, 1972, **44**, 76.
(8) M. Martin, C. Eon et G. Guiochon, *J. Chromatog.*, 1975, **108**, 229 et 1975, **110**, 213.
(9) M. Caude, J.P. Lefevre et R. Rosset, *Chromatographia*, 1975, **8**, n° 5, 217.
(10) I. Halasz, H. Schmidt et P. Vogtel, *J. Chromatog.*, 1976, **126**, 19.
(11) R. Rosset, M. Caude et A. Jardy, Manuel pratique de chromatographie en phase liquide, Varian, Orsay, 1975, p. 69.
(12) C.D. Scott, *Sep. and Pur. methods*, 1974, **3** (2), 263.
(13) W. Voelter et K. Zech, *J. Chromatog.* 1975, **112**, 643.
(14) C. Bollet, *Analusis*, 1977, **5**, n° 4, 157.
(15) E. Johnson, A. Abu-Shumays et S.R. Abbott, *J. Chromatog.* 1977, **134**, 107.
(16) Y. Takata et G. Muto, *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 1864.
(17) D.C. Johnson, J. Larochelle, *Talanta*, 1973, **20**, 959.
(18) J. Lankelma, H. Poppe, *J. Chromatog.*, 1976, **125**, 375.
(19) J. Devynck, A. Pique, G. Delarue, *Analusis*, 1975, **3**, 417. et H. Pinochet, Thèse 3e cycle, Paris, 1977.
(20) B. Fleet, C.J. Little, *J. Chromatog. Sci.*, 1974, **12**, 747.
(21) P.T. Kissinger, C. Refshauge, R. Dreiling, R.N. Adams, *Anal. Lett.*, 1973, **6** (5), 465.
(22) R.C. Bucata, L.J. Papa, *J. Chromatog. Sci.* 1976, **14**, 213.
(23) C. Bollet, P. Oliva et M. Caude, *J. Chromatog. (sous presse)*.
(24) P.T. Kissinger, C.J. Felice, W.P. King, L.A. Pachia, R.M. Riggin et Reshoud, *J. Chem. Ed.*, 1977, **54** n° 1, 50.
(25) P.T. Kissinger, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, n° 4, 447 A.
(26) W.H. Mc Fadden, H.L. Schwartz et S. Evans, *J. Chromatog.*, 1976, **122**, 389.
(27) M.A. Baldwin et F.W. Mc Lafferty, *Org. Mass Spectrom.*, 1973, **7**, 1111.
(28) P.J. Arpino, B.G. Dawkins et F.W. Mc Lafferty, *J. Chromatog. Sci.*, 1974, **12**, 574.
(29) V.L. Tal'Rose, V.D. Grishen, V.E. Skurate et G.D. Tantsyrev Recent developments in mass spectrometry, K. Ogata et T. Hayakawa Editeurs, University Park Press, Baltimore, 1970, p. 1218.
(30) D.I. Carroll, I. Dzidic, R.N. Stillwell, K.D. Haegele et E.C. Horning, *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 2369.
(31) P.R. Jones et S.K. Yang, *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 1000.
(32) R.P.W. Scott, C.G. Scott, M. Munroes et J. Hess Jr, *J. Chromatog.*, 1974, **99**, 395.
(33) R.P.W. Scott, Contemporary Liquid Chromatography, John Wiley and Sons Ed., New York, 1976, p. 118.
(34) F.W. Karasek, Research, Development (sous presse).
(35) M. Caude et Le Xuan Phan, *Chromatographia*, 1976, **9**, 20.
(36) M. Thibert, C. Souteyrand et M. Caude (à paraître).
(37) P.L. Gupta et P. Kuman, *Petroleum and hydrocarbon*, 1971, **6**, n° 2, 140.
(38) L. R. Snyder, *J. Chromatog.*, 1964, **16**, 55.

(39) L.R. Snyder, *J. Chromatog. Sci.*, 1969, **7**, 595.
(40) L.V. Berry, H. Engelhardt, *J. Chromatog.* 1974, **95**, 27.
(41) J.P. Thomas, M. Caude, A. Brun et J.P. Bounine, *Analusis*, 1977, **5**, n° 5, 205.
(42) G. Chevalier, P. Rohrbach, C. Bollet et M. Caude, *J. Chromatog.* 1977, **138**, 193.
(43) P. Rohrbach, M.J. Laroche, G. Teche, *Thérapie*, 1977, **32**, 89.
(44) P. Edman, dans S.B. Needleman (Rédacteur), Protein sequence determination, springer, New York, Heildelberg, Berlin, 1970, p. 211
(45) C. Bollet et M. Caude, *J. Chromatog.*, 1976, **121**, 323.
(46) G. Chevalier, C. Bollet, P. Rohrbach, C. Risse, M. Caude et R. Rosset, *J. Chromatog.*, 1976, **124**, 343.
(47) Brevet français, 1966, n° 1, 455 886.
(48) J.P. Lefevre, M. Caude et R. Rosset, *Analusis*, 1976, **4**, n° 1, 16.
(49) M. Caude et R. Rosset, *J. Chromatog. Sci.*, 1977, **15**, 405.

Électrostatique et hydrodynamique *

par N. J. Felici
(*Professeur, Laboratoire d'électrostatique du C.N.R.S., 166 X,* 38042 *Grenoble Cedex*)

En dépit des premières observations par des géants de la science comme B. Franklin et M. Faraday, l'électrisation des fluides a été étudiée sans référence à leur mécanique. Cependant, des observations présentées sous la forme de faits séparés, sans une théorie satisfaisante pour les replacer dans la bonne optique, ne sont pas à vrai dire du domaine scientifique. En fait, les premiers physiciens n'avaient pas le recul nécessaire pour décider si le mouvement tourbillonnaire rencontré parfois dans les liquides ou les gaz électrisés était vraiment important, universel, ou les deux. L'électrohydrodynamique est encore une science jeune ; la première conférence internationale entièrement consacrée à ce sujet s'est tenue, il y a huit ans, au M.I.T., et la seconde se déroulera en janvier prochain au Colorado, à Ft Collins. Ainsi, les dernières dix années ont apporté un progrès considérable dans la compréhension des interactions entre les champs électrostatiques et les mouvements des fluides ; et la théorie est maintenant suffisamment bien établie pour justifier une présentation déductive.

Les forces électrostatiques dans les fluides

Au préalable, il est bon de s'arrêter un instant sur les concepts d'électrisation et de force électrique dans le cas des fluides.

Les fluides renferment en général des porteurs de charges variés, principalement des ions, quelquefois des électrons, encore que des électrons libres se trouvent très rarement dans les liquides. Ce fait ne signifie pas qu'ils soient électrisés. Habituellement, on dit qu'une solution de chlorure de sodium dans l'eau n'est pas chargée électriquement tandis que du pétrole, à la sortie d'une canalisation, l'est fréquemment. Seule a de l'importance la charge spatiale algébrique, le déséquilibre local entre les porteurs de charge positifs et négatifs. En ce qui concerne la force électrique, c'est le produit de la densité spatiale algébrique q (charge par unité de volume) par le champ $\vec{E}$; $\vec{f} = q\vec{E}$ est la densité de force, ou la force par unité de volume.

Naturellement, il ne faut pas oublier que dans un fluide les distributions de charge, de champ et de force évoluent rapidement. Les ions n'adhèrent pas aux fluides, ils « glissent » ou « migrent » par rapport à la matière neutre à la vitesse $v = KE$ ou v représente la vitesse moyenne relative de l'ion (en négligeant le mouvement brownien). Le champ électrique entraîne les porteurs de charge de signes contraires dans des directions opposées et peut ainsi créer une charge spatiale, c'est-à-dire une électrisation. par simple séparation. Mieux encore, des porteurs de charge peuvent être injectés ou absorbés aux interfaces solide/fluide. L'« électrisation par frottement », ainsi qu'on l'appelle, n'est qu'un cas particulier de ce phénomène.

Néanmoins, l'équation $\vec{f} = q\vec{E}$ s'applique dans tous les cas, malgré la complexité des mouvements réels des porteurs de charge et du fluide lui-même. En raison de l'important échange d'impulsion, dû aux chocs moléculaires, entre les porteurs et le fluide, l'accélération moyenne des premiers est entièrement négligeable ; le fluide doit exercer sur eux une force qui contrebalance exactement celle due au champ. D'après la troisième loi de Newton, il résulte que le fluide est lui-même soumis à la force exercée sur les porteurs, prise par unité de volume, c'est-à-dire $\vec{f} = q\vec{E}$.

Un fluide électrisé ne peut rester au repos

La loi fondamentale de l'hydrostatique est $\vec{f} = \text{grad}\, p$, ou p indique la pression et $\vec{f}$ la densité de force. Prenant le rotationnel des deux

* *Conférence prononcée au* 3e *Congrès international de l'électrostatique organisé par l'Association Nationale pour la Recherche Technique et la Société de Chimie Industrielle à Grenoble du* 20 *au* 22 *avril* 1977.

membres, on a rot $\vec{f}$ = rot (grad p) = 0, une condition nécessaire pour qu'un fluide reste au repos. Elle est remplie, par exemple, si $\vec{f}$ est la force de gravitation. Ce n'est pas le cas dans notre problème, car rot $\vec{f}$ = rot ($q\vec{E}$) = q rot $\vec{E}$ + grad $q \wedge \vec{E}$ = grad $q \wedge \vec{E}$ puisque rot $\vec{E}$ = 0 (le champ électrostatique a un potentiel scalaire).

Excepté si la distribution de q et $\vec{E}$ a une symétrie exceptionnelle (unidimensionnelle, cylindrique, sphérique), ou q = Cste partout, le produit grad $q \wedge \vec{E}$ ne peut disparaître dans tout le champ et le fluide doit prendre un mouvement tourbillonnaire.

Si le système est fermé, le mouvement s'arrêtera quand la réserve d'énergie électrostatique ($\varepsilon E^2/2$ par unité de volume) sera épuisée. Alors $\vec{E} = 0$ et $q = 0$ également, car $q = \varepsilon$ div $\vec{E}$ selon l'équation de Poisson. Cela arrive quand un liquide électrisé est versé dans un réservoir métallique mis à la masse.

Si l'énergie est fournie au système par une source externe de tension ($\vec{E} \neq 0$) le mouvement s'arrêtera néanmoins si le fluide est débarrassé de charge spatiale ($q = 0$). Pour que le mouvement dure indéfiniment, non seulement de l'énergie, mais aussi des porteurs de charge doivent être fournis sans cesse par un mécanisme adéquat (injection d'ions aux électrodes, ionisation par avalanche dans les gaz).

Équilibre et instabilité dans les fluides

D'après ce qui précède, il semblerait que la cause du mouvement doive se trouver dans le défaut de symétrie du système. C'est le cas du vent électrique autour d'une pointe placée dans un gaz et soumise à une tension élevée. Des ions sont créés par ionisation près de la pointe et voyagent vers l'électrode opposée en un faisceau bien défini de section assez petite. A la limite de ce faisceau, grad q est grand et presque orthogonal à $\vec{E}$, situation très favorable pour que la force électrique crée un mouvement tourbillonaire du gaz.

Bien qu'un défaut de symétrie provoque toujours un mouvement du liquide ce n'est là qu'un aspect du problème. Des systèmes bien symétriques présentent souvent une forte turbulence qui se développe spontanément dans un champ où grad $q \wedge \vec{E}$ est nul au départ.

C'est un cas particulier d'un phénomène dont l'importance a longtemps été méconnue, l'instabilité convective. L'eau d'un réservoir cylindrique chauffé en donne un exemple classique. Si la source de chaleur n'est pas appliquée uniformément au fond du récipient (par exemple dans le cas d'un bec Bunsen), un mouvement de convection s'établira, sans aucun doute, au point chaud, l'eau s'élevant à cet endroit pour redescendre sur les côtés. C'est l'équivalent du mouvement tourbillonnaire causé par une distribution irrégulière de la charge spatiale grad $q \wedge \vec{E} \neq 0$.

Il est cependant possible, avec un peu d'habileté expérimentale, de maintenir au fond du récipient une température constante assurant l'uniformité parfaite du gradient thermique dans la couche du liquide. Selon l'hydrostatique, le fluide devrait rester au repos, la force gravitationnelle étant équilibrée par un gradient de pression. L'unique conséquence du chauffage serait un très léger changement de ce gradient dû à la variation de la densité avec la température.

Néanmoins, pour une certaine différence de température dans le liquide, on est certain de voir apparaître une convection sous la forme d'un réseau hexagonal en nid d'abeilles. Ensuite, si la température est élevée progressivement, les cellules se mettent à osciller puis disparaissent dans un mouvement turbulent.

On appelle cette expérience « expérience de Bénard », d'après le physicien français H. Bénard qui l'a décrite en 1900. La première interprétation théorique a été donnée par Lord Rayleigh (1916).

Le nombre d'études scientifiques consacrées récemment à ce phénomène simple est énorme, car il met en évidence le fait fondamental qu'une dissipation d'énergie peut changer la symétrie d'un système physique et créer de nouvelles structures.

On dit habituellement que la symétrie des effets doit être plus forte que celle des causes (principe de Curie) et qu'une élévation de température ne peut qu'augmenter le désordre (un cristal fond et se transforme en une phase moins ordonnée). L'expérience de Bénard met en défaut le principe de Curie et montre également que le chauffage peut faire apparaître un nouvel ordre dans une phase désordonnée (le liquide prend une structure rappelant celle d'un réseau cristallin). Ainsi que l'ont suggéré les professeurs I. Prigogine et P. Glansdorff, de l'Université Libre de Bruxelles, ces résultats peuvent avoir des conséquences d'une portée incalculable pour notre compréhension de la Nature, y compris le monde vivant, car ils montrent la possibilité de créer et de maintenir une structure dynamique au dépens d'un flux d'énergie, alors que les scientifiques étaient autrefois convaincus que les lois de la thermodynamique impliquaient nécessairement une déchéance progressive des structures et un désordre toujours croissant.

La convection dans un liquide électrisé

On peut réaliser une expérience analogue à celle de Bénard dans le cas d'un liquide électrisé. Puisque les porteurs de charge (habituellement des ions) sont entraînés vers les électrodes par leur mobilité, un régime permanent réclame une fourniture permanente d'ions, par exemple par une électrode à injection. Néanmoins, les résultats généraux ainsi obtenus peuvent s'appliquer aux situations transitoires quand la réserve initiale d'ions est dépensée sans être reconstituée comme c'est le cas pour un réservoir rempli de pétrole électrisé.

Pratiquement, on utilise deux électrodes planes parallèles, avec un liquide isolant entre elles. L'une injecte des ions, alors que l'autre les attire et les absorbe en les neutralisant. On le réalise facilement en choisissant correctement la nature de l'électrode et (ou) les additifs pour le liquide. Par exemple, une plaque d'argent est bonne injectrice d'ions Ag^+; une membrane échangeuse de cations à groupes SO_3H est bonne injectrice d'ions H^+; une plaque recouverte d'AgCl injecte des Cl^-; en ajoutant du TMPDA (*nnn'n'* tétraméthyl paraphénylène diamine) au liquide, une anode métallique donne en abondance des ions $TMPDA^+$. Il y a des dizaines de tels exemples; ce sont des cas particuliers de réactions électrochimiques en phase non aqueuse.

Naturellement on a besoin d'une source de courant extérieure pour entretenir le phénomène, ne serait-ce que parce que les porteurs de charge créent un champ qui empêcherait l'injection. En fait, on se trouve devant une charge spatiale unipolaire due aux ions passant de l'injecteur au collecteur. Une tension minimale est requise : elle est donnée par la formule bien connue des courants limités par charge spatiale : $V = \left[\frac{8}{9}\frac{id^3}{\varepsilon K}\right]^{1/2}$, où d est l'écartement des plaques, i la densité de courant (courant par unité de surface). Le champ E suit la loi parabolique $E^2 = E_i^2 + \frac{2ix}{\varepsilon K}$ (x = distance à l'injecteur) où E_i est l'intensité du champ sur l'injecteur; la densité de charge est $q = \varepsilon\frac{dE}{dx} = \frac{i}{KE}$. Si l'injecteur est une source abondante d'ions $E_i \neq 0$ et l'on a presqu'un courant limité par charge spatiale. On parle alors d'une injection « forte ».

Les formules précédentes supposent le liquide au repos. Dans ce cas, la force électrique $f = qE = \varepsilon E\frac{dE}{dx}$ crée simplement un champ de pression $\varepsilon E^2/2$.

Si la tension est progressivement élevée, le liquide reste au repos jusqu'à ce qu'une valeur critique soit atteinte. Alors une convection en cellules hexagonales apparaît, qui ressemble fortement à celle de Bénard. Ensuite, si la tension continue à croître, elles deviennent instables et disparaissent finalement dans une convection turbulente.

La conséquence la plus évidente de la convection (du point de vue de l'électricien) est la forte augmentation du courant pour la même tension quand on compare à un milieu stationnaire. A l'apparition des cellules, le courant présente une discontinuité; pour des tensions plus élevées, le rapport I/I_{stat} (ou I_{stat} indique le courant sans mouvement) croît jusqu'à une valeur de saturation dans le cas d'une turbulence intense. I/I_{stat} peut être appelé « nombre de Nusselt électrique ». On peut exprimer le même résultat en se référant à une « mobilité apparente » K' qui est plus élevée que K et qui augmente avec la tension.

Les mécanismes d'instabilité

Depuis le travail de pionnier de Lord Rayleigh sur les observations de Bénard, des scientifiques réputés ont donné des traitements théoriques très élaborés de l'instabilité des fluides. Le principe en est très simple. On imagine une perturbation de l'équilibre et on essaye de découvrir si oui ou non la perturbation persistera et s'amplifiera. Une seule possibilité démontrée suffit à rendre certaine l'instabilité tandis qu'une preuve réelle de la stabilité est beaucoup plus difficile : on doit examiner toutes les sortes possibles de perturbations et montrer qu'elles sont toutes, sans exception, amorties, une tâche manifestement ardue.

Dans le cas d'injection unipolaire, il est facile de trouver des conditions dans lesquelles le mouvement, une fois mis en train, ne s'arrêtera jamais, si de l'énergie et des ions sont apportés au système.

Imaginons le liquide mis en mouvement circulaire par quelque agent externe, les tourbillons étant parallèles aux électrodes, leur rotation étant alternativement de sens contraires comme dans un train d'engrenages. Des tourbillons voisins créent dans leur plan de symétrie des colonnes de liquide en mouvement de l'électrode injectrice à l'électrode collectrice ou inversement.

Qu'arrive-t-il aux ions injectés ? Dans la moitié des colonnes leur migration naturelle est aidée par le mouvement du fluide, alors qu'elle est contrariée dans les autres. Néanmoins, il y a des ions partout, c'est-à-dire que dans l'ensemble du liquide, tous les éléments de volume sont soumis à des forces de même sens. Ces forces aident ou gênent le mouvement du liquide selon le sens de ce dernier.

Cependant, si la vitesse du liquide dépasse celle des ions par rapport à celui-ci, les colonnes se dirigeant de l'électrode collectrice à l'injectrice seront privées d'ions, tandis que les autres ne le seront pas. Ainsi les forces électriques qui s'opposent au mouvement disparaissent et nous avons une situation créant un grand grad $q \wedge \vec{E}$ grâce à l'interaction des ions avec le liquide en mouvement bien que cette quantité soit nulle à l'état de repos. C'est l'essence même de l'instabilité : la convection s'entretient d'elle-même. Le mouvement ne s'arrêtera jamais si la force $q\vec{E}$ peut entretenir une vitesse $u > KE$. Dans le régime permanent qE est équilibrée par le frottement visqueux. La force de viscosité moyenne par unité de volume est $N\eta u/d^2$, ou η est la viscosité et N un coefficient (environ 100). Ainsi, $u = qEd^2/N\eta$, et $u > KE$ donne $qd^2/\eta K > N \sim 100$. Si l'injection est forte (courant limité par charge spatiale ou à peu près) $qd/\varepsilon E \sim 1$ et nous pouvons écrire $\varepsilon V/\eta K > N \sim 100$, puisque $E\,d \sim V$.

Un raisonnement mathématique élaboré conduit au même résultat et donne la valeur exacte de N. Elle est de 161 pour le courant strictement limité par charge spatiale ($E_i = 0$ à l'injecteur). Si l'injection est faible, la tension critique est manifestement plus élevée, car $qd/\varepsilon E$ est inférieur à l'unité. On trouve les résultats complets dans la littérature.

Les tensions critiques ne sont pas élevées par rapport à ce que l'on rencontre en électrostatique. Puisque ηK est, en gros, constant (règle de Walden), c'est seulement ε qui a de l'importance. Les liquides fortement polaires ont des tensions critiques d'environ 10 volts ; pour les hydrocarbures, de 200 à 300 volts. Ce qui veut dire que l'instabilité convective se produira dans n'importe quel liquide résistif si les courants d'injection sont importants. En fait on trouve toujours de la convection chaque fois qu'une tension élevée est appliquée à un liquide isolant, et que les moyens de détection sont raisonnablement sensibles (méthode des stries).

Un critère simple d'instabilité

Le cas précédent est très important bien qu'il soit particulier. Pour une tension assez élevée pour créer un mouvement de vitesse comparable à celle des ions, on peut trouver un critère d'instabilité en supposant que dans un tourbillon les ions ne glissent pas trop par rapport au liquide tandis que ce dernier est en mouvement, et en essayant de découvrir si les forces électroniques fournissent alors un travail mécanique positif.

Considérons deux éléments, unité de volume, A et B, séparés par Δx Prenons l'axe des x parallèle au champ $\vec{E}$. Si le fluide près de AB tourne de 180 degrés, la force sur A accomplit un travail mécanique $Eq\Delta x$ tandis que celle agissant sur B donne $-E\left(q + \frac{dq}{dx}\Delta x\right)\Delta x$. Le travail total $-E\frac{dq}{dx}(\Delta x)^2$ est positif si $-E(dq/dx) < 0$ ou $\vec{E}.\text{grad}\, q < 0$. En géométrie unidimensionnelle $E(d^2E/dx^2) < 0$.

Ce qui est bien le cas en injection unipolaire. Le courant injecté

$i = Kq\vec{E} = \varepsilon KE(dE/dx)$.

Puisque i ne dépend pas de x en régime permanent, la dérivation donne $\left(\frac{dE}{dx}\right)^2 + E\frac{d^2E}{dx^2} = 0$ et $E\frac{d^2E}{dx^2}$ est toujours négatif.

On arrive au même résultat en introduisant le concept de « diffusion turbulente ». Imaginons que le liquide soit localement agité par une cause mécanique. Le mouvement s'entretiendra-t-il de lui-même ? Pour que cela soit possible, les forces électriques devront fournir un travail positif. Le coefficient de diffusion turbulente étant D, le flux turbulent de charge $\vec{i}_T = -D\,\text{grad}\, q$ et l'énergie mécanique fournie par unité de volume $\vec{E}.\vec{i}_T = -D\vec{E}.\text{grad}\, q = -\varepsilon DE(d^2E/dx^2)$. Ce dernier est positif si $E(d^2E/dx^2) < 0$. Pour que la turbulence soit réellement entretenue, Ei_T doit vaincre les pertes par frottement qui sont $\eta u^2/\lambda^2$, λ étant le grain des petits tourbillons. Ainsi

$$-\varepsilon DE(d^2E/dx^2) > \eta u^2/\lambda^2.$$

D'un autre côté $D \sim ul$, l étant la distance sur laquelle une gouttelette garde son intégrité. Ce qui donne $-\varepsilon E(d^2E/dx^2) > \eta u/\lambda^2 l$. La vitesse u doit être comparable à KE (ou plus grande) car autrement les ions ne suivront pas le mouvement du liquide. Ainsi

$$-\varepsilon(d^2E/dx^2) \gg \eta K/\lambda^2 l.$$

Pour une forte injection unipolaire $d^2E/dx^2 \sim -E/d^2 \sim -V/d^3$ et nous obtenons $\varepsilon V/\eta K \gg d^3/\lambda^2 l$. Dans le cas d'un mouvement laminaire (le diamètre du tourbillon est égal à d) λ et l sont chacun comparables à d et nous avons $\varepsilon V/\eta K \gg 1$. Pour une tension très élevée, le grain de la turbulence (exprimé par λ et l) est beaucoup plus petit que d, comme l'expérience le confirme.

Expression générale du critère simplifié

Nous admettrons que la condition générale pour rendre possible l'instabilité est $\vec{E}.\text{grad}\, q < 0$. D'un autre côté, le courant ionique unipolaire $\vec{i} = Kq\vec{E}$ dans le milieu, et avant qu'il y ait mouvement, obéit à la loi générale de conservation $\text{div}\,\vec{i} + \partial q/\partial t = 0$. En développant $\text{div}\,\vec{i} = Kq\,\text{div}\,\vec{E} + K\vec{E}.\text{grad}\, q = Kq^2/\varepsilon + K\vec{E}.\text{grad}\, q$. Le critère peut ainsi s'écrire : $E.\text{grad}\, q = -\frac{q^2}{\varepsilon} - \frac{1}{K}\frac{\partial q}{\partial t} < 0$.

Si $\partial q/\partial t = 0$ (état permanent) le critère est toujours satisfait. Une injection unipolaire permanente créera toujours une instabilité et une turbulence, quelle que soit la géométrie, si le voltage appliqué est assez élevé.

Si $\partial q/\partial t > 0$, le critère est fortement pour l'instabilité. C'est le cas lorsque l'injection commence dans un liquide immobile. L'expérience montre que la turbulence apparaît très tôt, plus tôt même qu'on ne l'attendrait d'après la théorie de l'état permanent.

Si $\partial q/\partial t < 0$, c'est-à-dire lorsque la charge du liquide s'affaiblit par migration vers les parois sans être remplacée par injection, le critère peut être ou non satisfait. On en a un cas simple pour $q = q_0 = \text{Cste}$ partout à l'instant $t = 0$. Les conditions initiales sont $q = 0$,

$$\frac{q^2}{\varepsilon} + \frac{1}{K}\frac{\partial q}{\partial t} = 0.$$

Ainsi la charge s'éteint selon la loi $\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} + \frac{Kt}{\varepsilon}$ et elle reste homogène dans l'espace. Puisque $\text{grad}\, q \wedge \vec{E} = 0$, le liquide restera au repos jusqu'à la fin.

En discutant le comportement des solutions mathématiques, on trouve

que q diminue plus vite là où q et E sont initialement élevés, la tendance générale est donc l'uniformisation de la distribution initiale de charge, ce qui favorise en fin de compte la stabilité.

Naturellement, le cas unipolaire est particulier. En fait, de nombreuses espèces ioniques sont présentes, à des concentrations variées.

Cependant dans un même liquide organique, les mobilités des divers ions ne sont pas très différentes. Ainsi, nous pouvons admettre une seule espèce d'ions positifs, avec densité de charge q_+, et une autre d'ions négatifs, densité de charge q_-, toutes possédant la même mobilité K. La densité de charge spatiale est $q = q_+ - q_-$. A part l'injection, des ions sont créés par dissociation électrolytique avec une production c par unité de volume (quantité de charge de l'un ou l'autre signe par unité de volume et unité de temps) et sont détruits à la vitesse $-rq_+q_-$, la production globale de l'un ou de l'autre signe étant $c - rq_+q_-$; r est la constante de recombinaison, égale à $2K/\varepsilon$ si la théorie de Langevin-Debye est valable.

La loi de conservation pour des ions positifs est :

$$\mathrm{div}\,(Kq_+\vec{E}) + \frac{\partial q_+}{\partial t} = c - rq_+q_- ;$$

$$K\vec{E}.\mathrm{grad}\,q_+ + Kq_+\frac{q_+ - q_-}{\varepsilon} + \frac{\partial q_+}{\partial t} = c - rq_+q_-$$

- Et pour les ions négatifs :

$$K\vec{E}.\mathrm{grad}\,q_- + Kq_-\frac{q_+ - q_-}{\varepsilon} - \frac{\partial q_-}{\partial t} = -c + rq_+q_-$$

- Par soustraction :

$$K\vec{E}.\mathrm{grad}\,(q_+ - q_-) + K\frac{(q_+ - q_-)^2}{\varepsilon} + \frac{\partial(q_+ + q_-)}{\partial t} = 2c - 2rq_+q_-$$

- Le critère général $\vec{E}.\mathrm{grad}\,q < 0$ devient

$$2c - 2rq_+q_- - K\frac{q^2}{\varepsilon} - \frac{\partial(q_+ + q_-)}{\partial t} < 0.$$

En examinant ce résultat on trouve que :

a) la dissociation électrolytique est un facteur de stabilité ($c > 0$),

b) la recombinaison des ions est cause d'instabilité, quelle que soit leur origine (ils peuvent avoir été créés par injection),

c) l'existence de charge spatiale ($q = q_+ - q_-$) est aussi déstabilisante,

d) la diminution dans le temps de la densité totale ($q_+ + q_-$) est stabilisante.

Quelques exemples

En régime permanent $\partial(q_+ + q_-)/\partial t = 0$, le critère est toujours satisfait si la dissociation électrolytique est négligeable ($c = 0$), en particulier si la recombinaison est notable ($rq_+q_- \neq 0$). C'est le cas de la double injection quand les deux électrodes apportent des ions se recombinent dans le liquide. La turbulence est plus forte que pour l'injection unipolaire, et la tension critique plus basse.

L'électrolyse transitoire est un cas intéressant, lorsque des ions présents au départ sont progressivement éliminés, les vitesses de dissociation et de recombinaison étant assez petites pour être négligées. (C'est souvent le cas lors de la désionisation électrolytique d'un liquide isolant). Nous avons des zones d'hétérocharges aux deux électrodes, avec au centre une zone neutre qui se rétrécit graduellement jusqu'à épuisement de la réserve initiale d'ions.

Puisque c et rq_+q_- sont négligeables, le critère se réduit aux deux derniers termes. Ils disparaissent tous les deux dans la zone centrale neutre, laquelle reste presqu'au repos. Dans les zones d'hétérocharges, $\partial(q_+ + q_-)/\partial t$ est petit, mais la charge spatiale globale reste considérable. On observe toujours une forte turbulence dans ces régions, si la tension appliquée est assez élevée (kilovolts). Après disparition de la zone centrale la turbulence s'affaiblit mais ne disparaît pas complètement.

L'électrolyse en régime permanent qui s'établit quand on applique une tension entre des électrodes non injectrices (membranes électrodialytiques) est très différente. La dissociation et la recombinaison dominent entièrement la conduction. Le dernier terme $\partial(q_+ + q_-)/\partial t$ disparaît, et si $r = 2K/\varepsilon$ (assez bonne approximation dans la plupart des cas) on peut écrire le critère : $2c - K\dfrac{(q_+ + q_-)^2}{\varepsilon} < 0$. Mais

$$i = K(q_+ + q_-)E$$

et cela donne $2c - \dfrac{i^2}{\varepsilon KE^2} < 0$.

Physiquement, nous arrivons à une situation identique à celle décrite par J.-J. Thomson quand il a étudié la conduction dans un gaz soumis à l'ionisation par les rayonnements. Deux zones d'hétérocharges se forment près des électrodes alors que le champ est minimal au milieu. Si la tension est basse, le courant qui atteint les électrodes est négligeable par rapport à la dissociation et à la recombinaison, qui s'équilibrent presque l'une l'autre. La conduction est ohmique, et on ne peut détecter de charge spatiale. Alors le critère (dans sa forme générale) disparaît. En revenant à l'expression ramassée $2c - \dfrac{i^2}{\varepsilon KE^2} < 0$ nous voyons que pour une faible tension $2c = i^2/\varepsilon KE^2$. Pour une tension plus élevée, on doit avoir $2c > i^2/\varepsilon KE^2$, car il est bien connu que i augmente moins vite que E selon les résultats de Thomson (et se sature naturellement pour une tension très élevée).

Ainsi, il ne devrait pas y avoir d'instabilité quelle que soit la tension. Ce résultat est confirmé par une analyse élaborée ; il n'est cependant pas en accord avec l'expérience qui montre toujours quelque agitation. Cette difficulté n'a pu être résolue ; on doit toutefois mentionner que les mesures ne sont pas non plus d'accord avec la distribution de champ de Thomson, bien que $\vec{E}.\mathrm{grad}\,q$ soit encore expérimentalement trouvé positif.

Lois de l'électroconvection

L'effet principal de l'électroconvection est un tranport plus rapide de la charge électrique. On peut dire que, dans presque tous les liquides, la convection est beaucoup plus efficace que la migration ionique comme mécanisme de transport. Une constatation similaire peut être faite à propos du transport de chaleurs dans les liquides. Il y a cependant de grandes différences entre les deux phénomènes.

Les lois de la mécanique des fluides sont, en général, plus simples quand la turbulence est forte, ce qui est peut-être inattendu. Ainsi, la force exercée par un courant fluide sur un obstacle fixe est simplement $C\rho u^2$ par unité de surface, ρ étant la masse spécifique, u la vitesse du fluide non perturbé et C une constante qui ne dépend pas beaucoup de ρ, u et des autres paramètres de l'écoulement.

Une situation identique prévaut en électroconvection. Quand la tension est assez élevée pour que le phénomène présente une forte turbulence, le nombre de Nusselt prend une valeur fixe comme si la mobilité des ions étaient multipliée par une constante.

L'efficacité de l'électroconvection est mesurée par une quantité qui est de nature électromécanique, mais qui a les dimensions d'une mobilité ionique. C'est $\sqrt{(\varepsilon/\rho)}$ ou, plutôt, le rapport $M = \sqrt{(\varepsilon/\rho)}/K$. Ce rapport est beaucoup plus grand que l'unité dans presque tous les liquides. Ce qui signifie que l'électroconvection apporte une contribution dominante au transport de charge.

C'est l'inverse pour les gaz, puisque M est beaucoup plus petit que l'unité aux pressions usuelles. Ainsi, la convection qui accompagne les décharges par effet couronne (le vent de Franklin) et qui est due à un défaut de symétrie ($\mathrm{grad}\,q \wedge \vec{E} \neq 0$) n'a pas d'influence sur le courant d'effet couronne. On peut le calculer sans tenir compte de l'électroconvection, l'erreur étant inférieure à quelques centièmes. Dans le cas des liquides, on ferait une erreur d'un facteur 10 et plus.

Pour donner des résultats numériques, on doit spécifier les caractéristiques de l'électroconvection, car son efficacité dépend des facteurs variés qui apparaissent dans le critère simplifié.

L'injection unipolaire est, naturellement, le cas le mieux connu. En régime permanent et forte turbulence, le nombre de Nusselt est constant et égal à $\sqrt{(M/3)}$. Il est grand pour les liquides polaires (à cause de ε) et pour les liquides visqueux (puisque K est petit suivant la règle de Walden tandis qu'ε et ρ ne sont pas affectés). M est le moindre pour les hydrocarbures légers (par exemple le benzène). Quelques exemples :

pour le nitrobenzène, $\varepsilon/\varepsilon_0 = 36$; $\sqrt{(M/3)} = 4{,}2$; pour le benzène, $\varepsilon/\varepsilon_0 = 2{,}2$; $\sqrt{(M/3)} = 1{,}3$; pour une huile isolante (viscosité 100 centipoises), $\varepsilon/\varepsilon_0 = 2{,}2$; $\sqrt{(M/3)} = 22$.

En ce qui concerne le liquide, il se meut en petits tourbillons qui par frottement visqueux, dissipent l'énergie fournie au système. La vitesse locale moyenne est environ $E\sqrt{(\varepsilon/\rho)}/3$. Elle est plus élevée que la vitesse « apparente » des ions d'un facteur $\sqrt{(M/3)}$ en régime permanent. Ce n'est pas surprenant car la forte turbulence entraîne un rapide mélange qui gêne le transport des charges par le liquide.

Quand l'injection commence lors de l'application de la tension à la cellule, une vague de charge spatiale et de turbulence est observée, balayant l'espace entre l'électrode injectrice et l'électrode collectrice à la même vitesse $E\sqrt{(\varepsilon/\rho)}/3$. Puisque le liquide est mis en mouvement, le frottement et le mélange sont moindres qu'en régime permanent, car la plus grande partie de l'énergie disponible doit se transformer en énergie cinétique. Ainsi, le transport de charge est plus efficace et il a lieu avec la vitesse du liquide. En égalant l'énergie électrostatique $\varepsilon E^2/2$ et l'énergie cinétique $\rho u^2/2$, on trouve $u/E \sim \sqrt{(\varepsilon/\rho)}$, ce qui justifie le résultat précédent.

On peut se représenter le mécanisme de transport de la façon suivante : sur les deux électrodes se trouvent des couches limite, où le liquide est presqu'au repos, tandis que le mouvement tourbillonnaire, accompagné d'un très fort cisaillement du liquide, prévaut dans le reste de l'intervalle entre les électrodes. Les ions provenant de l'injecteur pénètrent dans la couche limite adhérente qu'ils traversent par leur seule mobilité. Ensuite, ils vont d'une électrode à l'autre portés par des gouttelettes fortement chargées ou par des dards dus à la grande instabilité de la zone externe de la couche limite. Ces gouttelettes subissent une érosion, pendant qu'elles traversent l'intervalle, mais seulement partielle car le phénomène ne pourrait pas s'entretenir si un mélange complet et homogène s'établissait. Les gouttelettes survivantes atteignent l'électrode collectrice, et se fondent avec leurs ions dans la couche limite qui est de nouveau traversée par migration. Le liquide, après avoir perdu partie de sa charge, retourne vers l'injecteur en gouttelettes ou en jets qui n'ont qu'une charge résiduelle.

Ainsi les gradients de densité de charge et de vitesse sont très élevés et permettent le transport de la charge et l'important effet de cisaillement du fluide. Puisque le champ électrique est l'intégrale de la densité de charge, ses fluctuations locales sont moindres et peuvent être négligées. Du fait des forts gradients de densité, la quantité grad $q \wedge \vec{E}$ est grande comme il est nécessaire pour l'entretien du mouvement tourbillonnaire.

Dans le cas d'une double injection symétrique, les valeurs précédentes doivent être multipliées, environ, par le facteur 2, un résultat assez naturel. Pour une forte turbulence, le nombre de Nusselt devient $\sqrt{M}$, et la vitesse locale du liquide $(2/3)E\sqrt{(\varepsilon/\rho)}$. Quand la tension s'élève de zéro aux valeurs donnant une forte turbulence, le liquide reste au repos jusqu'à ce que la tension critique soit atteinte et, naturellement, le nombre de Nusselt vaut l'unité. Ensuite, la convection cellulaire s'établit. A la tension critique, le nombre de Nusselt est continu, il augmente ensuite et se sature lorsque la turbulence est bien établie. La transition à la turbulence se produit pour un nombre de Reynolds $(ud)/(\eta/\rho)$ de 10 environ. Électriquement, on peut l'écrire $Ed\sqrt{(\varepsilon/\rho)}/\eta \sim 30$ (pour une injection unipolaire).

Conclusion

Il est tout à fait clair, d'après ce qui précède, que l'électroconvection joue un très grand rôle dans la conduction des liquides résistifs soumis à une tension élevée, sauf dans le cas non éclairci de l'électrolyse en régime permanent qui, en pratique, est peu important.

Cette conclusion s'applique aux liquides soumis à une tension entre deux électrodes notablement injectrices, ce qui arrive normalement dans presque toutes les situations expérimentales si l'injection n'est pas empêchée par des mesures spécifiques (utilisation de membranes électrodialytiques).

On peut se demander ce qui se passe quand des liquides électrisés sont stockés dans des réservoirs, etc., la tension qui apparaît étant simplement due à la charge spatiale que le fluide même a apportée. Comme on l'a montré plus haut par le critère simplifié l'électroconvection peut ou non avoir lieu. Le cas d'un liquide chargé uniformément est un bon exemple de cette dernière possibilité. Inversement, il n'y a guère de doute sur le rôle que peut jouer l'électroconvection quand la distribution spatiale des charges n'est pas homogène, quand des couches de liquide chargées de signes opposés sont mises en contact ou, encore mieux, quand les parois du réservoir injectent des contre-ions. De toute façon, la tension est, dans le liquide, beaucoup plus élevée que la valeur critique, et la turbulence est certaine toutes les fois que le critère est satisfait. La vitesse de dissipation des charges électrostatiques peut ainsi dépendre des particularités de sa distribution dans l'espace et des propriétés électrochimiques des parois du réservoir, un fait assez inattendu.

Pour ce qui concerne les gaz, quoique l'électroconvection soit un phénomène bien connu, elle ne joue aucun rôle dans la conduction réelle et on peut toujours la négliger, comme l'ont fait Townsend et tous les autres auteurs qui se sont intéressés aux décharges couronne.

Bibliographie

N. Felici, Phénomènes hydro- et aérodynamiques dans la conduction des diélectriques fluides. *Rev. Gén. Electr.*, 1969, *78*, 717.

N. Félici, D. C. conduction in liquid dielectrics (Part II) electrohydrophenomena. *Direct Current*, 1972, *2*, 147.

J.-M. Schneider and P. K. Watson, Electrohydrodynamic stability of space-charge-limited currents in dielectric liquids. I. Theoretical study. *Phys. Fluids*, 1970, *19*, 1948.

P. K. Watson, J.-M. Schneider and H. R. Till, Electrohydrodynamic stability of spacecharge-limited currents in dielectric liquids. II. Experimental study. *Phys. Fluids*, 1970, *13*, 1955.

E. J. Hopfinger and J. P. Gosse, Charge transport by self-generated turbulence in insulating liquids submitted to unipolar injection, *Phys. Fluids*, 1971, *11*, 1671.

P. Atten et R. Moreau, Stabilité électrohydrodynamique des liquides isolants, soumis à une injection unipolaire, *J. Méc.*, 1972, *11*, 471.

J.-C. Lacroix, E. J. Hopfinger and P. Atten, Electroconvection in a dielectric layer subjected to unipolar injection. *J. Fluid. Mech.*, 1975, *69*, 539.

La gélatine : ses origines, sa fabrication, ses utilisations (1re partie).

par A. Flausch
(Groupe Tessenderlo)

1. Introduction

Les livres traitant de la technologie de la gélatine reproduisent parfois une peinture ornant une tombe fouillée à Thèbes (Egypte) et datant de — 1500. La fresque montre des artisans employant de la colle animale, sœur mal venue de la gélatine, à l'assemblage de meubles; on a d'ailleurs identifié ces colles sur les objets eux-mêmes (1). C'est dire si cette industrie a ses lettres de noblesse. Cependant le public, et même les familiers des milieux techniques, ont généralement une connaissance très limitée de tout ce qui a trait à la gélatine. Les "secrets" n'ont pas franchi les portes des usines qui sont restées longtemps, et parfois encore aujourd'hui, propriété de familles. La nature et l'aspect inhabituel des matières premières, ainsi que la discrétion observée par certains utilisateurs, tels les fabricants de produits photographiques, ont achevé d'isoler le monde de la gélatine.

Les considérations qui suivent tendent à écarter ces écrans et à montrer l'intérêt et l'importance que présentent cette matière issue des tissus vivants.

2. Données économiques

L'industrie de la gélatine et ses associés amont et aval occupent un rang honorable parmi les industries moyennes.

2.1. La production mondiale de gélatine a atteint en 1976 environ 120 000 tonnes se répartissant de la façon suivante :

Europe occidentale	53 000 t, (Benelux 6 700, Gr.Bret. 14 000).
Europe orientale	13 000 t,
Amérique du Nord	31 000 t,
Amérique du Sud	10 000 t,
Japon	6 000 t,
Divers (Australie, Afrique du Sud)	8 000 t.

Ces chiffres ne sont qu'approximatifs; ils ne résultent pas de statistiques officielles*, et certains groupes, comme le Comecon, n'en publient aucune.

2.2. La valeur moyenne d'une tonne de gélatine, en Europe occidentale, oscille, en 1976, autour de 18 500 F Fr., mais les fluctuations peuvent être importantes, notamment en fonction de l'état du marché. Quant aux valeurs des différentes qualités, elles s'écartent très largement de part et d'autres de la moyenne citée. La valeur de la production mondiale se situe donc vers 2 milliards 185 millions de francs français.

2.3. La répartition de cette production entre les différents secteurs d'utilisation dépend de la structure industrielle de la région considérée, ainsi que de sa diététique.
En voici deux exemples :

	Europe Occidentale %	*Japon* %
Alimentation	77,0	30,0
Industrie pharmaceutique	13,0	19,5
Photographie	7,0	33,0
Usages techniques	3,0	17,5

* *Les pays ne regroupant qu'un ou deux producteurs ne publient pas de statistiques.*

2.4. En terminant ce bref aperçu économique, nous citerons, à titre d'exemple, un des secteurs approvisionnant notre industrie en *matières premières* et un des *produits chimiques* consommés par la fabrication :
a) le seul sous-continent indien exporte annuellement 80 000 t d'os secs, qui fourniront 15 000 t de gélatine. Ceci représente un cheptel de 3 500 000 bovidés ;
b) la transformation de ces os en osséine, puis en gélatine requiert 90 000 tonnes d'acide chlorhyrique à 300 g/l.

Ces quelques chiffres montrent que si l'industrie gélatinière occupe une place relativement modeste dans la hiérarchie des chiffres d'affaires, elle touche cependant beaucoup plus de monde qu'on ne se l'imagine généralement.

3. La gélatine collagène dégradé

La gélatine est une polyamide protéinique naturelle, dont on peut considérer que ses 3 propriétés principales ne se retrouvent simultanément dans aucune autre substance :
- La gélatine est *soluble* dans l'eau à 40 °C, après gonflement à température ambiante.
- La solution passe, par simple refroidissement, à l'état de *gel;* cette transformation est *réversible.*
- La gélatine exerce vis-à-vis des réactions chimiques ou des changements d'état (cristallisation) une action de retardement ou d'inhibition dite *pouvoir retardateur.*

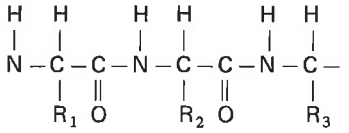
Cette substance unique n'existe toutefois pas en tant que telle dans la nature : on l'obtient par modification et dégradation physico-chimique du collagène qu'il est indispensable de décrire avant d'entamer notre sujet proprement dit.

3.1. Le collagène

Cette protéine est un des constituants les plus importants des êtres vivants : le collagène forme les "tissus conjonctifs", éléments de soutien des os, des peaux, des tendons et des parois de divers organes, la dentine, par exemple, ou la membrane des vessies. Il représente, chez les vertébrés, près du tiers du poids de leurs protéines. Des organes spécialisés, les *blastes,* les synthétisent au sein des êtres vivants.

3.1.1. Structure primaire du collagène
Les éléments de base du collagène sont les acides *aminés,* ceux-là même qu'on suppose être à l'origine des premiers organismes vivants, lorsque des masses organiques comprenant les composés de C, H, O et N se formèrent à la surface des océans, sous l'action de rayonnements ou de décharges intenses d'énergie. Ces acides sont liés entre eux par des *liaisons peptidiques* qui confèrent rigidité et solidité à la macromolécule. (L'énergie d'activation de la liaison est de 20 000 kcal).

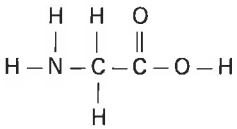
L'enchaînement se schématise comme suit (dans le plan)



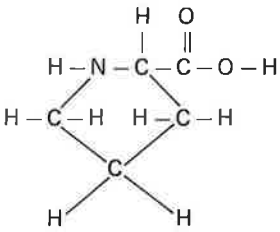
R_1, R_2, R_3 etc. représentent les résidus des différents acides aminés présents dans la chaîne. Les groupes NH et C=O formant la liaison présentent toujours la configuration "trans" comme le montre le schéma ci-dessus. Cette constance est un des éléments contribuant à donner sa structure à la macromolécule.
Toutes les protéines du monde vivant sont formées par l'enchaînement d'un certain nombre, ou de la totalité, des acides aminés connus, au nombre d'une vingtaine. 18 d'entre eux sont réunis dans le collagène, le *tryptophane* et 2 acides aminés contenant du soufre, la *cystine* et la *cystéine,* lui faisant défaut.
Ces acides sont tous du type L.
On ne rencontre pas des composés de type D dans les éléments constituants des animaux supérieurs.*

Voici, pour rappel, la formule de quelques uns des acides aminés les plus importants associés dans le collagène :

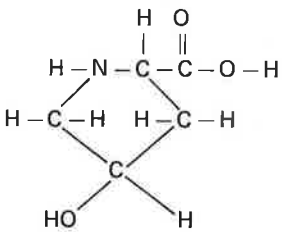
Glycine



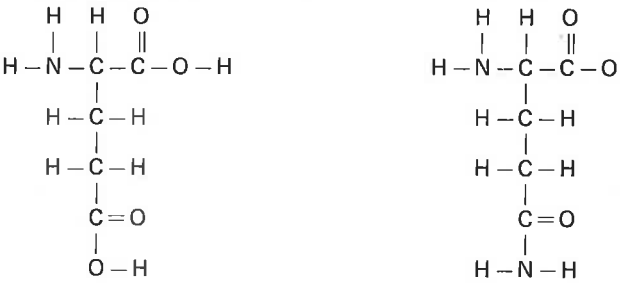
Proline



Hydroxyproline



Acide glutamique ⇌ Glutamine



Si la composition qualitative des collagènes de provenances différentes est identique, les quantités respectives des divers acides aminés présents ne sont pas les mêmes. Ces variations ne sont toutefois pas très importantes, particulièrement dans le cas des acides figurant en proportions notables.
Parmi ceux-ci, on notera en tout premier lieu la glycine, ou acide amino acétique, molécule à très faible encombrement, son "résidu" étant réduit à un atome d'hydrogène. Il représente à lui seul le 1/3 des constituants.
Viennent ensuite 2 imino-acides, la proline et l'hydroxyproline. Ce dernier est un véritable marqueur du collagène, tant il est rare dans les autres protéines. La présence d'un hétéro-cycle dans ces 2 acides contribue à déterminer la structure de l'ensemble et à renforcer sa rigidité.
Ces 3 acides aminés totalisent plus de la moitié des résidus présents dans la macromolécule, comme le montre l'examen du tableau I.

La séquence des acides aminés dans la chaîne linéaire qui constitue l'unité de base est donc parfaitement définie par les processus qui ont conduit à son élaboration. Elle se présente comme une succession de triades d'acides aminés dont le premier est toujours la glycine, et où le motif glycine-proline - R (ou gly - hy - R) revient fréquemment.
Une séquence de 337 triades formant une chaîne de 1011 acides est responsable de la structure microcristalline de l'ensemble. Aux 2 bouts de la chaîne on trouve une séquence moins ordonnée, englobant une quarantaine de résidus, qui ne participe pas à l'organisation globale. Ces fragments sont appelés *télopeptides.* (8)

**Des travaux récents (Nitschmann et Frey) ont cependant conclu à la présence d'une petite quantité d'acides aminés D dans le collagène.*

Tableau I (d'après Eastoe et Leach)

Acides aminés de divers collagènes (Résidus pour 1000)				
	Os		Peaux	
	Bovidés	Homme	Bovidés	Vessie d'esturgeon
Glycine	314,0	319,0	335,0	337,0
Proline	118,8	123,4	118,6	102,2
OH-Proline	100,8	100,2	92,6	82,2
Total	533,6	542,6	546,2	521,4
Alanine	109,7	113,5	109,7	118,9
Sérine	37,8	35,9	38,4	50,5
Thréonine	19,7	18,4	18,0	29,2
Isoleucine	12,3	13,3	13,5	11,4
Valine	21,2	23,6	19,9	18,0
Phénylalanine	14,1	13,9	13,4	14,1
Tyrosine	2,9	4,5	5,1	2,4
Méthionine	5,1	5,3	6,2	8,8
Ac. Aspartique	49,8	47,0	49,4	47,5
Ac. glutamique	75,8	72,2	71,5	70,5
Arginine	49,0	47,1	44,7	52,4
Histidine	5,8	5,8	4,3	4,8
Lysine	26,2	28,0	25,7	21,8
OH-Lysine	6,4	3,5	6,6	10,7

3.1.2. Structures secondaire et tertiaire du collagène.

De très nombreux travaux théoriques et pratiques ont été consacrés au collagène, mettant en jeu notamment l'examen des diagrammes de diffraction de rayons X et la photographie de fibres via le microscope électronique. Vers 1955, la structure de base était connue, et les travaux ultérieurs, y compris l'emploi de méthodes d'analyse précises et rapides, ont généralement confirmé le schéma primitif, tout en l'affinant considérablement.

Les chaînes peptidiques prennent individuellement la forme d'une *hélice gauche* (Pauling) maintenue par des liaisons hydrogènes se formant entre les groupes NH et CO de deux liaisons peptidiques situées à 3 positions de distance. Ces liaisons sont plus ou moins parallèles à l'axe de l'hélice. Les dimensions caractéristiques de l'hélice ont été mesurées; elles sont les principaux paramètres de la *structure secondaire.*

Tableau II. Différences de composition entre chaînes (en résidus pour 1 000 résidus)
Collagène de peau de rat (Piez et al, cité dans Veis)

	α_1	α_2
Hydroxy-proline	97,0	86,0
Ac. aspartique	46,0	44,0
Thréonine	19,9	19,8
Sérine	42,0	43,0
Ac. glutamique	74,0	66,0
Proline	129,0	113,0
Glycine	330,0	336,0
Alanine	112,0	102,0
Valine	19,6	32,0
Méthionine	8,0	6,1
Isoleucine	6,4	16,1
Leucine	18,1	32,4
Tyrosine	2,1	2,4
Phénylalanine	11,6	10,1
Hydroxylysine	4,3	8,0
Lysine	30,4	22,4
Histidine	1,9	8,5
Arginine	49,0	51,0

Si nous considérons maintenant que 3 de ces chaînes "spiralées", disposées à 120° l'une de l'autre autour d'un axe central parallèle à leurs propres axes, s'enroulent autour de cet axe pour former une *hélice droite,* on définira la *structure tertiaire* de la macromolécule. Ce double enroulement serré (coiled coil) est possible, et seulement possible, parce qu'un résidu sur 3 dans les chaînes, constitué par l'hydrogène, occupe un espace réduit (glycine).

Des liaisons H entre chaînes, et quelques liaisons chimiques viennent consolider l'ensemble, ou structure en *triple hélice* du collagène (Ramachandran) (6) (7).

Les trois chaînes ont une composition globale identique, mais elles se séparent en 2 types, dénommés α_1 et α_2 caractérisés par des séquences et des proportions légèrement différentes d'acides aminés. Le triplet se compose de 2 chaînes de type α_1 et d'une chaîne de type α_2.

3.1.3. Structure quaternaire du collagène.

Enfin, dernière étape de l'analyse et de la compréhension de cette matière dont nous sommes si dépendants, les mensurations précises conduites sur les fibrilles de collagène magnifiées 75 000 fois grâce au microscope électronique ont permis de démêler les arrangements de ces unités au sein de la matière vivante.

Une structure probable grouperait des unités répétitives de 5 rangées parallèles de molécules de collagène alignées bout à bout, chaque molécule dans une rangée étant décalée par rapport à sa voisine dans l'autre rangée de 670 Å. (Smith 1968) (8).

5 décalages sont possibles relativement à la longueur d'une chaîne (3 000 Å), mais il subsiste un vide entre la 1re et la 5e chaîne.

Ajoutons qu'un autre type de substances accompagne le collagène dans les os et les peaux : il s'agit de polysaccharides, mucoprotéines et sulfate de chondroïtine, ce dernier en quantité plus élevée dans les cartilages. Ces polysaccharides semblent contribuer à renforcer la structure du tissu collagineux en reliant des ensembles de fibrilles voisines. On doit les éliminer lorsqu'on désire des gélatines très pures, pour usage photographique par exemple. L'opération du chaulage accomplit cette élimination.

3.1.4. Conclusion

Les collagènes d'origines les plus diverses ont été étudiés : bovins, porcins, provenant de crapaud, baleine, escargot, crocodile... Certains d'entre eux fournissent un matériel de choix, comme les tendons de la queue du rat ou du kangourou de rochers (wallaby), et ont donc été étudiés plus souvent que les autres. Mais bien des aspects de cette matière doivent encore être établis.

Retenons trois faits de cette brève revue :

a) l'identité du collagène se maintient à travers la diversité du monde animal;

b) la structure complexe très particulière de la macromolécule est "inscrite" déjà dans la structure primaire, et notamment dans les faits suivants :

- répétition tout au long de la chaîne de liaisons peptidiques de configuration "trans";
- présence dans la chaîne d'une molécule de glycine toutes les 3 molécules, en séquence Gly - Pro - R ;
- présence d'imino-acides en proportion supérieure à celle rencontrée dans toute autre protéine.

c) les ensembles de fibres de collagène sont insolubles dans l'eau.

3.2. Passage du collagène à la gélatine

Si la connaissance théorique avait dû précéder la pratique industrielle, il est probable que la gélatine n'aurait vu le jour que très récemment ! L'entreprise consistant à transformer le collagène avec sa structure ordonnée, résistante et insoluble, en une matière soluble, gélifiable, plastique et assimilable aurait découragé les industriels du XIXe siècle. Théorie et pratique se sont maintenant épaulées mutuellement, et les idées qu'on se fait de cette transformation se sont peu à peu clarifiées.

3.2.1. Les collagènes solubles

Les efforts des chercheurs se sont portés, en premier lieu, sur la solubilisation du collagène, et ce sont leurs travaux qui nous ont

familiarisés avec la constitution de la macromolécule; ils ont aussi permis d'évaluer les poids moléculaires de l'ensemble et des fragments séparés. Si on traite la membrane de la vessie natatoire de la carpe par un système *acide citrique-tampon citrate,* et qu'on purifie la solution, on trouve dans la solution visqueuse une petite quantité de collagène. La configuration complexe du collagène est encore présente, mais disparaît rapidement par simple chauffage à 40 °C : les modifications simultanées de la viscosité et du pouvoir rotatoire témoignent de la disparition de la structure ordonnée : la gélatine a remplacé le collagène. Si l'on veut obtenir une solution du même genre au départ de peaux de bovidé, il est indispensable de disposer de peaux d'animaux très jeunes (10-15 jours), les ensembles de macromolécules devenant très rapidement moins solubles en fonction de l'âge de l'individu.
Des traitements en *milieu alcalin* peuvent aussi conduire à cette solubilisation : action de la soude caustique en présence d'un restricteur de gonflement, le sulfate de soude par exemple.
Une dernière possibilité est offerte par l'emploi d'enzymes, comme la papaïne ou la bromélaïne, qui détruisent également l'édifice formé par les chaînes. Au-delà de leur intérêt théorique, ces travaux ont débouché sur la préparation de gélatine à propriétés améliorées : on peut en effet espérer que l'hydrolyse chimique et le traitement thermique ultérieur n'ont provoqué que peu de ruptures dans une même chaîne et que toutes les entités présentes dans la solution (ou presque) sont des chaînes *séparées,* mais *complètes.* De nombreux brevets ont été déposés, revendiquant cet avantage pour ce genre de traitements.

La figure 1 montre les éléments d'un collagène soluble (employé dans la préparation de cosmétiques), séparés par électrophorèse sur gel d'acrylamide. Les trois types de groupements coexistent : chaînes simples α (pic de gauche), chaînes doubles β (pic central) et structures assimilables au triplet γ (pic de droite). Les poids moléculaires de ces entités sont généralement dans les rapports 1/2/3.

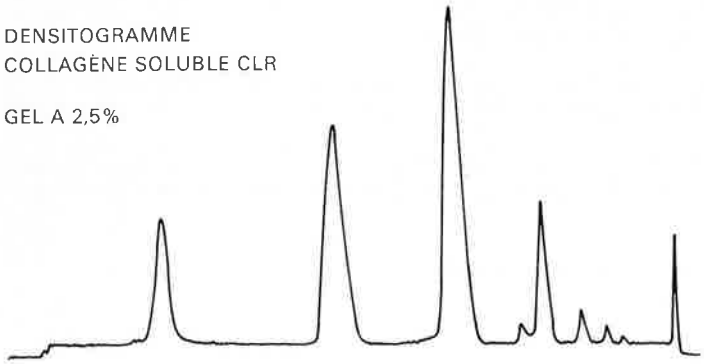


Figure 1. Collagène soluble.

3.2.2. Traitements industriels classiques

La pratique industrielle courante n'emprunte pas le chemin du collagène soluble. Elle provoque la désorganisation du matériau original en le soumettant à 2 types de traitements, chacun d'eux conduisant à un type de gélatine différent.

3.2.2.1. Traitement alcalin

L'action prolongée de la *suspension de chaux* éteinte, à température ambiante, est sans doute la technique la plus ancienne. Son exécution est décrite en 4.4. Ce "chaulage" provoque diverses modifications :
a) Un *gonflement* des fibres correspondant probablement à une hydrolyse de liaisons inter-chaînes. Il comporte 2 stades d'amplitudes et de vitesses inégales : en 3 jours, les 80 % du gonflement total sont atteints; les 20 % restants s'étendent sur 60 jours environ. Ce gonflement n'altère pas la structure générale, qui apparaît inchangée au microscope électronique.
b) Une hydrolyse des groupes *amides* de l'asparagine et de la glutamide, qui se retrouvent sous leur forme acide. Cette réaction est très avancée après une dizaine de jours : le pH isoionique (point isoélectrique) de l'osséine est à ce moment de 5,0; il atteindra sa valeur finale (4,7 - 4,8) après 60 jours.
La structure résultant de ces différentes actions serait proche de celle du collagène; son établissement nécessite un séjour de 50 à 80 jours dans la chaux suivant le type d'os, les conditions de travail et le but recherché. Le diagramme d'électrophorèse de la figure 2 est celui d'une gélatine d'os chaulés.

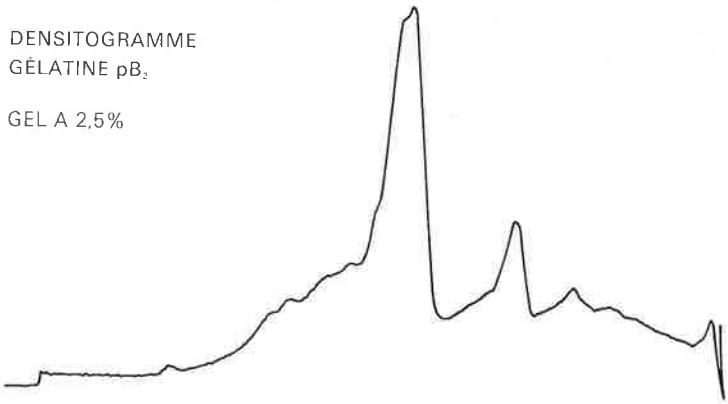


Figure 2. Gélatine chaulée.

3.2.2.2. Traitement acide

La matière peut alternativement être soumise à l'action d'un bain acide (pH 1-2). Dans le cas des peaux de porcs (matière qui n'est jamais traitée par la chaux), on constate un important gonflement. Le traitement est bref : 1 à 2 jours seulement. Le pH isoionique, pour des raisons inverses à celle exposées au δ précédent est supérieur à celui du collagène; il atteint des valeurs allant de 7 à 9. (Formes glutamine et asparagine). L'aggressivité du milieu entraîne l'hydrolyse de certaines liaisons peptidiques *dans* les chaînes, mais la structure générale reste plus complexe que celle résultant du traitement alcalin, la structure tertiaire subsistant partiellement. Ces divergences se matérialisent notamment dans les valeurs, assez différentes que prennent les coefficients K et α, caractéristiques des chaulées et des acides, dans l'équation $[\eta] = KM^{\alpha}$ reliant la viscosité intrinsèque au poids moléculaire (M). A poids moléculaire égal, la viscosité intrinsèque d'une gélatine acide sera plus faible que celle d'une gélatine chaulée.
Le diagramme de la figure 3 montre la structure complexe d'une gélatine de peaux de porcs, ayant subi le traitement acide. Il est difficile à interpréter en termes d'unités α, β, γ.

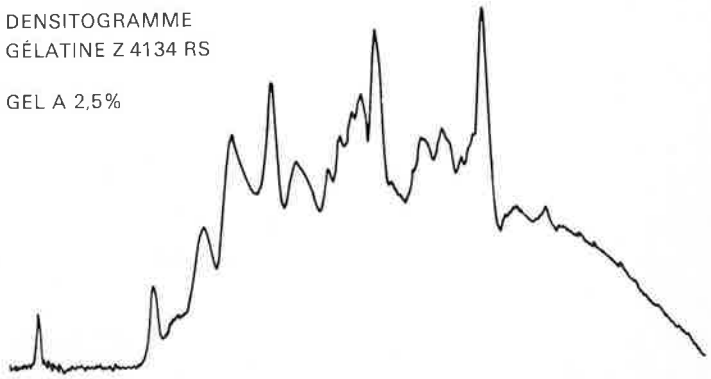


Figure 3. Gélatine acide de peaux de porcs.

En conclusion, le collagène qui a subi l'un ou l'autre traitement décrit ci-dessus, est donc "désorganisé". Il suffira maintenant d'une hydrolyse à chaud, par l'eau, pour qu'un désordre presque complet se substitue à l'ordre et à la symétrie qui caractérisaient la molécule originale.

4. Fabrication de la gélatine

4.1. Matières premières

4.1.1. Os

L'industrie de la gélatine se ravitaille en os au départ de deux sources différentes :

a) les pays tropicaux fournissent un os débarrassé de la majorité des matières "non osseuses" grâce à l'action prolongée de la pluie, du soleil et des prédateurs ou charognards. Ces os sont collectés, broyés et criblés sur place, puis expédiés en vrac. Les principaux pays producteurs sont : l'Inde, le Pakistan, la Birmanie, le Nigéria, le Maroc, le Brésil. Les os en provenance d'Argentine ont souvent subi un traitement à l'eau chaude.

La teneur en graisse résiduelle est de l'ordre de 1 à 2 % et les os sont accompagnés d'une quantité variable de tendons et de nerfs (sinews) ;

b) en Europe et aux U.S.A., les os provenant de la boucherie (green bones) sont collectés dans les abattoirs ou chez les détaillants. Ils ne contiennent qu'environ 50 % de matière osseuse, l'eau, la viande et la graisse représentant l'autre moitié. Il est donc nécessaire de leur faire subir un traitement de *dégraissage* qui les amènera à un niveau comparable à celui des os des Indes. Nous décrirons ce premier atelier d'une chaîne de production complète de gélatine au § 4.2.

4.1.2. Peaux

On retrouve une distinction comparable entre les deux types de peaux :

a) les peaux de bovidés, fournies généralement par les tanneries (croûtes, déchêts salés) ainsi que les peaux sèches (dry splits), sont utilisables telles quelles, la proportion de matière non collagineuse étant très faible ;

b) les peaux de porcs (pigskins), sous-produits de l'industrie de la viande, contiennent, en moyenne, 17 à 20 % de graisse. Mais, contrairement à ce qui se passe pour les os, l'élimination de cette matière ne requiert pas un traitement particulier ; on la sépare aisément, lors de la cuisson des peaux, par simple décantation.

Une grande partie de la gélatine produite aux U.S.A. provient des peaux de porc, et le cours de ces dernières est un facteur important du prix de la gélatine outre-Atlantique.

4.1.3. Divers

Les déchets de cuir chromé (dérayures ou débordures) peuvent aussi, moyennant un traitement alcalin énergique, être transformés en gélatine, mais cette matière première est peu usitée, les propriétés physiques de la gélatine étant assez faibles.

Mentionnons enfin, à titre de curiosité, qu'on peut obtenir de la gélatine à partir de l'ivoire !

4.2. Dégraissage des os frais

La teneur en graisse d'un os à gélatine est relativement critique : un excès de graisse résiduelle risque en effet de ralentir fortement les traitements ultérieurs, et, pour certains usages tels que la photographie, des teneurs, même très faibles, en graisse, sont rédhibitoires dans la gélatine. Un bon procédé de dégraissage doit satisfaire à deux exigences : amener la teneur en graisse résiduelle de l'os vers 2 %, et récupérer, sous forme commercialisable, les matières non collagineuses qui accompagnent l'os.

Les gélatiniers emploient actuellement 3 types de procédés :

a) Traitement par un solvant organique

La graisse est extraite à chaud par lavage des os avec un hydrocarbure, et recueillie après distillation du solvant. La teneur en graisse résiduelle est faible.

b) Traitement à l'eau

L'action de l'eau froide, puis chaude, débarrasse l'os de la graisse, qui est séparée dans des centrifugeuses. Suivant le calibre de l'os traité, on dose de 1 à 2,5 % de graisse dans le produit fini.

c) Traitement par compression

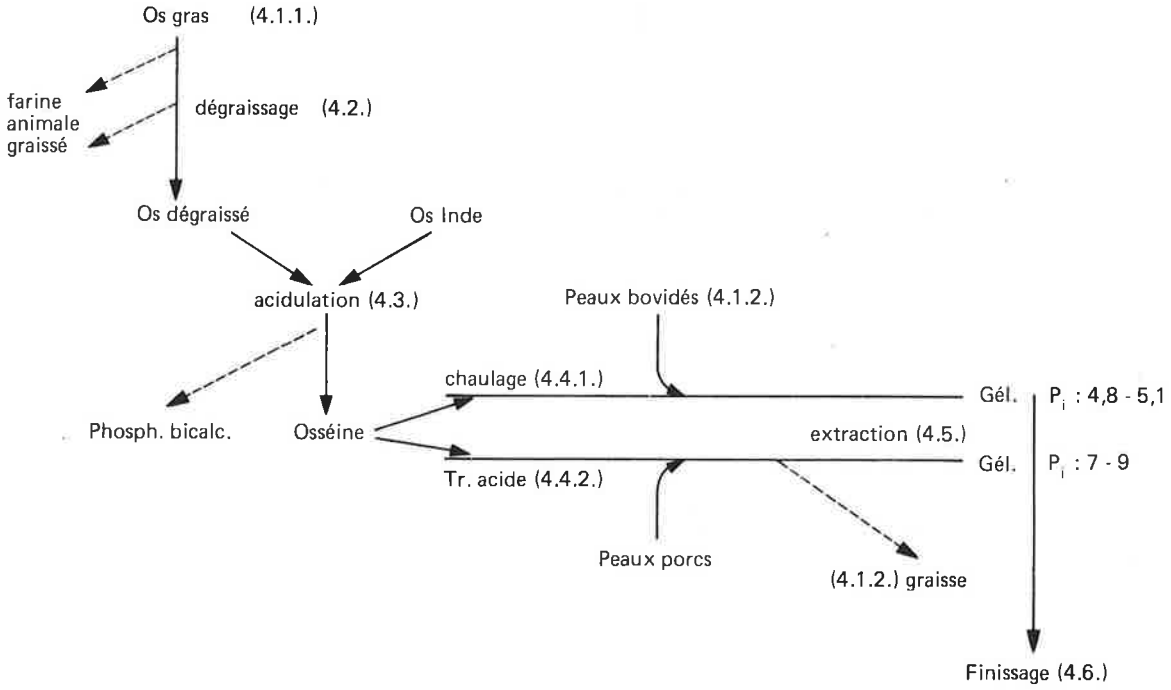
L'os chauffé est comprimé dans une presse, et la graisse est séparée au cours de l'opération.

Les procédés b et c se terminent par le passage des os dans un séchoir à tambour rotatif dont la température est soigneusement contrôlée. Avant d'envoyer ces os vers l'atelier suivant, ils subissent éventuellement des traitements qui sont fonction du procédé de dégraissage subi ou de leur destination finale :

le *polissage,* ou passage dans un tambour muni de couteaux, a pour but de débarrasser l'os des fragments de viande adhérant à sa surface ;

le *triage* sépare l'os dur et compact, de l'os poreux, et des tendons et nerfs. Cette opération se fait généralement sur des tamis à secousses,

Schéma sommaire
de la transformation industrielle du collagène en gélatine



(Les numéros entre parenthèses renvoient aux paragraphes du texte).

traversés par des courants d'air ascendants. La séparation s'opère grâce à la différence de densité des matières ;

le *criblage* sépare les os selon leur grandeur. Les fractions en dessous d'un mm sont dirigées vers la préparation d'aliment de bétail.

Ces diverses opérations, qui paraissent à première vue sans grande importance, ont cependant une incidence directe sur la rentabilité de l'industrie en ce qu'elles permettent une valorisation optimale des sous-produits.
La graisse, qui correspond à 15 à 17 % du tonnage d'os traités, sera transformée en produits techniques tels que savons, bougies, etc... Les matières protéiniques et la poudre d'os seront incorporées dans les engrais et les aliments de bétail ; les cornes et les sabots sont valorisés séparément.

4.3. Acidulation (ou déminéralisation des os)

Le collagène, bien entendu, n'est pas le seul constituant de l'os : la structure organique est rendu rigide par une quantité importante de *phosphate tricalcique.* Cette "charge" est extraite de l'os par dissolution dans l'acide chlorhydrique, avec formation de phosphate monocalcique, selon le schéma :

$$Ca_3\ (PO_4)_2 + 4\ HCl \rightarrow Ca\ (PO_4H_2)_2 + 2\ CaCl_2$$

On comprendra immédiatement la nécessité du criblage mentionné au § précédent : des fragments d'os de 3 à 4 mm de diamètre ne se traitent pas dans les mêmes conditions que des morceaux de 20 mm. Le traitement se fait dans des cuves groupées en batteries de 3 à 5 unités, contenant des os de même calibre et de même type (certains os dégraissés sont plus sensibles au traitement acide que les os "tannés" au soleil).

La liqueur chlorhydrique, diluée à la concentration appropriée aux os traités dans la batterie, et maintenue à température modérée, circule à contre-courant : l'acide à 40-50 g/l pénètre dans la cuve contenant des os ayant déjà séjourné un certain temps dans l'acide, et quitte la batterie par la cuve la plus récemment chargée d'os. On modifie, par exemple une fois par jour, l'ordre de succession des cuves, le temps total de séjour des os variant de 3 à 7 jours suivant l'origine et le calibre. La concentration de la liqueur monocalcique sortante est maintenue dans certaines limites économiques, et sa température est gardée aux environs de 20 °C. On s'assure aussi que sa teneur en matières organiques est très faible, en vue d'éviter les pertes de collagène. Les liqueurs provenant des diverses batteries sont alors dirigées vers l'atelier de précipitation. On y élève le pH de la solution de monocalcique, par addition de lait de chaux, afin de précipiter le *phosphate bicalcique :* $Ca\ PO_4H$
Après décantation, filtration, lavage et séchage, ce sel, qui a l'aspect d'une fine poudre blanche, est utilisée dans les aliments de bétail et les engrais.
Son utilisation intensive requiert évidemment d'autres sources de production que l'acidulation des os : les plus gros tonnages de "bicalcique" proviennent de la dissolution directe du phosphate tricalcique naturel (Maroc). Signalons cependant une différence entre les deux produits, où nous retrouvons le pouvoir protecteur des colloïdes : les cristaux du phosphate d'os sont beaucoup plus petits, et souvent beaucoup plus mal formés, que ceux du phosphate minéral. Une compensation toutefois à cette difficulté de préparation : les phosphates d'os sont employés de préférence dans les aliments de bétail, et sont, pour cette raison, mieux cotés sur le marché.
On récupère environ 55 % du poids d'os traité sous forme de phosphate bicalcique à 39 % de P_2O_5.

La partie organique de l'os, objet final de cette opération, est dite "osséine". Ces fragments, souples sous les doigts, et ayant conservé la forme du fragment d'os initial, sont constitués de collagène presque pur. L'osséine est rincée, et neutralisée si le traitement ultérieur le nécessite. Ce produit intermédiaire peut, en effet, être dirigé immédiatement vers les ateliers de transformation en gélatine, ou séché (à température modérée et pH neutre) pour être stocké ou expédie vers d'autres usines.

Pour une nouvelle mutation de l'enseignement universitaire de la chimie.

par Maurice Gomel
(Professeur de chimie physique à l'Université de Poitiers, Laboratoire de physico-chimie des diélectriques)

Les universitaires disposent d'une liberté certaine pour définir les contenus *réels* des enseignements dispensés à l'Université. Nous avons été nombreux à user déjà de cette liberté et à explorer les voies offertes par une axiomatisation accrue de l'enseignement de la chimie qui prenait ainsi une apparence plus théorique. Les résultats n'étant pas toujours à la mesure de nos espoirs primitifs, plusieurs d'entre nous avaient déjà révisé leurs positions et équilibraient de plus en plus leur enseignement, surtout celui du 1er cycle, en appuyant sur les *aspects expérimentaux* de la chimie. En dernière analyse, mieux valait, en effet, fonder l'enseignement de la chimie sur son caractère expérimental, plutôt qu'en faire une caricature mathématisée, toujours trop mathématisée (au moins en apparence) pour des étudiants peu portés vers cet aspect, mais, manquant en fait de réelle rigueur pour d'autres étudiants, plus exigeants. De plus, si la rénovation de l'enseignement de la chimie, de 1er cycle en particulier, exigeait une modernisation des concepts enseignés, que nous ne renions pas après l'avoir appliquée et prônée, il nous paraît aujourd'hui souhaitable d'assurer cette rénovation sans laisser entraîner pour autant l'enseignement de la chimie (en 1er cycle particulièrement) sur la pente d'une manipulation plus ou moins adroite de formalismes dont le sens n'est pas toujours clair à la conscience du manipulateur.

D'où la tentation d'ancrer davantage l'enseignement de la chimie, et surtout en 1er cycle, dans le concret et le vécu, pour le plus grand bien de la formation des apprentis chimistes, de celle des futurs enseignants de sciences physiques etc. (et par voie de conséquence, pour le plus grand bien des entreprises, des élèves, etc.). Mais aussi naît l'idée de profiter d'un tel ancrage pour tenter de conférer à cet enseignement la dimension culturelle dont il est usuellement dépourvu. En effet, un «homme cultivé» en cette fin de XXe siècle ne peut plus être (c'est banal et évident) «l'honnête homme» du XVIIe par la simple juxtaposition des connaissances relevant des champs des diverses disciplines ou des diverses classes d'informations. La culture aujourd'hui ne peut plus consister (et c'est déjà beaucoup) qu'en la capacité à établir des relations entre des informations de natures apparemment disjointes (sous peine de subir le flot moderne d'informations, sans comprendre et donc sans agir). Les propositions qui suivent s'éfforcent de démontrer que l'enseignement universitaire de la chimie pourrait tenter d'acquérir cette dimension culturelle.

I. Ancrer davantage l'enseignement de la chimie dans le concret et le vécu

Parce que :

● à travers la chimie peuvent se définir toutes les structures (matérielles) et toutes leurs transformations (biologiques ou non),
● la présence du concret et du vécu dans l'enseignement de la chimie permettrait à cet enseignement de constituer :

1. une ouverture accessible à des non-chimistes,
2. un nouvel et indispensable contrepoids à la «théorisation» excessive de l'enseignement destiné aux chimistes,
3. la formation typiquement nécessaire au futur maître de sciences physiques (qui, plus tard, ne sera sollicité par ses élèves que sur des domaines concrets vécus par eux),
4. plus généralement et pour tous, une composante culturelle et éducative, par prise de conscience, face à une réalité qui nous entoure. Car à travers la chimie peuvent être perçus, bien qu'ils soient plus dissimulés, bien d'autres aspects * de la réalité dans laquelle cette science (comme d'autres) évolue.

En effet, la chimie est née et elle se développe selon des processus où se perçoivent l'intervention de bien des facteurs interdépendants : épistémologiques, liés à l'histoire des sciences et des techniques, elle-même liée à des facteurs économiques, sociaux, politiques, historiques et même purement idéologiques. Tous ces facteurs rappelant l'intervention toujours actuelle des structures et des hommes et pas seulement des «grands hommes» auxquels s'en tient une imagerie naïve (... toujours en vigueur dans les pensées secrètes de l'Université élitiste d'aujourd'hui).

Or, la composante culturelle et éducative à laquelle peut prétendre la chimie ne sera fondée que par une telle extension du champ des relations à établir entre la chimie et tout son environnement.

Réduire ses relations aux seules «applications» de la chimie revient à occulter par omission (involontaire mais significative) la nature et l'importance de toutes les autres relations que le développement

* *Aspects autres que ceux évoqués ci-dessus, relatifs à la matière et ses transformations.*

de la chimie entretient avec tous les facteurs énumérés ci-dessus.

En France, depuis quelques années, on a su enfin, et c'est heureux, en finir avec un enseignement descriptif, purement factuel, de la chimie. La «réalité» concrète que prétendait innoculer cette chimie là, était en effet bien artificielle ! Bleu de Prusse ou Bleu de Turnbull ou encore couleur émotive des précipités de certains sulfures de manganèse, bien que faits «concrets», ne faisaient en définitive référence qu'à une «réalité» assez éloignée du quotidien, du vécu, et des lois de tous genres qui nous gouvernent.

Mais l'enseignement rénové de la chimie auquel chacun de nous s'est déjà efforcé d'apporter sa contribution appelle maintenant une analyse critique. Une critique fondamentale semble précisément devoir être formulée quant au silence renouvelé de cette chimie sur son histoire (histoire non pas évènementielle, mais interprétative), son épistémologie, les relations existant entre son développement fantastique et tous les facteurs de son environnement déjà évoqués (facteurs économiques, sociaux, politiques, historiques, idéologiques).

Sur quelques malentendus

1. Introduire plus de réalité au sein de l'enseignement de la chimie ne peut se réduire à glisser au terme de (ou avant) chaque développement classique :
- quelques grandes «applications» (par ex. certaines grandes synthèses chimiques),
- et/ou quelques considérations présumées «motivantes» et donc choisies pour être «à la mode» (par ex. références actuelles à : la pollution, la crise énergétique, etc. ou «anecdotiques» (par ex. références à des faits divers... si possible criminologiques).

A cet égard, la structure même de nombreux ouvrages anglo-saxons et quelques autres plus rares rédigés en français, donnent une bonne image (récente) de construction reposant sur de tels malentendus, même si la qualité du «contenu chimique» de certains de ces ouvrages reste indéniablement excellente. Ainsi, dans un cas limite, l'ouvrage, après chaque chapitre consacré à un développement donné, «sacrifie» une ou deux pages à une illustration («à la mode», ou «anecdotique» etc...). Dans l'autre cas limite, l'ouvrage s'annonce comme construit entièrement sur un thème global présumé motivant (par ex. «chimie écologique», «chimie de l'environnement», etc...) et l'on constate aussitôt que chaque chapitre portant pour titre un centre d'intérêt (par ex. «pollution de l'air») appartenant au thème retenu (par ex. «chimie de l'environnement») sacrifie préalablement une ou deux pages à ce centre d'intérêt pour se précipiter (après une jonction discutable) sur les «choses sérieuses» donc les développements classiques.

2. Introduire dans l'enseignement les relations à mettre en évidence entre la chimie et les facteurs de son développement, ne saurait se réduire à «militer» en faveur de l'introduction au terme ou en plus de l'enseignement universitaire de la chimie, d'un certificat plus ou moins facultatif d'histoire (et éventuellement d'épistémologie) de la chimie. Car :
a) tous les facteurs autres méritent toute leur place,
b) l'ensemble des facteurs doit voir son importance signalée *à travers* l'enseignement de la chimie et non pas *à côté* ; car il s'agit de faire apparaître des relations et non, une fois de plus, de procéder à des juxtapositions.
c) la spécialisation (déjà existante) consistant à conférer aux historiens des sciences une place disjointe de celle des scientifiques eux-mêmes, serait préjudiciable, car forces centrifuges et cloisonnements sont encore trop souvent des tendances universitaires naturelles... Charge aux scientifiques de s'ouvrir eux-mêmes, et d'ouvrir leur enseignement de la chimie, à la prise en considération des facteurs évoqués.

3. Un ultime malentendu serait de prendre les propositions incluses dans cet article pour le dernier «truc» inspiré par le chauvinisme de la discipline (chimie en l'occurence), discipline à «défendre» à tous prix en ces temps de baisse d'effectifs d'étudiants chimistes, de crise d'emploi dans la chimie aussi, d'attaques tous azimuts contre la chimie polluante, etc... En fait, on verra plus loin (§ II) que la rénovation préconisée ôte tous sens aux notions d'«attaque» ou de «défense» d'une discipline.

En conclusion et en résumé, il s'agirait d'œuvrer pour que l'enseignement de la chimie * cesse de créer ou d'entretenir l'illusion d'un développement plus ou moins linéaire de la «connaissance», le seul possible, développement «en soi» indépendant de tout contexte, dû au seul aller et retour entre l'expérience et la théorie, développement harmonieux, accompagné de peu ou pas de conflits, lié à l'influence de franches intelligences (sinon de génies) qui se succèdent, etc...

Un enseignement de la chimie intégrant une description plus réelle des interactions (souvent conflictuelles) des connaissances chimiques avec le milieu au sein duquel elles se développent, nous paraît être la voie didactique à suivre dans les dix prochaines années, si l'on désirait, pour une fois, non pas répéter avec dix à quinze ans de retard les réalisations didactiques anglo-saxonnes, mais anticiper sur une mutation de tous les enseignements scientifiques, mutation qui nous semble mériter, à terme, d'être inéluctable. L'avenir continue à l'évidence d'appartenir à une chimie de méthodes et de techniques; il appartiendrait mieux encore à cette chimie, si elle s'enrichissait de la composante culturelle et éducative que nous tenterions de lui conférer.

* *L'enseignement de bien d'autres disciplines, dites (ou non) scientifiques, paraît en fait appeler la même critique.*

II. Quel concret ? Quel vécu ?

1. Chimie et aspects apparents de la vie quotidienne

Ces relations sont bien connues et la documentation abonde qui permettrait d'intégrer à l'enseignement de la chimie bien des références à la nature chimique des matériaux (naturels et artificiels), produits d'intérêt agricole et/ou industriels (engrais, pesticides, etc...), aliments, médicaments, solvants, colorants, etc...

De même, une documentation (... généralement contradictoire) existe sur des problèmes d'intérêt quotidien à une époque donnée, et plus ou moins liés à la chimie (par ex. actuellement : pollution, ressources naturelles, chimie nucléaire, etc.).
Nous ne développerons donc pas ici tous ces aspects pour lesquels il nous suffira de rappeler que :
a) notre objectif global ne se réduit pas à une *illustration* de la chimie enseignée, ou une *motivation* à l'aide de l'un (ou de quelques) thème(s) ou exemple(s) (cf. ci-dessus - I «sur quelques malentendus» § 1).
b) ces thèmes et ces exemples devraient en fait *imprégner* littéralement l'enseignement de la chimie même si le «volume global» de concepts chimiques à acquérir venait ainsi, inévitablement, à se trouver corrélativement réduit.
c) de plus, cette imprégnation n'a pas pour fonction de «dédouaner» la chimie des «attaques» qu'elle subit actuellement, et d'en offrir une image valorisée, attrayante, etc... (cf. «sur quelques malentendus», § 3). Faut-il rappeler à ce sujet que l'idéologie du triomphalisme scientifique est passée de mode, même si l'Université ne s'en est pas aperçue ? Mais inversement, si le catastrophisme scientifique est «dans le vent» pour d'autres raisons (inspirées probablement par la crise de nos sociétés et de leur économie), cette nouvelle mode n'en constitue pas moins une attitude idéologique plus absurde encore.

Aussi, les «exemples» retenus mériteraient-ils de tenir la balance entre La -Chimie-Source-De-Tout-Progrès et La -Chimie-Source-De-Tous-Les-Maux.

Dans le § 2 qui suit, nous nous efforcerons sur ce point de montrer plus concrètement que, tenir cette balance permet à la fois d'illustrer la présence de la chimie dans tous les aspects apparents de la vie quotidienne, et de dégager une problématique (sans apporter nécessairement de

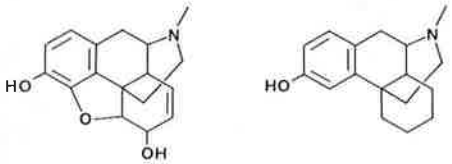
réponses) qui met en lumière les relations de la chimie avec des aspects plus dissimulés du concret et du vécu, en particulier avec bien des facteurs évoqués plus haut et trop souvent «oubliés».

2. La chimie et les facteurs souvent oubliés de son environnement : quelques exemples, pour concrétiser davantage nos propositions.

A. Enseignement de la stéréochimie, relations structure-réactivité.

a) un exemple d'illustration mais surtout d'exploitation positive de ces relations (cf. *La Recherche*, 1977, **78**, 416) :

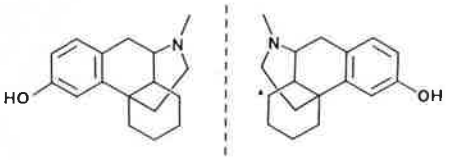
- le lévorphanol (figure 1) qui a les propriétés pharmacodynamiques de la morphine (en particulier analgésique, et réducteur du rythme respiratoire) peut en principe en constituer un substitut.



morphine lévorphanol

Figure 1.

- on observe que ces deux molécules présentent bien un même motif structural.
- le dextrorphan énantiomère du levorphanol est lui dépourvu de l'activité pharmacodynamique citée (figure 2).



lévorphanol dextrorphan

Figure 2.

b) un autre exemple, à associer nécessairement au précédent : une exploitation négative de ces relations structure-réactivité (cf. *La Recherche*, 1970, **5**, 445) :

- la présence du groupement tétraédrique $POYX_1X_2$ (figure 3) paraît responsable des propriétés neurotoxiques (par inhibition d'enzymes, et conduisant à des troubles de comportement, au coma ou l'asphyxie) d'armes chimiques utilisées par les troupes US au Vietnam.

A ce stade émergent les relations structure-réactivité que l'on cherche principalement à illustrer. Mais *à travers* l'équilibre des relations volontairement retenues apparaît aussi en filigrane le caractère fallacieux des jugements idéologiques stéréotypés sur la chimie «bonne» ou «mauvaise» en soi.

Si le facteur de progrès absolu apparaît bien comme l'observation de la corrélation

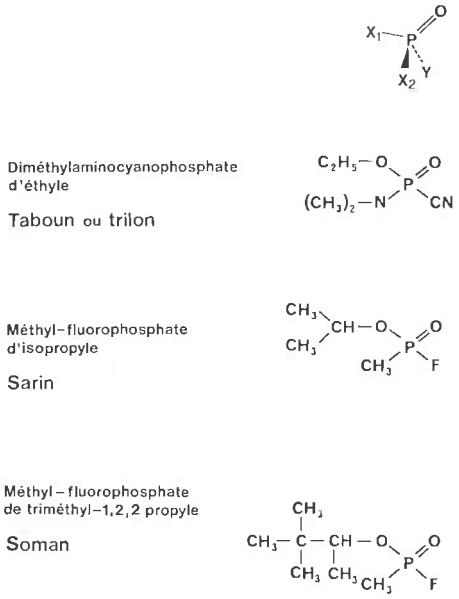


Figure 3.

très générale entre structure et réactivité, on note que l'exploitation qui en est faite en pratique peut-être, selon le contexte dans lequel elle se développera, positive ou négative, renvoyant alors aux facteurs politiques et économiques qui commandent en fait telle ou telle exploitation (par exemple à travers les crédits de recherche sur programmes qui seront distribués aux chimistes). Les rôles divers des scientifiques apparaissent alors, répartis entre l'ensemble des fonctions qui leurs sont dictées et dont ils sont les instruments (souvent non conscients... ce qui est une faute... scientifique).

c) mais un dernier exemple permet d'introduire aussitôt plus de nuance au sein du schéma manichéen précédent qui paraît laisser vide l'espace entre les «bonnes» et les «mauvaises» exploitations de la chimie.

Le *trans*-diéthylstilbœstrol *t*-DESŒ (mais non pas le dérivé *cis*) présente des propriétés œstrogènes, voisines de celles de la folliculine. En effet, seul l'isomère *trans* présente avec elle une analogie structurale (cf. figure 4) :

- de 1945 à 1970, le *t*-DESŒ est beaucoup utilisé, en particulier pour la prévention des fausses-couches spontanées,
- mais (cf. *Le Monde*, 18 mai 1977) La Food and Drug Administration (USA) a depuis interdit l'usage du *t*-DESŒ pour les femmes enceintes car on a noté une fréquence anormale de cancers du vagin chez les filles nées de mères traitées au *t*-DESŒ.

Ce dernier exemple traduit en première analyse (*à travers* une illustration de l'isomérie *cis-trans* et des relations structure-réactivité) qu'une exploitation apparaissant comme «positive» peut s'avérer a posteriori, dotée de conséquences négatives non prévues. Mais aussi à travers cet exemple l'attention est attirée sur les dangers d'une recherche pharmacodynamique laissant peu de place aux tests à long terme avant la commercialisation, facteur prépondérant car économique.

B. Ions métalliques

Dans le cas des ions métalliques, il suffit pour illustrer très brièvement les deux versants (positifs et négatifs) de l'exploitation possible, de noter l'opposition involontaire des titres (et des contenus) de deux articles récents :

- «les métaux et la vie», R.J.P. Williams, *La Recherche*, 1973, **35**, p. 529,
- «les métaux toxiques dans l'environnement», J.M. Wood, *La Recherche*, 1976, **70**, p. 711.

Et rappeler aussi, pour nuancer à nouveau cette opposition encore trop manichéenne, que :

a) des sels d'étain, bien que toxiques, étaient, avant l'emploi plus récents de vermifuges organiques (tels que la pipérazine), utilisés «positivement» comme ténifuges puissants : ils étaient en effet plus toxiques pour le ténia... que pour l'homme.

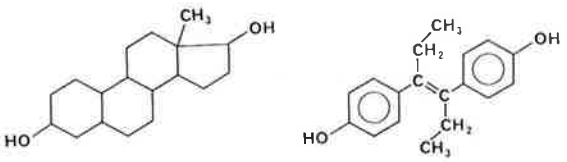
b) des sels de bismuth encore d'usage courant en thérapeutique (traitement du tube digestif par exemple) ont vu récemment (1976) leur usage très restreint à la suite de troubles neurologiques qu'ils paraissent susceptibles d'entraîner.

Ces remarques a) et b) renvoyant aux mêmes observations que l'exemple A,c donné ci-dessus.

C. Les synthèses de NH_3 et de HNO_3

a) Ces «grandes synthèses» inorganiques exigent que l'on rappelle leur rôle joué dans la fabrication des explosifs «classiques»... dont on connaît le principal usage. Mais aussi, on continue de noter leur intérêt, par exemple, en synthèse d'engrais azotés.

b) Toutefois, même cette dernière production pose maintenant un problème : d'une part, elle contribue évidemment à l'accroissement des rendements agricoles mais, d'autre part, l'usage excessif des nitrates (innocent... ou induit par des facteurs économiques ?), entraîne l'eutrophisation des eaux douces (et les destructions écologiques qui l'accompagnent), ou encore



folliculine *trans*-diéthylstilbœstrol

Figure 4.

pourrait être au point de départ de la formation de nitrosamines actuellement soupçonnées d'être cancérigènes. Et, en matière de production excessive, on est alors conduit à s'interroger très généralement sur la finalité d'une course au gigantisme sur lequel nous reviendrons, concernant en particulier mais seulement à titre d'exemple, la synthèse de NH_3.

On doit alors signaler que de telles industries, tout en accroissant considérablement leurs capacités de production, ne peuvent être d'importants centres d'implantation d'emplois nouveaux, car les nouvelles unités mises en route sont automatisées à un très haut degré; nous reviendrons sur ce point.

Ce thème donne aussi l'occasion, en évoquant les productions situées en aval de celle de NH_3, de signaler la restructuration récente du secteur des engrais chimiques ; et, avec les «fusions» et «absorptions» qui accompagnent ces restructurations, de prendre conscience des incidences économiques et sociales de ces opérations ; et enfin, une incidence humaine : par exemple le «malaise» des techniciens (cadres, maîtrise, etc...) face à des décisions pesant sur leur activité technique, mais émanant de plus en plus de niveaux financiers des grandes entreprises, peut alors être entrevu à travers un tel cas concret.

c) Le gigantisme (tel que celui présenté par des unités actuelles de production de NH_3, par exemple) mérite évidemment d'être souligné, car c'est un fait et une tendance générale. Nos étudiants retiendront donc avec profit que déjà de 1950 à 1965 la capacité d'une unité de production avait été multipliée par 15 et qu'elle offre couramment la possibilité d'une production, maintenant de l'ordre du millier de tonnes/jour, sous la conduite d'un nombre d'agents et de cadres si réduit qu'il surprend toujours les étudiants. Mais, même si l'information qui va être relevée ici date de 1968, une explication (évidente en fait) de ce gigantisme semble avoir gardé toute son actualité, et paraît susceptible d'entraîner une réflexion générale sur les fondements et les moteurs de notre société, et éventuellement une réflexion sur les notions plus particulières de monopoles, d'«ententes de marché» etc... Nous citons (il s'agit de production de NH_3) : «Maintenant pourquoi construit-on de si grandes unités ? : ... Nous ne pourrons augmenter notre production et l'écouler qu'autant que nos prix de revient nous permettront de vendre et cela avec un profit suffisant pour maintenir une expansion qui puisse être un frein efficace à celle de nos concurrents»... (cf. M. Marty, Sous-Directeur des Usines Péchiney au Grand-Quevilly, *Bull. Un. Phys.*, 1968, **570**, 479).

Pour conclure, disons que l'intérêt de la synthèse de NH_3 dans un cours de chimie, ne saurait être réduit à l'influence de P, T, etc... sur l'équilibre thermodynamique, et à l'inventaire des catalyseurs possibles, même assortis des mécanismes réactionnels présumés. A travers cette synthèse, les matières premières nécessaires et les productions situées en aval, peuvent en effet être entrevus plusieurs de ces facteurs économiques, sociaux, politiques, etc... du développement chimique, facteurs trop souvent (sinon toujours) absents de l'enseignement universitaire de la chimie.

N.B. Les considérations ci-dessus, en c- particulièrement, ne sauraient être assimilées par erreur à un simple état d'esprit «anti-industriel». Cette assimilation schématique serait d'autant plus erronée que l'auteur est, par exemple, partisan d'une évocation systématique du problème des «coûts» lorsque des synthèses industrielles sont évoquées. En effet, il est invraisemblable que l'enseignement universitaire continue assez généralement d'insister sur les seuls facteurs thermodynamiques et cinétiques des synthèses alors que, en dernier ressort, l'analyse des coûts (y compris thermodynamiques et cinétiques) (compte-tenu de diverses autres contraintes, à évoquer aussi) détermine les choix. Et les industriels nous reprochent assez, et à juste titre, de n'enseigner trop souvent que des concepts éthérés, loins de leurs réalités. De manière plus générale, nous préciserons ici que notre propos n'est ni de mettre en accusation, ni d'apporter des réponses toutes prêtes, mais au contraire de faire apparaître toute la complexité des relations entre la chimie et les facteurs de son existence, relations essentiellement dissimulées... par simple omission. Omission involontaire certes, mais idéologiquement significative.

D. Le craquage catalytique

Un exemple modeste de «lecture» (d'une information chimique) faisant apparaître de façon évidente certains facteurs circonstanciels du développement chimique : «Aperçu des travaux de Houdry sur le craquage catalytique» (cf. *L'actualité chimique*, 1976, **5**, 18).

Résumé extrait : Ce procédé conduit à des essences de haut indice d'octane (donc, d'aviation). On note que, pour une mise au point du procédé en 1929-30, la première grande unité de craquage n'apparaît (USA) qu'en 1937 ; mais en 1941, 40 unités fonctionnent, et en 1945 ce procédé fournit 75 % de l'essence avion des forces alliées.

La place évidente de la guerre 1939-45 dans cette chronologie équivaut à une interprétation. M. Houdry avait certainement (avec beaucoup d'autres chimistes contemporains restés méconnus) le talent scientifique qui lui est reconnu dans cet article. Mais ses travaux ne se sont constitués en «découverte» que du fait des conditions malheureuses de l'époque. (Sur cette influence du facteur économique et politique que constitue la guerre, on peut par exemple noter la mise au point en 1917, en Allemagne, d'une synthèse de l'isoprène destinée à la fabrication de caoutchouc artificiel).

En l'occurence, il faut toutefois reconnaître qu'il valait mieux pour l'humanité que ce procédé Houdry ait germé alors du côté des alliés... Mais bien des procédés scientifiques talentueux ont pu aussi germer du côté des nazis, qui les ont exploités. Et, à cet égard, on est frappé par l'essor extraordinaire des procédés de synthèse organique au cours des années 30-40 dans l'Allemagne pré-nazie, puis le Reich : plusieurs de ces procédés (du type synthèse du buna par exemple) conféraient en fait des moyens de puissance compatibles avec une situation autarcique ; comme ailleurs et comme toujours, la chimie ne vivait pas sa vie hors des champs de la politique, dont elle est à sa manière, et en partie, le reflet. Toutefois, on peut aussi noter que les conditions politiques «pathologiques» de l'Allemagne nazie en ont aussi écarté bien des talents scientifiques, et ont aussi conduit (pour des raisons purement idéologiques) sur des voies scientifiques aberrantes (par ex. recherches «biochimiques» sur le «sang», d'inspiration ouvertement raciste).

De même aujourd'hui, si l'on s'apprête à enseigner la chimie du plutonium, il peut être fondamental *à travers* cet enseignement de ne pas laisser ignorer (comme si c'était étranger au sujet) que nul ne saurait être indifférent au fait que la République Sud-Africaine (basée sur l'apartheid donc le racisme) soit aidée ou non à se doter du contrôle de la technologie scientifique du plutonium.

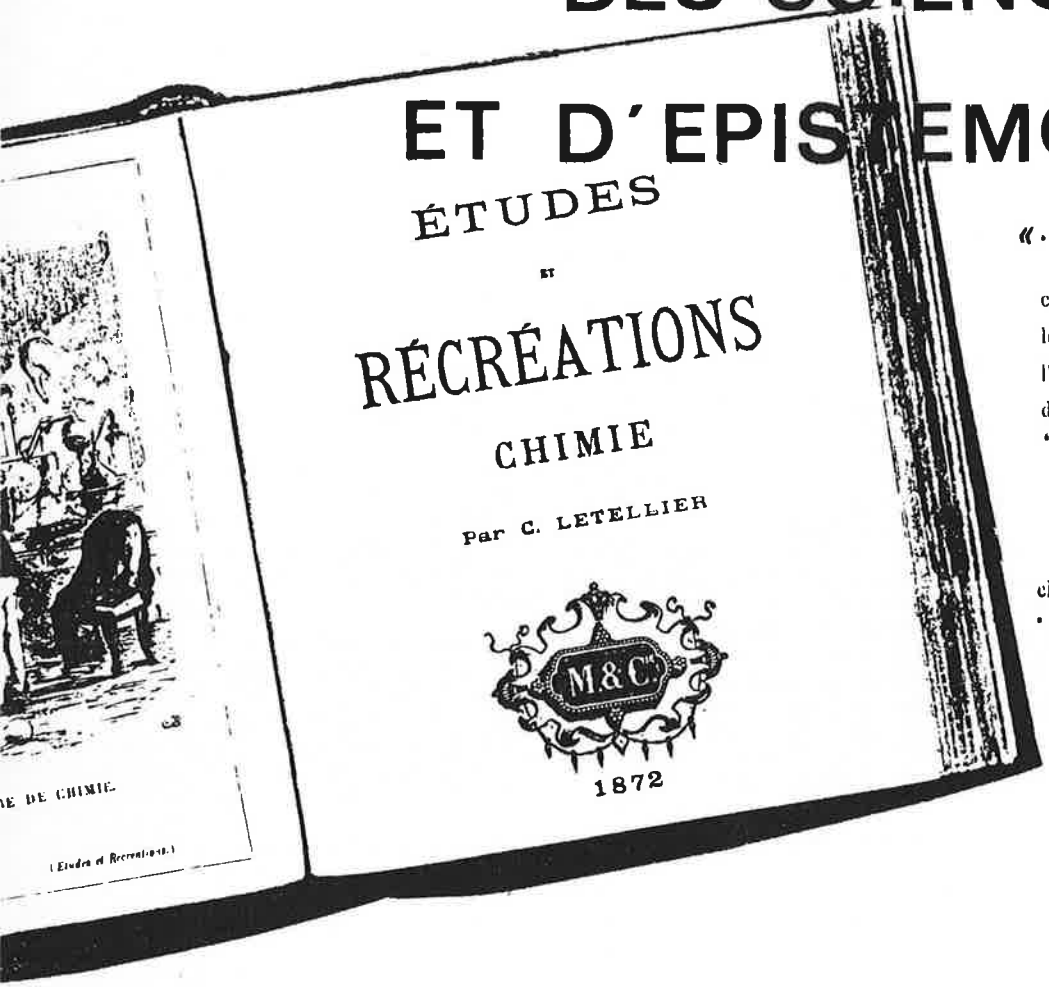
E. Les réactions acido-basiques

A travers ce thème, comme bien d'autres encore, on peut entreprendre, même si elle reste modeste et imparfaite, une brève initiation à la réflexion sur l'épistémologie et l'histoire de la chimie, déjà au niveau du 1er cycle universitaire. Ainsi, l'un des des «modules» (le dernier) de l'ensemble multimédia destiné à l'enseignement en 1er cycle des notions élémentaires sur les réactions acido-basiques *, a été précisément établi à cet effet. Il est reproduit ci-après.

* *Document de travail édité par le Centre Universitaire de Distribution de Nouveaux Média d'Enseignement, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex. Document réalisé par J.M. Dumas sous la direction de M. Gomel.*

LES REACTIONS ACIDO-BASIQUES

...UN PEU D'HISTOIRE DES SCIENCES ET D'EPISTEMOLOGIE U9



« . . .

— Oui, père, répondit Émile. Un acide est un corps composé du gaz oxygène et d'une base quelconque, appelée radical. Les acides se distinguent, comme leur nom l'indique, par une certaine acidité, et ils ont la propriété de rougir la teinture bleue extraite du chou rouge.

. . .

— Papa, il faut que nous fassions absolument de la chimie ;

. . . »

****

extrait de :

JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION

Par Ralph G. PEARSON

1968

« **Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I**

Fundamental principles

. . .

Table 3. Classification of Bases

Hard	Soft[a]
H_2O, OH^-, F^-	R_2S, RSH, RS^-
$CH_3CO_2^-$, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}	I^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$
Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-	R_3P, R_3As, $(RO)_3P$
ROH, RO^-, R_2O	CN^-, RNC, CO
NH_3, RNH_2, N_2H_4	C_2H_4, C_6H_6
	H^-, R^-

. . . »

A PROPOS DES REACTIONS ACIDO-BASIQUES ... UN PEU D'HISTOIRE DES SCIENCES ET D'ÉPISTEMOLOGIE

Le rappel de l'évolution historique du concept de réaction acido-basique sert de base, en fait à une analyse épistémologique élémentaire. Cette unité U9 mériterait toutefois d'être rapprochée de l'unité U10 qui rappelle les facteurs déterminants (économiques) de l'évolution technologique. En effet il serait regrettable que cette unité historique renforce l'idée trop répandue que les "idées", même scientifiques, connaissent un développement essentiellement dû au "génie" (ou aux idées) de quelques-uns, indépendamment de tout contexte, économique en particulier.

1 Quelques dates

400	Début des études alchimiques en Chine
Début du Vè S.	(Geber ; Rhazès ; Avicenne...)
Fin du XIè S.	Alchimie et contribution scientifique de la civilisation arabe
XIVè S.	Préparation d'acides minéraux : par calcination d'un "vitriol" (sulfate) obtention de l' "huile de vitriol" (acide sulfurique) et grâce à celle-ci préparation de l' "eau forte" (acide nitrique) et de l' "esprit de sel" (acide chlorhydrique)
Fin du XVIè S. Début XVIIè S.	VAN HELMONT : théorie dualistique de toute matière supposée provenir de l'antagonisme acide-base.
XVIIIe S.	BOYLE : classification des acides, alcalis, sels par utilisation d'un indicateur coloré ("sirop de violette")
XVIIIè S.	Essais d'élaboration de "tables d'affinité" (impliquent une recherche confuse de classement de "force" d'acide ou de base)
1777	LAVOISIER : théorie des acides : le principe commun "oxygine" (supposé présent dans l'oxygène).
1887	ARRHENIUS : première définition générale de la caractéristique commune à chacune des classes antagonistes ; acides : donneurs de H^+ ; bases : donneur de OH^-
1923	BRONSTEDT (généralisation d'Arrhenius) acides : donneurs de H^+ ; bases : accepteurs de H^+
1938	LEWIS (généralisation de Bronstedt) acides : accepteurs d'électrons ; bases : donneurs d'électrons
1963	PEARSON (généralisation de Lewis) Adoption d'une échelle de classement à 2 paramètres acides : durs, mous ; bases : dures, molles
1970	Expérimentation en phase gazeuse (résonance cyclotronique) : la connaissance expérimentale des réactions acido-basiques en phase gazeuse permet de les dégager de l'influence du solvant. Les corrélations avec la classification périodique des éléments réapparaissent plus nettement (cf. U8)

2 Quelques commentaires

1°) L'histoire des acides et bases (et de bien d'autres concepts) permet de suivre le développement sur le monde des "centres de gravité" scientifiques en fonction des époques. Pour ne considérer que les plus récentes :

Les pays arabes puis l'Europe (fin XVIII et XIXè siècle) puis, vers le milieu du XXè siècle le tour des "super puissances" (U.S.A. dans le cas considéré ici) ; et au XXIè siècle ?? ...

On notera le parallèlisme croissant existant entre "puissance économique et politique" d'une part et d'autre part "activité scientifique". En particulier, depuis le développement de la société industrielle on peut observer que : la puissance économique donne les conditions qui permettent le développement de l'activité scientifique, dont les résultats, en retour, viennent renforcer la puissance économique. Mais d'autres facteurs interviennent aussi dans ce cycle (tensions sociales, affrontements entre puissances économiques rivales ou entre puissances dominantes et dominées ou entre systèmes sociaux économiques différents etc.). Un cycle de renforcement installé ne se perpétue donc pas nécessairement.

En résumé : le progrès scientifique ne nait pas du "génie" ou des "génies" de quelques uns (bien qu'il ne faille pas nier que certains disposent -pour des raisons diverses- de plus de talent scientifique que d'autres.

Ce progrès scientifique est le prolongement des travaux antérieurs y compris les plus anciens : il est le fruit d'une activité de plus en plus collective, il ne se développe que dans un contexte politique et économique qui le favorise délibérément (mais qui de ce fait ... choisit son orientation).

Les "génies" n'expriment les idées nouvelles qu'une fois les conditions scientifiques et économiques d'éclosion de ces idées réunies. Les chercheurs de talent sont d'ailleurs systématiquement drainés par les puissances économiques dominantes (cf. le "brain drain" vers les U.S.A. jusqu'en 1970 environ). Mais des conditions politiques de privation totale de liberté (fascisme) entraînent (cf. l'Allemagne nazie) d'une part un départ massif de ces chercheurs, d'autre part, une orientation d'une partie des recherches dans des directions scientifiquement (et humainement) aberrantes (cf. recherches nazies sur le "sang").

2°) On peut aussi artificiellement isoler l'histoire du concept des réactions acido-basiques (ou de tout concept) du contexte rappelé ci-dessus en 1°), et ne plus examiner que la transformation progressive du concept lui-même, pour l'analyser en soi.

Jusqu'au XVIè siècle les besoins technologiques croissant conduiront à un "inventaire" croissant de corps chimiques (simples, composés et à l'état de mélanges) et de certaines de leurs propriétés (tels les acides nitrique, sulfurique etc.).

Une théorie acceptable des acides et des bases ne peut exister qu'à la faveur (et après) de cet inventaire.

La première phase de ce développement théorique consiste en une"classification" : BOYLE propose les classes acides-alcalis (bases)-sels.

La seconde phase apparait au XVIIIè siècle : en introduisant la notion de "force" des acides, l'établissement d'un "ordre" au "sein d'une classe" apparait à travers les divers essais d'élaboration de "tables d'affinités".

La recherche théorique de la "cause" (structurale) de l'acidité aboutit pour LAVOISIER à l'hypothèse du "principe commun" "oxygine" (sans retenir la validité de cette idée, on notera (cf. U8) l'analyse actuelle de l'influence sur l'acidité des oxoacides, des atomes d'oxygène portés par l'atome central).

ARRHENIUS propose une théorie qui conserve encore actuellement un caractère "moderne" en reliant l'acidité à la présence de l'hydrogène et

a) en précisant que l'hydrogène est libéré sous forme d'ions H^+ par l'acide en solution

b) en définissant de même une théorie ionique de la basicité (ions OH^-).

Cette théorie est profondément liée à l'étude des acides et des bases en solution aqueuse.

L'appel fait aux propriétés des ions donc à des propriétés d'un caractère apparemment très éloigné (à l'époque) des considérations alors habituellement admises pour les acides et les bases traduits, ici sous une forme très limitée, un changement de perspective que divers auteurs nomment une "rupture épistémologique".

BRONSTEDT présente une théorie plus générale (celle d'ARRHENIUS étant "englobée" comme cas particulier) en définissant les bases comme "accepteurs de proton (H^+)". Cette théorie permet l'interprétation des propriétés des acides et des bases dans des solvants autres que l'eau (dont l'usage va se généraliser dès le début de la seconde moitié du XXè siècle).

LEWIS propose une théorie qui peut être considérée comme englobant celle de BRONSTEDT, les acides étant définis comme des accepteurs d'électrons (le proton H^+ n'en étant donc qu'un cas particulier). De plus cette théorie permet de nombreux "regroupements" (par exemple : les réactions de complexation comme cas particulier de réactions acido-basiques).

Bien évidemment les dernières théories, en particulier BRONSTEDT et LEWIS, permettent d'attribuer quantitativement un ordre au sein d'une classe (acide ou base).

Par exemple les acides sont classés par rapport à une base de référence, le classement de leurs bases conjuguées s'en déduisant (cf. U1). De tels classements peuvent être dits "à un paramètre" dans la mesure où les prédictions du sens privilégié 1 ou 2 d'une réaction :

acide + base $\rightleftharpoons$ ... sera donné par la connaissance des valeurs d'un seul paramètre (pKa par exemple) caractérisant l'acide et la base considérés.

En fait divers résultats se sont accumulés montrant dans de nombreux cas l'échec d'une telle prédiction basée sur un classement à "un seul paramètre". D'où la récente proposition, par PEARSON, d'une théorie des acides et des bases reposant sur un classement à deux paramètres et il s'agit là en quelque sorte d'une modeste mais nouvelle "rupture épistémologique".

Enfin, très récemment, diverses "anomalies" des classements d'acidité au sein d'une famille donnée (par exemple HF, HCl, HBr, HI) étudiée en solution ont pu être interprétées : des travaux par résonance cyclotronique ont permis d'étudier des réactions acide-base en phase gazeuse (donc en l'absence du solvant) et il a pu être montré que, dans ce cas, ces "anomalies" ne subsistaient plus (cf. U8).

III. En résumé et en guise de conclusion

Il s'agirait pour nous d'apprendre aux étudiants à reconnaître dans les aspects matériels de notre environnement, les structures chimiques et les transformations qu'elles subissent, ceci afin de mieux comprendre cet environnement, naturel et artificiel.

Mais il s'agirait aussi, et toujours à *travers* (et non pas à côté de) l'enseignement universitaire, de faire apparaître toutes les relations que la chimie entretient avec bien d'autres aspects du milieu où elle se développe. Un début de réflexion épistémologique, une sensibilisation à l'histoire de la chimie, au sein de celle des sciences et des techniques, une conscience des relations de la connaissance chimique avec le contexte économique, social, politique, historique et même idéologique dans lequel elle se développe, nous paraissent l'unique moyen de conférer toute sa dimension éducative et culturelle à l'enseignement de la chimie.

En d'autres termes, œuvrer à travers l'enseignement universitaire de la chimie pour que la connaissance chimique ne se constitue pas en une «case à part», une de plus !, ou pire, un «écran» ! Mais, au contraire, comme l'un des outils possibles en vue d'une prise de conscience de l'environnement humain et matériel où nous évoluons. Avec l'espoir que de telles prises de conscience rendent aussi plus difficiles les nombreuses «manipulations» dont les hommes restent involontairement les objets entre les mains d'autres hommes et de leurs structures anonymes.

IV. Un appel

Vous avez certainement noté des erreurs, des lacunes, et, en un mot, la pauvreté des «exemples» choisis pour illustrer le § II. C'est là le fait des limites personnelles de l'auteur, de celles de ses propres connaissances et de son temps disponible.

Mais

- Si vous partagez le souci qui a motivé cet article,
- Si vous êtes convaincu que la véritable objectivité (dont la neutralité) de l'enseignement de la chimie, ne consiste pas à l'aseptiser de toutes les considérations évoquées ci-dessus (que certains jugeront impures ou au moins extérieures à la chimie) mais consiste à ne pas dissimuler les interactions de la chimie et de son milieu de développement.
- Si vous doutez du fait que le contenu de votre enseignement aide vos étudiants à prendre conscience concrètement de la réalité (au sens large) qui nous entoure.
- Si vous êtes tout simplement lassé du dichloro-1, 2 éthylène, etc... pour l'enseignement de l'isomérie *cis-trans*, de l'influence de P, T, etc... sur la synthèse de NH_3, etc...

Alors

Ayez l'obligeance d'adresser à l'auteur, sous votre nom, toutes les indications précises (très actuelles ou historiques, accompagnées le cas échéant de références, photocopies, etc...) que vous pourriez relever (lectures, activité professionnelle, contacts divers, etc.) concernant des connaissances chimiques (programme 1er cycle et maîtrise) en relation avec tel(s) ou tel(s) facteur(s) de leur environnement (facteurs économiques, sociaux, politiques, etc.).

Si la moisson de telles indications s'avérait rapidement assez riche, il deviendrait possible d'éditer, à l'intention de tous les collègues chimistes intéressés, un ouvrage didactique *collectif* de très grand intérêt. En effet, un tel ouvrage, qui à notre connaissance n'existe pas encore, constituerait une précieuse source de documentation, indispensable à la réalisation du projet éducatif et culturel, qui motive la recherche de cette nouvelle forme de l'enseignement de la chimie. De la chimie... pour commencer.

2e Annonce :

La Réunion internationale

CONVERGENCE CHIMIE - 1978

regroupera à

POITIERS, 23 - 25 MARS

4 réunions intéressant les chimistes :

I. Les réunions regroupées. Thèmes et résumés des programmes.

1. 3e Réunion des Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie (jeudi matin 23 au samedi 25 midi).

Thème : *L'enseignement universitaire de la chimie en langue française. État des innovations et recherches.*

Résumé du programme :

- Présentations synthétiques (par pays) de l'état de ces innovations et recherches au sein des Universités (partiellement ou entièrement) de langue française : Belgique, France, Québec, etc...
- Présentation des résultats des travaux réalisés dans le cadre du 1er programme (1976-1978) des Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie.
- Élaboration d'un nouveau programme (1978-1980) de Recherches Coopératives en Didactique de la Chimie.
- Décisions concrètes en faveur de la diffusion des innovations et des recherches présentées.

2. Société Chimique de France, Assemblée générale 1978 de la Division Enseignement de la chimie.

3. XVIIe Rencontre des enseignants de chimie des Universités.

Les instances responsables ont décidé de réunir l'Assemblée générale 1978 et la XVIIe Rencontre sur le thème prévu pour ReCoDiC 3 (réunion commune) (cf. ci-dessus).

4. L'audio-visuel au service de la formation des Maîtres scientifiques. 1er Colloque national (jeudi matin 23 au vendredi soir 24).

Thème : cf. titre de ce Colloque.

Résumé du programme :

- Confrontation d'expériences universitaires,
- Bilan.

II. Programmes détaillés des réunions "Convergence-Chimie-1978"

1. Tous les travaux "Convergence-Chimie 1978" présenteront en vue de leur exploitation dans le cadre de notre enseignement :
a) un caractère d'information synthétique.
b) un caractère concret.

Ils comporteront une présentation systématique (en self service, stands, posters, etc...)
- des auxiliaires pédagogiques de l'enseignement de la chimie (Films, diapositives, ouvrages d'enseignement, matériels didactiques intéressants, etc...)
- des expériences pédagogiques universitaires sur l'enseignement de la chimie en langue française (publications pédagogiques, tests originaux, etc...)

Des débats, débouchant sur des décisions concrètes, (travaux en commun, échanges de documents pédagogiques, etc...) seront organisés, par centres d'intérêt, durant les réunions.

2. Le Colloque "L'audio-visuel au service de la formation des Maîtres scientifiques" recherchera, de même, l'échange d'informations, et le débat, autour d'expériences concrètes dont les résultats (documents audio-visuels, écrits, etc...) seront mis à la disposition des participants.

3. Les programmes détaillés et les documents préparatoires aux réunions seront adressés, fin février, aux inscrit(e)s à "Convergence-Chimie-1978".

Pour toute information actuelle sur	Veuillez contacter le(s) responsables(s)
● l'organisation scientifique des réunions 1°, 2°, 3°	Maurice Gomel, Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex
● l'organisation matérielle des 4 réunions (1° à 4°)	
● l'organisation scientifique de la réunion 4°	Danièle Cros ou Maurice Maurin, U.E.R. Formation des Maîtres, U.S.T.L., Place E. Bataillon, 67000 Montpellier

● Pour recevoir rapidement le programme et la fiche d'inscription, adressez-vous dès maintenant au Secrétariat ReCoDiC, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

4. Les personnes désirant faire connaître un travail (de type didactique) réalisé sur l'un des thèmes retenus pour Convergence-Chimie-1978, sont priées de se faire connaître auprès du responsable scientifique concerné (cf. tableau ci-dessus).

Bibliographie

Nos lecteurs peuvent se procurer les nouveautés présentées dans cette rubrique à la librairie **Technisciences**, 10, rue Mayran, 75009 Paris (878.24.39 et 526.03.43) qui a réalisé cette documentation.

Analyse

W24/EH. **Applications of ion selective membrane electrodes in organic analysis**
par G.E. Baiulescu et V.V. Cosofret

Ce livre examine l'utilisation des électrodes ion-sélectives en chimie organique. Cette nouvelle technique s'est en effet répandue de façon spectaculaire ces dernières années.
L'ouvrage se concentre sur les différents systèmes disponibles et montre comment il est possible d'obtenir une meilleure sélectivité par rapport aux analyses inorganiques. Des considérations théoriques sont également présentées.
Table des matières : Principes généraux. La sélectivité. Le temps de réponse. Les techniques analytiques. Les milieux non-aqueux. Les composés halogénés. Les composés hydroxydes. Les composés du soufre. Les composés du bore et de l'arsenic. Les composés azotés. Les acides carboxyliques et leurs dérivés. Les dérivés de l'acide carbonique. Les acides hydrocarboxyliques. Les sucres et leurs dérivés. Les composés contenant de l'azote et d'autres groupes fonctionnels. Les composés hétérocycliques aromatiques. Les enzymes.

1977, 250 p., F 175.

A200. **Newburger's manual of cosmetic analysis**
par Alan J. Senzel

La seconde édition de ce manuel, révisé et augmenté, concrétise les résultats des recherches effectuées depuis 1962 dans le domaine de l'analyse des produits cosmétiques, compte tenu des nouvelles réglementations en vigueur aux États-Unis en ce qui concerne leurs formulations. Les 3 premiers chapitres traitent surtout de la chromatographie en phase gazeuse, ainsi que d'autres techniques chromatographiques et spectroscopiques nouvellement utilisées pour ce genre d'analyse. Les chapitres concernant l'analyse des crèmes et lotions de toilette, rouges à lèvres, vernis à ongles et dissolvants, fixateurs de cheveux, solutions de mise en plis à froid, antitranspirants, désodorisants, crèmes solaires et teintures pour cheveux ont été entièrement remaniés. Les chapitres relatifs à l'analyse des schampooings, crèmes thioglycoliques pour décréper les cheveux, épilatoires, poudres, etc. n'ont pas subi de grands remaniements. Par contre, les auteurs ont ajouté 5 nouveaux chapitres à ce manuel : la microbiologie des cosmétiques, des parfums, des dentifrices et des crèmes protectrices.

1977, 160 p., F 95.

M48. **Reviews on analytical chemistry**
par Pr W. Fresenius

Cet ouvrage regroupe l'ensemble des exposés présentés lors de la 2e Conférence européenne sur la chimie analytique (Euroanalysis II, Budapest, Hongrie, 1975)
Ces exposés "in extenso" font le tour des orientations récentes des divers chapitres de la chimie analytique. Ils rendent compte : des résultats fondamentaux et théoriques obtenus au moyen des électrodes ions-sélectives; des possibilités de l'application technologique de la chromatographie et de l'actualité des ordinateurs dans la recherche analytique.
Ils fournissent au lecteur une information à jour sur les méthodes instrumentales de l'analyse organique et les résultats récents concernant l'analyse quantitative thermique et le développement des méthodes modernes d'électro-analyse.
Sont étudiés également le rôle de la chimie analytique dans l'étude du métabolisme des médicaments et dans la solution des problèmes concernant la protection de l'environnement.
Outre la richesse des résultats fournis et des détails sur les tendances de la chimie analytique durant les 20 années passées, des indications sont proposées sur la sélection et la combinaison des méthodes analytiques. Les textes ainsi publiés, accompagnés de nombreuses références, rendront grand service au lecteur, lui permettant de s'informer de l'ensemble du mouvement scientifique et des résultats acquis dans ce domaine.

1977, 256 p., F 110.

Biochimie. Biologie

B60. **Textbook of organic, medicinal and pharmaceutical chemistry**
par C.O. Wilson

Le classique de chimie organique, médicale et pharmaceutique dont il est question ici, paraît dans sa septième édition. Son introduction est suivie des chapitres suivants : Propriétés physico-chimiques en relation avec l'action biologique. Modification du métabolisme des médicaments et des composés organiques apparentés. Agents anti-infectieux. Phénols et leurs dérivés. Sulfonamides et sulfones à action antibactérienne. Agents tensioactifs et de chélation. Antipaludéens. Antibiotiques. Dépresseurs et stimulants du système nerveux central. Agents adrénergiques. Agents cholinergiques et médicaments apparentés. Diurétiques. Agents cardiovasculaires. Agents d'anesthésie locale. Histamines et anti-histamines. Analgésiques. Stéroïdes, œstrogènes non stéroïdiques et glycosides cardiaques. Glusides. Aminoacides, protéines, enzymes et hormones à structure similaire de protéines. Vitamines. Divers autres agents pharmaceutiques organiques.

1977, 1120 p., F 320.

M48. **Mises au point de biochimie pharmacologique**
sous la direction de G. Siest et C. Heusghem

Première Série

Cette nouvelle série de mises au point vise à rassembler périodiquement des acquisitions récentes dans le domaine de la biochimie des médicaments. Sommaire de ce premier volume : Relations entre la géométrie moléculaire et l'activité biologique et thérapeutique des médicaments, par V. Loppinet; La cible biochimique des substances anticancéreuses, par C. Paoletti; Les transporteurs cytosoliques des substrats biologiques et les médicaments, par A. Foliot; Mécanisme de l'induction de l'hydroxylase des hydrocarbures aromatiques (AHH) par J.E. Gielen, C. Heusghem et D.W. Nebert; Epoxide hydratase, par F. Oesch; Uridine diphosphoglucuronyl transférase, par A.M. Batt, J.M. Ziegler et G. Siest; Variations, au cours du développement des enzymes, du métabolisme des composés exogènes, par J.P. Leroux et T. Crestial.

1977, 216 p., F 98.

W24. **The synthesis of prostaglandins**
par A. Mitra

S'adressant en premier lieu aux pharmaciens, cet ouvrage sur les nouvelles méthodes de synthèse des prostaglandines présente également de l'intérêt pour les biochimistes et les chimistes organiciens. Chaque synthèse est décrite dans le détail, ainsi que les réactions. Sommaire : Syntheses via symmetric intermediates. Syntheses from acyclic precursors. Hydrindenone approach. Bicyclo [2.2.1] heptene approach. Bicyclo [3.2.0] heptene approach. Syntheses from 2-alkylcyclopentane-1,3,4 trione. Cyclohexane ring contraction approach. Bicyclo [2.2.1] heptene approach. Bicyclo [2.2.1] heptadiene approach. Acetoxyfulvene approach. Syntheses from cyclopent-2 ene-1,4 diol. 1,4-Addition approach. Trapping of regiospecific enolates. Syntheses from chiral precursors. Syntheses of tromboxandes. Syntheses of PGA_2. Syntheses of PGC_2. Syntheses of PG analogs. Reagent, subject et author indexes.

1977, 370 p., F 155.

S56. **Plasmids. Medical and theoretical aspects**
par S. Mitsijasji, L. Rosival, V. Kremery

Il s'agit du compte rendu du 3e Symposium international sur la résistance aux antibiotiques tenu à Smolenice (Tchécoslovaquie) en juin 1976. On y présente les récents progrès réalisés dans le domaine de la génétique, de la biologie moléculaire, et de l'expression phénotypique de différents types de plasmides.
Comme dans le volume précédent, l'accent est mis spécialement sur la génétique et la biologie moléculaire des plasmides de pseudomonas aeruginosa et sur certaines enzymes inactivantes.
Les sections médicales passent en revue les aspects environnementaux des plasmides comme l'écologie et l'épidémiologie de souches à résistance transférable, en insistant sur les souches à origine nosocomiale, et sur les conséquences de la résistance des bactéries à certains modèles de phages.
Le livre commence par une série de communications, dont : "La signification biologique des R. plasmides". "Les différences géographiques dans les modèles de susceptibilité aux antibiotiques". "Les E. Coli résistants provenant de fermes et leur danger pour l'homme" etc... Ensuite, viennent les chapitres suivants :

- Conséquences des plasmides dans l'environnement
- Génétique des plasmides
- Biologie moléculaire des plasmides
- Circonspection et résolution des problèmes relatifs aux plasmides
- Aspects médicaux des plasmides

1977, 489 p., F 285.

R14. **Advances in polyamine research** (en 2 volumes)
par R.A. Campbell

Il s'agit d'une nouvelle série de livres consacrés aux recherches sur les polyamines.
Le premier volume traite de la biosynthèse des polyamines; on y parle du rôle de l'ornithine décarboxylase et de la S-adénosylméthionine ainsi que des mécanismes de régulation du cycle cellulaire et de contrôle de la synthèse de l'ADN et des polypeptides par les polyamines.
Le second volume présente une revue clinique des polyamines. Les problèmes d'analyse sont d'abord examinés car, contrairement aux mesures faites directement sur des cellules, dans les fluides du corps, des difficultés de sensibilité analytique apparaissent. Comme les médecins ne peuvent disposer que de ces fluides extracellulaires, on a mis au point et décrit ici des techniques de chromatographie en phase liquide à haute pression, de chromatographie en phase gazeuse, de spectrométrie de masse, et de radioimmunoessais pour mesurer les polyamines.
Les perturbations dans les voies de synthèse de la polyamine sont ensuite étudiées pour établir le diagnostic et pour soigner des malades atteints de cancer.
Enfin certains chapitres sont consacrés pour la première fois aux applications de la recherche clinique sur les polyamines à d'autres maladies importantes comme la distrophie musculaire, la fibrose cystique et l'urémie.

1977, volume 1 : 325 p., F 220.
1977, volume 2 : 400 p., F 260.

E24. **Side effects of drugs** (Annual Serie)

Fruit de la collaboration des plus éminents spécialistes dans le domaine de la recherche sur les effets indésirables des médicaments, cette nouvelle série annuelle fait suite au très connu et apprécié "Meyler's side effects of drugs".
Le volume 1 a paru en 1977.
Le volume 2 vient de sortir.

Son prix est de F 310.
Sur ordre permanent les ouvrages peuvent être envoyés automatiquement chaque année.

Chimie minérale

M48. **Compléments au nouveau traité de chimie minérale (P. Pascal)**
Volume 7 : Selenium
par H. Lumbroso

Ce volume consacré au "Sélénium" des Compléments au Nouveau Traité de Chimie Minérale de P. Pascal, publié sous la direction de MM. A. Pacault et G. Pannetier, est une présentation complètement refondue et mise à jour de l'exposé précédent écrit par l'auteur pour la seconde édition du Traité (1960). La nature du sujet incitait fortement à reprendre le texte ancien, et non pas à se limiter aux nouvelles acquisitions dans ce domaine.
Si l'essentiel de la chimie minérale du sélénium et de ses composés a fait l'objet d'assez peu d'études récentes, il n'en est pas de même pour leurs propriétés physiques qui ont été considérablement étudiées ces deux dernières décennies. Bien des problèmes de structure intéressant le sélénium et certains de ses composés ont pu être éclaircis récemment en utilisant des méthodes d'investigation modernes. De très grands progrès ont été apportés également à la chimie analytique du sélénium grâce, en particulier, à l'emploi de méthodes spectrométriques et radioactives.
Cet ouvrage tel qu'il est conçu, et grâce en particulier à son importante bibliographie (environ 3000 articles et brevets cités) et l'adjonction d'un addendum couvrant les deux dernières années, constitue une source précieuses d'informations, souvent détaillées, sur la physique et la chimie de cet élément semi-conducteur, si important à l'heure actuelle.

1977, 304 p., 23 figures, F 250.

Chimie organique

C4. **The chemistry of cyclo-octatetraene and its derivatives**
par G.I. Fray et R.G. Saxton

Le cyclo-octatétraène est un composé d'une importance fondamentale pour les chimistes théoriciens car il intervient dans des réactions de plus en plus nombreuses de la chimie organique et organométallique. L'intérêt croissant pour le cyclo-octatétraène et ses dérivés rend ce livre particulièrement d'actualité.

1977, 400 p., F 270.

E24. **Applications of MO theory in organic chemistry**
(Progress in Theoretical Organic Chemistry, volume 2)
par I.G. Csizmadia

Dans ce volume sont réunies quelques 47 communications présentées au premier Congrès de chimie organique théorique qui a tenu ses assises à

Ténériffe, du 13 au 26 juin 1976. L'ensemble des études est fortement orienté vers les aspects mathématiques des sujets qui en sont l'objet, et l'accent y est mis sur les méthodes ab *initio,* ainsi que sur le fait que chimies théorique et expérimentale sont complémentaires. Deux textes concernent l'introduction du Prof. Mulliken et la conclusion du Prof. Mangini. Les communications se répartissent sous les titres suivants : Molecular geometry and theoretical stereochemistry (10 études). Reactive intermediate and theoretical reaction mechanisms (13). Theoretical photochemistry and theoretical spectroscopy (13). The electron pair concept in terms of localized MO and geminals (6). Les trois derniers travaux portent sur les applications de la statistique physique à l'étude des interactions moléculaires avec l'environnement, opposée à certaines considérations sur la chimie organique théorique développées dans le domaine des substances d'origine naturelle.

1977, 640 p., F 465.

Chimie physique

P26. **Fluorescence and phosphorescence spectroscopy : physicochemical principles and practice**
par S.G. Schulman

Il s'agit d'une revue des facteurs physiques et chimiques déterminant l'apparence et les caractéristiques de la lumière émise par des molécules photoexcitées.
Chapitres principaux :
- Processus photophysiques dans les molécules isolées : Structure moléculaire électronique. Absorption de lumière par les molécules. Équilibre thermique des molécules excitées électroniquement, etc.
- Processus photophysiques dans les molécules en solution : Effets du solvant sur le spectre électronique. Photoautomérisme. Effets de la concentration. Fluorescence et phosphorescence des acides nucléiques, etc.
- Instrumentation : Sources d'excitation. Distorsion instrumentale des spectres. Fluorescence à basse température. Mesure de phosphorescence. Cellules échantillons et solvants pour la phosphorimétrie. Fluorométrie à modulation sélective, etc...
- Applications : Composés organiques. Composés inorganiques, etc...

1977, 298 p., F 135.

W24. **Chemical and engineering thermodynamics**
par S.I. Sandler

Il s'agit d'un livre de base de thermodynamique où les équilibres de phases et les équilibres chimiques sont particulièrement bien étudiés.
Chapitres principaux : Conservation de la masse et de l'énergie. Entropie. Équilibre des systèmes à une et à plusieurs composantes. Estimation de l'énergie libre de Gibb d'un produit pur et d'un produit dans un mélange. Équilibre des phases dans un mélange. Équilibres chimiques et équations pour les systèmes réagissant chimiquement.

1977, 592 p., F 175.

E24. **Lasers in chemistry**
par M.A. West

Il s'agit du compte rendu d'une conférence qui eut lieu à Londres fin mai 1977, et dont le but était de mettre à jour et de discuter les connaissances actuelles sur les lasers et sur les différentes utilisations que les chimistes en font.
Les thèmes choisis étaient les suivants :
- Le laser Raman (10 communications)
- Pollution et combustion (6 comm.)
- Spectroscopie atomique et moléculaire (18 comm.)
- Séparation des isotopes et excitation sélective (8 comm.)
- Photochimie infrarouge (8 comm.)
- Techniques à pulsions rapides (14 comm.)
- Développement des lasers et de leur technologie (15 comm.)

1977, 438 p., F 465.

Dictionnaires. Encyclopédies

W24. **Kirk-Othmer "Encyclopedia of chemical technology". 3e Edition**

Cette 3e édition, entièrement revue, composée de 25 volumes qui paraîtront à raison de 4 volumes par an, comprend de nombreux sujets nouveaux : nouvelles matières premières, sources d'énergie, techniques de conversion, contrôle de la pollution, toxicologie et techniques de recyclage.
La majeure partie de l'Encyclopédie couvrira l'usage de produits chimiques et industriels dans l'industrie pharmaceutique, les teintures, herbicides, semi-conducteurs et lasers, etc...
Une brochure détaillée est en préparation et sera disponible sous peu.
Le premier volume qui vient de paraître : Lettre A jusqu'à Alkanolamines couvre la période de 15 années depuis l'édition précédente jusqu'à ce jour et met entièrement à jour les sujets traités.
Il comprend 265 tableaux et 219 illustrations et les Unités SI et Impérial sont utilisées.

Le prix de cette Encyclopédie est ainsi fixé :
souscription à l'ensemble des 25 volumes : F 625,00 par volume;
la souscription reste valable jusqu'au 31 octobre 1978;
après cette date, chaque volume : F 780,00.
Peut également être payée intégralement, à l'avance, au prix de 13 245 F.

M48. **Dictionnaires des industries alimentaires**
par J.M. Clément

Outre les étudiants et les enseignants, ce Dictionnaire pourra être utile aux cadres, ingénieurs, techniciens des 7 000 industries alimentaires françaises. En particulier à ceux qui, dans les entreprises petites ou moyennes, ne disposent pas d'un service de documentation et se trouvent éloignés des bibliothèques, ou des centres de recherche. C'est à eux que l'auteur a pensé en introduisant des mots rares, en apportant des données précises et détaillées, en fournissant la traduction des termes en anglais et en dressant un répertoire anglais-français. Les 3 000 mots (ou expressions) classés et définis dans le "Dictionnaire des industries alimentaires" se répartissent en trois catégories à peu près égales qui recouvrent les techniques, les produits et enfin les sciences.

1978, 368 p., F 78.

E24. **Dictionary of physical metallurgy**
En anglais, allemand, français, polonais, russe.
par Eugeniusz F. Tyrkiel

Ce dictionnaire est le premier à couvrir en plusieurs langues le domaine de la métallurgie moderne. Puisque des méthodes physiques sont utilisées de plus en plus fréquemment pour l'étude des métaux et de leurs alliages, cet ouvrage a pris pout but de comprendre non seulement les termes de la métallurgie classique mais aussi ceux de la physique des métaux. 2 300 termes anglais sont présentés avec des définitions précises ainsi que leurs équivalents en allemand, français, polonais et russe. Les synonymes sont aussi donnés. Tous ces termes classés par groupes, dont par exemple : Group 05 : Éléments chimiques; Gr 15 : Thermodynamique des alliages; Gr 20 : Structure cristalline des métaux; Gr 50 : Système Fer-Carbone; Gr 60 : Alliages ferreux; Gr 65 : Alliages non-ferreux et spéciaux, etc...
Ce dictionnaire contient enfin des index alphabétiques en allemand, français, polonais et russe qui permettent son utilisation à partir de ces langues là.
Il s'adresse aux ingénieurs, techniciens et étudiants concernés par la métallurgie physique mais aussi aux traducteurs scientifiques.

1977, 402 p., 2 300 termes, F 480.

C76. **Explosives**
par R. Meyer

Il s'agit de la version anglaise du célèbre livre de Rudolf Meyer "Explosivstoffe".
C'est un livre de référence concis sur les explosifs et les matériaux propulseurs. Sous une forme encyclopédique, il examine environ 120 composés chimiques de nature explosive en donnant les descriptions, les formules, les densités, les consistances ainsi que des données thermodynamiques et les noms commerciaux des explosifs industriels. On y trouve également des renseignements sur les mécanismes de détonation, sur les explosifs permis, environ 70 additifs et sur le calcul des performances. L'index des sujets revu et complété, qui comprend environ 300 mots clefs et formules abrégées en anglais, français et allemand, rend ce livre indispensable à tous ceux qui sont concernés par les matières explosives. Comme dans l'édition allemande de 1975, on trouve une clef en six langues et des tables de conversion.

1977, 360 p., 110 tableaux, F 195.

P93. **AMA drug evaluations**

Cette troisième édition de la grande encyclopédie AMA a été complètement revue et remise à jour par rapport à la précédente.
Le livre donne des renseignements sur 1 300 médicaments (dont 50 nouveaux par rapport à l'édition précédente) classés par catégories thérapeutiques.
Chaque chapitre contient des renseignements généraux sur la catégorie de médicaments en question, puis viennent des informations sur les dosages, les formules, les noms génériques, les noms des fabriquants, et les formes sous lesquelles les médicaments se présentent.
On trouve ensuite des renseignements sur les contre-indications, les réactions secondaires et toutes les précautions à prendre pour le traitement des femmes enceintes par exemple.
Le livre est agrémenté d'environ 700 diagrammes et tableaux et a la caution

très estimée de l'American Society for Chemical Pharmacology and Therapeutics.

1977, 1 300 p., 700 diagrammes et tables, F 195.

E24. **Dictionary of science and technology (Seconde Edition : English-German)**
par A.F. Dorian

Il s'agit d'un dictionnaire scientifique anglais - allemand dont la première édition a connu un très grand succès.
Il donne un accès rapide et facile à bon nombre de termes techniques dans des domaines très étendus des sciences et de la technologie. Cette seconde édition présente, bien sûr, toute une série de nouveaux termes apparus récemment dans le language scientifique, mais elle donne en plus, les définitions précises des domaines auxquels les termes appartiennent.
Ce dictionnaire peut être d'une grande utilité non seulement pour les scientifiques et techniciens mais aussi pour les traducteurs, les libraires et pour tous ceux qui sont concernés par la littérature technique anglaise et allemande.

1977, 1 402 p., F 545.

Guide international de la chimie. 1978

Mis à jour chaque année par des professionnels, ce guide apporte une documentation indispensable sur tout ce qui concerne les industries chimiques et connexes.
L'ouvrage est divisé en plusieurs sections :
- Documentation générale (Ministère, Organismes Professionnels, Formation Professionnelle, Bibliographie Presse, Laboratoire)
- Produits chimiques purs
- Classes de produits commerciaux
- Fournisseurs, équipement, matériels, loueurs de matériel spécialisé
- Répertoire génétal alphabétique.

1978, F 240.

Industrie

M48. **Les eaux résiduaires industrielles**
par F. Meinck, H. Stoof et H. Kohlschütter,
traduit par A. Gasser de la 4e édition allemande

Le succès rencontré par la première édition française de cet ouvrage, ainsi que l'évolution des techniques depuis 1970, ont rendu nécessaire une nouvelle publication.
Après avoir décrit l'origine, le volume, la composition et les caractéristiques des eaux résiduaires industrielles, l'ouvrage expose les considérations générales qui sont à la base du rejet de ces eaux dans les cours d'eau (auto-épuration, système saprobie, classification des cours d'eau suivant leur qualité, charge des eaux résiduaires)
Par suite de la complexité et de l'acuité croissante des problèmes d'eaux résiduaires et de pollution, cet ouvrage sera certainement d'une grande utilité, non seulement pour les industriels, mais aussi pour les auteurs de projets et pour les organismes chargés de veiller à la lutte contre la pollution des cours d'eau et de l'environnement en général. Ce volume devrait aussi figurer dans toutes les bibliothèques d'Université, Facultés, Grandes Écoles, etc. car il peut rendre de grands services aux professeurs et étudiants.
Grandes divisions de l'ouvrage : I. Origine, volume, composition et caractéristiques des eaux résiduaires industrielles. II. Considérations générales pour l'évacuation des eaux résiduaires industrielles. III. Considérations techniques pour le choix des installations d'épuration des eaux résiduaires. IV. Les eaux résiduaires industrielles selon leur origine et leur composition.

1977, 880 p., 280 figures, F 290.

A5. **Mathematical methods in chemical engineering (Seconde Edition)**
par V.C. Jenson et G.V. Jeffreys

S'adressant aux ingénieurs chimistes et étudiants, ce livre décrit toutes les méthodes numériques et analytiques de base en mathématiques.
Une importance particulière est donnée au développement des modèles mathématiques et aux systèmes de résolution des équations.
Dans la mesure du possible, des problèmes réels, se posant aux ingénieurs chimistes, sont examinés afin d'illustrer l'usage des unités S.I. Des procédés informatiques sont discutés. Une section sur l'optimisation mathématique est également présentée. Ces connaissances de base sont indispensables pour la bonne compréhension des cours du niveau supérieur.

1977, 650 p., F 145.

C4. **Welding process technology**
par P.T. Houldcroft

Succédant à un livre du même auteur intitulé "Welding Processes", le présent ouvrage traite des différentes manières dont deux parties métalliques peuvent être assemblées par soudure.
Les caractéristiques et les applications de ces différentes méthodes sont discutées.
Par rapport à la première édition, on constate la présence de nouveaux chapitres sur l'art de choisir un procédé de soudure, sur les principes de la soudure automatique, et sur des données économiques. On explique également en détail comment fonctionnent ces procédés et pourquoi certains d'entre eux conviennent mieux que d'autres à des applications particulières.
Une bibliographie étendue permet au lecteur d'approfondir les domaines qui l'intéressent plus spécialement.

1977, 270 p., F 155.

B144. **Metallic coatings for corrosion control**
par V.E. Carter et L.L. Shreir

Cette monographie (la première d'une série sur les aspects pratiques du contrôle de la corrosion) décrit la manière dont les revêtements métalliques, appliqués sur des substrats en métal ou en plastic, peuvent contrôler la corrosion.
On explique comment apliquer ces revêtements et comment aussi, tester leurs qualités et leurs performances.
Ce livre sera d'une grande utilité aux designers, architectes et ingénieurs pour choisir, parmi les nombreux revêtements existant, lequel convient le mieux à un problème particulier de corrosion.

1977, 192 p., F 110.

B79. **Industrial gas utilization ; Engineering principles and practics**
par R. Pritchard, J.J. Guy and N.E. Connor

Cet ouvrage s'adresse aux ingénieurs particiens et aux étudiants du niveau supérieur. Il est consacré aux installations d'équipements au gaz à des fins industrielles et commerciales.
Illustré de nombreux graphiques et plans, il décrit les aspects théoriques et pratiques de ces installations en insistant particulièrement sur les exigences de sécurité et sur la manière d'éviter les pertes d'énergie.
Sommaire : Dimensions, units and date; Fluid mechanics; Heat and mass and transfer; Combustion and flames; Acoustics; Refractory materials; Gas burners systems; Measurement; Safety and controls; Aerodynamics; Methods of heat recovery; Mathematical models; Furnaces; Boilers and power generation; Other applications.

1977, 792 p., F 280.

Polymères

A145. **Polymer engineering composites**
par M.O.W Richardson

S'adressant aussi bien aux spécialistes de la technologie des matériaux composites plastiques, qu'à leurs fabricants et à leurs utilisateurs, cet ouvrage est constitué de treize chapitres dont le premier est consacré à l'introduction des sujets traités.
Les chapitres suivants concernant : les propriétés de stabilité, de dureté et de résistance à la fatigue des composites polymères, ainsi que leurs propriétés de rigidité, de dilatation thermique et de résistance à l'usure. Un chapitre entier est consacré aux propriétés viscoélastiques de composites polymères spéciaux, tandis que d'autres traitent des propriétés de transmission thermique et électrique des composites polymères, des aspects de leurs propriétés d'inflammabilité et de l'application des composites polymères dans la construction, en tribologie, dans le domaine des transports et dans ceux de l'équipement domestique, de l'emballage, de la manutention et du stockage.

1977, 565 p., F 400.

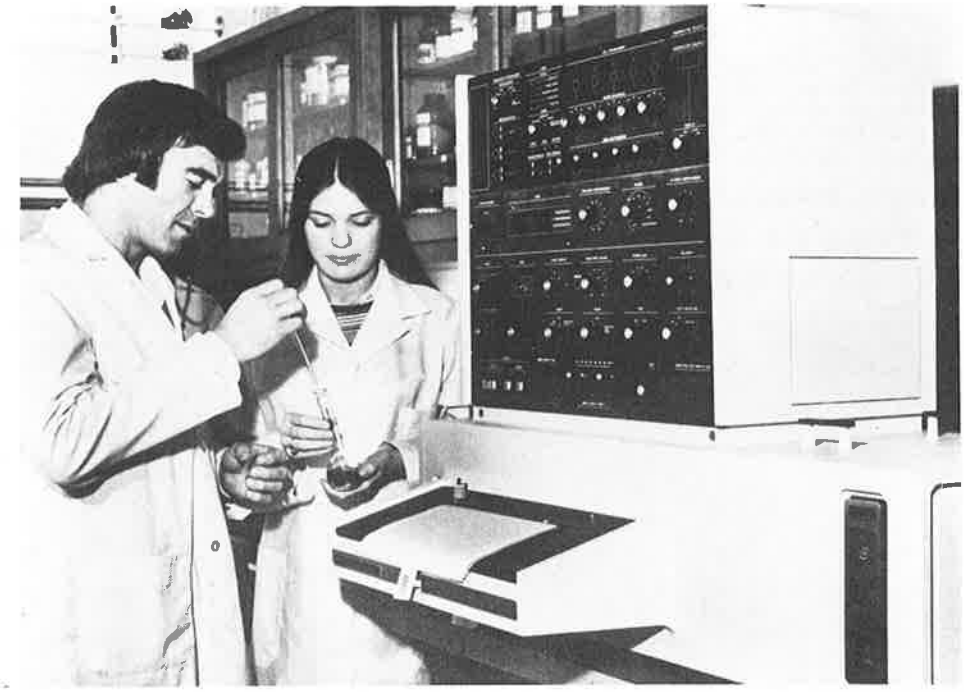
Spectrophotomètre UV-Vis de Varian

Varian présente un nouveau spectrophotomètre UV-Vis (ultraviolet visible) comportant un monochromateur à double passage et un système photométrique d'une linéarité exceptionnelle.
Commercialisé sous le nom de «spectrophotomètre UV-Vis, Varian Cary modèle 219», le nouvel appareil a une résolution meilleure que 0,07 nm, ainsi qu'une lumière parasite inférieure à 0,002 % à 220 nm. La linéarité photométrique est de 0,0016 à 1 D.O. et 0,03 à 3,0 D.O.
La facilité d'emploi de l'appareil est encore améliorée par son enregistreur couplé au balayage du monochromateur, le réglage automatique 0 % T, le changement automatique des sources, la correction automatique de ligne de base et le balayage automatique à répétition de tout le domaine de mesure allant de 187 à 875 nm.
Parmi les autres caractéristiques nouvelles du Cary Modèle 219, on compte également un affichage à cinq digits pour la densité optique permettant des mesures de haute précision, des expansions d'échelles de l'enregistreur augmentant la polyvalence de l'appareil, ainsi qu'un vaste compartiment d'échantillons préparé d'avance pour l'addition ultérieure des accessoires.
Le mode de fonctionnement permet de travailler en mono-faisceau pour vérifier l'étalonnage en longueur d'ondes, et en double faisceau pour les applications habituelles de mesure en absorption. Dans le cas du fonctionnement à double faisceau, on peut choisir, soit le mode asservissement des fentes (à rapport signal/bruit constant), soit le mode asservissement de gain du P.M. (à résolution constante). Une commande sur le panneau de contrôle permet d'inverser le faisceau «échantillon» avec le faisceau «référence».
Le volume du compartiment des cuves est important (39 x 16 x 20 cm). Les parois, avant, arrière ainsi que le couvercle sont démontables, rendant l'appareil accessible par les trois côtés. Pour faciliter l'introduction d'échantillons de grande taille, les faisceaux «échantillon» et «référence» sont séparés par une distance de 19,7 cm.
Une gamme très complète d'accessoires offre des possibilités d'analyse exceptionnelles et permet de faire face à de nombreuses exigences, les plus diverses.
Ce spectrophotomètre de performance dépassant presque toutes les exigences des scientifiques habitués à l'utilisation traditionnelle des appareils Cary, est d'un prix abordable pour ceux dont les prévisions du budget visent l'achat d'un appareil dans le milieu de la gamme.

Renseignements : P. Lepoutère, Varian S.A., quartier de Courtabœuf, B.P. 12, 91401 Orsay. Tél. 907.78.26.

Analyseur de gaz très sensible

Un nouvel analyseur de gaz mural à infrarouges, destiné à la surveillance de l'environnement et à la régulation des procédés de traitement industriels, est annoncé par la société GP Instrumentation (ancienne Division Instruments de la firme Sir Howard Grubb Parsons & Co. Ltd). L'Irga 40 est capable de mesurer en continu la concentration d'un gaz ou d'une vapeur unique donné, absorbant le rayonnement



infra-rouge, dans un mélange gazeux ; il donne une indication visuelle proportionnelle à la concentration et un signal de sortie linéaire standard, réglé par un circuit imprimé, de 0 à 50 mV en courant continu. Le circuit imprimé peut être remplacé par d'autres assurant, au choix, un signal de sortie de 0 - 5 V ou de 0 - 20 mA ou de 4 - 20 mA.
Dans de bonnes conditions d'analyse, les sensibilités maximales en bout d'échelle sont de 100 ppm pour l'oxyde de carbone, 30 ppm pour le gaz carbonique, 30 ppm pour le protoxyde d'azote et 200 ppm pour le méthane. L'appareil peut également doser l'anhydride sulfureux, l'ammoniac ou la vapeur d'eau. Des circuits imprimés en option peuvent commander des systèmes d'alarme lorsque les concentrations prédéterminées sont atteintes ou fournir un signal proportionnel de commande agissant sur les actuateurs des vannes.
L'Irga 40 utilise un système optique à faisceau double sans dispersion, avec un détecteur du type Luft spécifique du gaz que l'on veut surveiller. Le système optique et le pré-amplificateur de signaux sont logés dans une armoire en alliage d'aluminium moulé, étanche à la poussière et aux projections liquides, qui peut être installée jusqu'à une distance de 10 m de l'armoire analogue qui contient le système électronique de mesure, les commandes, l'alimentation électrique et le cadran de lecture.

Renseignements : GP Instrumentation, Walkergate, Newcastle-upon-Tyne NE6 2YB, Angleterre.

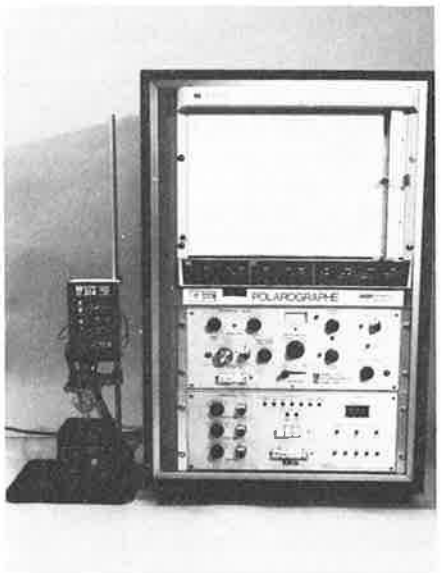
Spectrophotomètres ultraviolet-visible proche infrarouge Beckman

La société Beckman commercialise une série de nouveaux spectrophotomètres ultraviolet-visible et proche infrarouge.
Les modèles 5200 sont des spectrophotomètres double faisceau, à simple ou double monochromateur, qui possèdent en standard un asservissement automatique de la largeur des fentes et un système d'enregistrement du vrai rapport («true ratio recording») deux caractéristiques ne se trouvant normalement que dans les appareils à double monochromateur plus coûteux, qui permettent d'augmenter très sensiblement les performances des spectrophotomètres de cette série.
L'asservissement automatique de la largeur des fentes améliore le contrôle de l'énergie lumineuse, alors que l'enregistrement du vrai rapport accroît la précision de la lecture.
La fiabilité, la précision des résultats, la souplesse d'emploi de ces appareils sont remarquables ; ils possèdent en standard un rapport signal/bruit élevé, un changement automatique de source ultraviolet-visible, une commande par moteur pas-à-pas, un système d'enregistrement répétitif, ou série, un enregistrement de spectres en mode dérivé, une expansion d'échelle de densité optique jusqu'à 0,01 D.O. pleine échelle, et un affichage numérique à 5 chiffres.
Ces appareils présentent également comme particularités :
- La gamme spectrale s'étend de 190 à 800 nm, (5230-5260) ou de 190 à 3000 nm (5240-5270) ;
- Le compartiment échantillon particulièrement spacieux peut recevoir une large gamme d'accessoires. (Exemple : passeur automatique d'échantillon, sphère d'intégration, système de thermostatisation, système de dénaturation thermique, ...) ;
- Les modèles 5200 peuvent être reliés à un ordinateur. La sortie codée BCD, TTL logique positive est compatible avec tout système d'acquisition de données.

Renseignements : Beckman Instruments France, 52/54, chemin des Bourdons, 93220 Gagny. Tél. 927.77.77.

Polarographe automatique

Le polarographe modèle 174 A de Princeton Applied Research est utile pour les dosages en recombinaison anodique ou cathodique sur électrode stationnaire ou tournante quand il est important de bien contrôler la reproductibilité des diverses séquences avant et pendant l'analyse.
L'automate de séquence modèle 315 A et l'automate pour goutte de mercure stationnaire modèle 314, couplés à ce polarographe constituent un système automatique, garantissant la meilleure reproductibilité au niveau des paramètres de chaque mesure.



La présentation en armoire métallique du système câblé à l'origine libère l'utilisateur des quelques liaisons indispensables entre les divers éléments.
Le poste d'analyse ainsi constitué est plus simple et élimine les risques d'erreurs de manipulation de l'opérateur dans le cas de nombreuses analyses répétitives.
Le passeur d'échantillons modèle 316-1 est compatible avec le système 174 A/ 315 A et constitue un ensemble automatique, tant sur le plan séquentiel des analyses que sur le plan de la manipulation des échantillons dosés en routine.

Renseignements : SSR Instruments Co., avenue de la Baltique, Z.A. de Courtabœuf, B.P. 93, 91403 Orsay Cedex. Tél. 907.17.48.

Sondes de mesure entièrement vitrifiées

Le palpeur proprement dit des sondes Pfaudler à effet capacitif est une électrode sous forme d'un cône métallique ou d'une bande, noyée dans la couche d'émail. En liaison avec le tube d'acier de la sonde, l'électrode forme un condensateur dont les lignes de force magnétique traversent l'espace réactionnel. Sa capacité se modifie lorsque, par exemple, la surface d'émail, dans le domaine de l'électrode, est entou-

rée de liquide au lieu d'air. La modification de la capacité est proportionnelle à la différence des constantes diélectriques (CD) des deux milieux (deux liquides de CD différentes ou liquide et air).
Un oscillateur de faible puissance dont la fréquence se situe entre 50 et 250 kHz sert à mesurer la capacité. Cet oscillateur est disposé près de l'électrode afin de réduire, autant que possible, les capacités supplémentaires du conducteur. Le circuit pour l'interprétation et l'alimentation est branché par un câble coaxial et peut également fonctionner à une distance de quelques centaines de mètres.
Les modifications de capacité du palpeur conduisent à des modifications de la fréquence de mesure qui sont transformées, dans le circuit d'interprétation, en un courant continu proportionnel. Le signal de sortie permet de commander des instruments indicateurs étalonnés, des champs lumineux, des enregistreurs, etc. ou (par des sorties de relais sans potentiel) des signaux de commande.
Pfaudler commercialise ces nouvelles sondes entièrement vitrifiées pour l'indication du niveau de remplissage (sonde de mesure FS) et pour la surveillance des processus de mélange et de séparation (sondes de mesure FH et FT).
La Vitrification Pfaudler correspond, en ce qui concerne sa résistance à la corrosion, aux verres connus, utilisés dans la chimie. Aucun autre matériau ne domine un spectre aussi large de substances agressives à des températures allant au-delà de 200 °C.
L'acier en tant que matériau-support et la liaison chimico-physique étroite (assemblage) entre l'émail et l'acier confèrent aux sondes de mesure vitrifiées robustesse et stabilité.
La surface lisse comme le verre a un effet antiadhésif. Ce n'est que très difficilement qu'un dépôt de produit se forme sur les surfaces vitrifiées, et s'il se crée, il est facile à enlever. Dans des milieux en mouvement, les sondes se nettoient en général automatiquement.
Dans la protection contre les explosions, les sondes de mesure sont prévues pour être utilisées dans la zone 0. Les certificats PTB pour la catégorie de protection (Ex) iG 5 zone 0 sont demandés.

Renseignements : Sybron S.A., 24 rue de Paradis, 75010 Paris. Tél. 247.13.42.

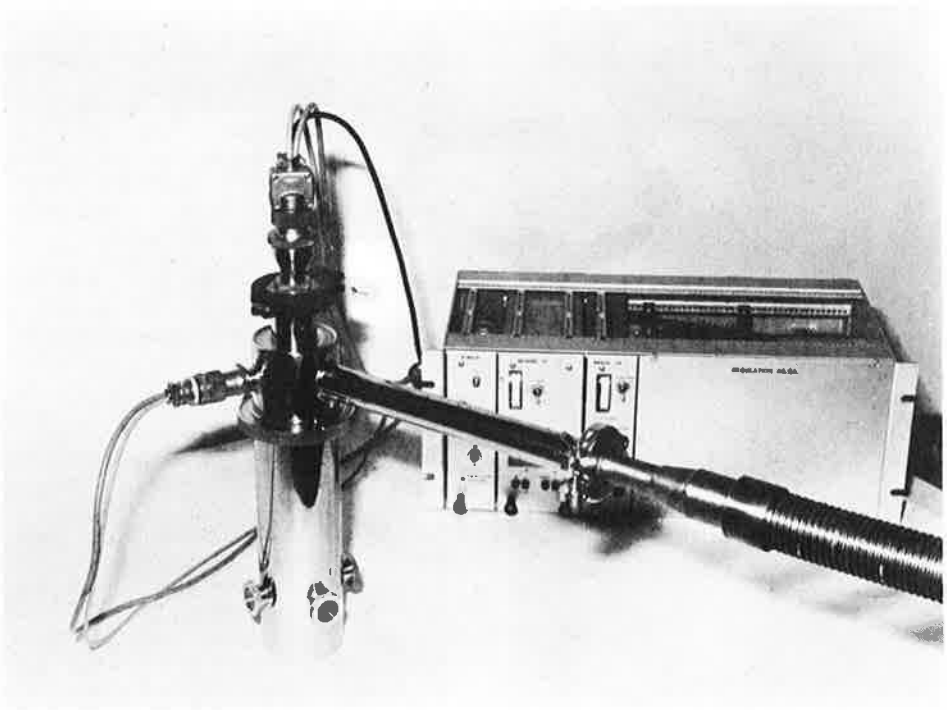
Cryostats à hélium et cryostat à azote

La Société des Machines Cryogéniques L'Air Liquide et Philips présentent plusieurs matériels nouveaux d'un grand intérêt pratique en très basse température :

- Cryostat hélium miniaturisé à température variable de 4,2 à 300 K, refroidissement par conduction de l'échantillon pour manipulations diverses à basse température - alimentation par canne de transfert souple avec écran refroidi par récupération de frigories.

- Cryostat hélium miniaturisé à température variable de 4,2 à 300 K, refroidissement par convection de l'échantillon pour manipulation optique - même alimentation que le précédent.

- Cryostat azote miniaturisé à température variable de 7 à 300 K (500 K possible), refroidissement par conduction pour manipulations diverses (optique, effet Hall, etc.) avec régulateur et pompe asservis pour utilisation fréquente dans les manipulations en travaux pratiques.



Cryostat hélium 4 à 300 K.

Renseignements : Compagnie Française Philips, 87 rue La Boétie, 75008 Paris. Tél. 225.94.50.

Conductimètre Siemens

Siemens a lancé sur le marché un conductimètre pour hautes concentrations, constitué par un capteur à quatre électrodes annulaires et par un bloc de mesure. Il convient pour la mesure des conductivités jusqu'à 500 mS/cm. La sonde à quatre électrodes est pratiquement insensible à l'encrassement. Le conductimètre sert à contrôler la concentration de solutions salines, acides ou basiques. Il est utilisé dans de nombreux domaines, tels que la médecine, l'industrie alimentaire, les stations d'épuration des eaux, etc.
Pour éviter l'effet de polarisation, la sonde comporte quatre électrodes annulaires (disposées avec espacement et servant deux à deux d'électrodes de courants et d'électrodes de tension.
Une tension alternative est appliquée aux électrodes de courant, provoquant un passage de courant quand le capteur se trouve dans un liquide conducteur. Le courant alternatif engendre dans le liquide un champ de dispersion donnant lieu à une différence de potentiel sur les deux électrodes de tension.
Un courant très faible parcourt les électrodes de tension. Le résultat de la mesure n'est pas faussé car la polarisation n'existe qu'à proximité immédiate des électrodes de courant, alors que les électrodes de tension sont disposées dans la zone de la répartition linéaire du potentiel. La sonde à 4 électrodes a un champ de dispersion si grand qu'elle est pratiquement insensible à l'encrassement. Le courant alternatif circulant dans la solution à mesurer est stabilisé en fonction de la conductivité, en sorte que la tension demeure constante entre les électrodes de tension. La valeur du courant alternatif est ainsi directement proportionnelle à la conductivité ou à la concentration de la solution.
Un ensemble de thermistances C.T.N. Thernewid est monté dans le capteur ; il influe sur la mesure de telle sorte qu'il se produit un affichage indépendant de la température de la solution. Il est possible d'adapter, sur l'appareil, le coefficient de température aux variations de température de la solution à mesurer.
Les capteurs peuvent être utilisés en capteurs à immersion à suspension oscillante ou montés dans un réservoir à passage continu. Ils ont un diamètre de 12, 22 ou 50 mm.
Le conductimètre a un seuil de sensibilité $\leq$ 0,1 % de la valeur finale de l'étendue de mesure. Le modèle standard permet de sélectionner une étendue de mesure de 0 à 100 mS/cm et une de 0 à 500 mS/cm. S'il est fait usage d'une carte à circuit imprimé supplémentaire, il est possible d'obtenir une extension électronique à un total de 13 étendues de mesure de 0 à 1 mS/cm ou de 0 à 500 mS/cm.
Le bloc de mesure comprend le générateur, l'alimentation et l'amplification disposés sur des cartes à circuit imprimé. Les

modules électroniques sont montés dans un boîtier assurant une protection contre les projections de liquides selon DIN 40050, indice de protection IP 53.

Renseignements : Siemens, Postfach 103, D-8000 Munchen 1, R.F.A.

Nouveau viscosimètre

Cet appareil se caractérise d'abord par son principe : dans un liquide de viscosité inconnue, on immerge une sphère que l'on fait vibrer. La puissance nécessaire pour maintenir constante l'amplitude de la vibration est fonction de la viscosité.

En pratique, cet appareil possède les qualités suivantes :

- extrême simplicité d'utilisation,
- affichage numérique directement en viscosité,
- rapidité de mesure,
- possibilité de travailler en continu,
- très haute sensibilité permettant les mesures de viscosité intrinsèque,
- sélection de la gamme de mesure (1 à 100 000 centipoises) par clavier.

Ce nouveau viscosimètre trouve son application aussi bien au laboratoire que dans l'industrie.

Renseignements : Instrulab, 13 rue d'Artagnan, 13014 Marseille. Tél. (91) 50.84.96.

Groupe automatique de comptage

La Société SCO diffuse une gamme très complète de matériels de comptage, de la balance mécanique standard aux configurations les plus sophistiquées avec plusieurs balances reliées à un pupitre électronique.
Citons entre autres le groupe type KSR 201 représenté ci-contre, parfaitement adapté au comptage en continu de pièces de faible poids unitaire, mais d'une valeur importante justifiant un contrôle rigoureux.

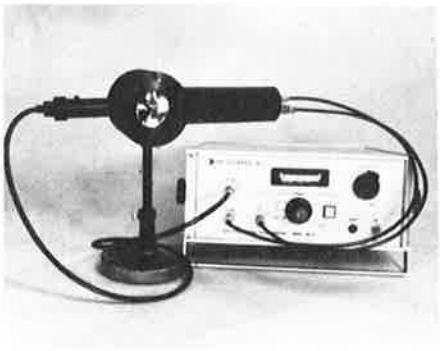
Le groupe automatique de comptage type KSR 201 peut être utilisé soit pour la préparation de lots de pièces par quantités prédéterminées, soit pour des contrôles de «flux» de pièces en atelier ou en magasin. Il se compose d'une balance à double échelle type K 1200 et d'un calculateur-indicateur type SR 201, avec le contrôle des afficheurs et de la transmission des poids, contrôle de stabilisation et contrôle d'arrondi arithmétique.

Le KSR 201 permet le dénombrement de lots de pièces identiques (jusqu'à 999.999) après détermination du poids moyen unitaire par pesée d'échantillon.

Renseignements : Bascules Automatiques SCO, 15 rue de l'Arsenal, 75004 Paris. Tél. 278.40.68.

Sources flash

Les pulses des sources flash de la série NR ont des temps de montée inférieurs à la nanoseconde, des durées de 10 à 60 nanosecondes, les taux de répétition sont ajustables de 0 à 3 kHz suivant les modèles.
Ces sources émettent de 200 à 3 500 nm, la puissance maximale est de plusieurs kW.



Applications : stroboscopie de phénomènes rapides, luminescence dans le domaine de la nanoseconde, spectroscopie d'absorption et de contrôle de pollution, simulation des lasers pulsés et applications militaires, contrôle des détecteurs rapides et la télémétrie optique.

Renseignements : Oriel Sarl, 7 rue Titon, 75011 Paris. Tél. 371.00.60.

Communiqués *

Analyse spectrale 35
Appels d'offres 39
Biochimie, biologie, 1, 2, 4, 6, 15, 19, 22, 23, 25, 30, 32, 33
Catalyse 2, 10
Chimie analytique 6, 18, 27, 34, 38
Chimie de coordination 18, 23
Chimie minérale 20, 37
Chimie organique 1, 2, 3, 10, 14, 21, 22, 35
Chimie quantique 15
Economie 5, 9, 12, 17, 21
Expositions 7, 8, 12, 20, 27
Formation continue 40
Industrie 4, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 17, 20, 21, 27, 35, 36, 37
IUPAC 29
Macromolécules 26, 28
Métallurgie 20, 27, 35
Pharmacie, pharmacologie 6, 23, 27
Pollution 11, 37
Polymères 5, 13, 14, 15, 16, 17, 24, 26, 31, 32
Prix 30, 31, 32, 33, 34
Publications 35, 36, 37, 38
Sécurité 7

* *Cette rubrique rassemble des informations qui appellent, éventuellement, une participation ou une demande du lecteur : appels d'offres, colloques, congrès, formation continue, prix, salons, etc... Consulter également les rubriques S.C.P., S.C.F., S.C.I.*

1. Conférences du Groupe des laboratoires de Thiais

Mercredi 15 février, à 10 h 30 (Auditorium), Prof. Wenkert et Rice (Université de Houston, USA) :
Synthèses d'alcaloïdes.

2. Séminaires de l'Ecole Normale Supérieure

Les réunions ont lieu dans la salle de conférences (rez-de-chaussée) du Laboratoire de chimie 24, rue Lhomond, (Paris 5e), à 17 heures.
Mardi 28 février 1978, J. Dunoguès (Université de Bordeaux) :
La chimie organosilicique au service de la synthèse organique.
Mardi 21 mars 1978, R.P.A. Sneeden (C.N.R.S., Institut de Recherches sur la Catalyse, 69, Villeurbanne) :
Utilisation des oxydes de carbone dans la synthèse catalytique de composés organiques.
Mardi 28 mars 1978, E. Rose :
Modèle synthétique imitant la coopérativité de l'hémoglobine.

3. Conférences de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles

Jeudi 9 mars 1978, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'ICSN, M. le Professeur E. Glotter (The Hebrew University of Jerusalem, The Levi Eshkol, School of Agriculture, Faculty of Agriculture, Rehovot 76-100, P.O. Box 12, Israel) (en stage à l'ICSN) :
Neighbouring group effects in the opening of epoxide rings.

4. Colloque sur l'utilisation industrielle du carbone d'origine végétale par voie microbienne

La Société Française de Microbiologie (Section de microbiologie industrielle) organise à Toulouse les 9 et 10 mars 1978 un colloque intitulé : *Utilisation industrielle du carbone d'origine végétale par voie microbienne.*

Pour tous renseignements, s'adresser à Mme Lattes, INSA, Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse.

5. Les composantes de la crise actuelle et l'avenir des matières plastiques

C'est sur ce thème que M. Pierre Piganiol, ancien Délégué Général à la Recherche Scientifique et Technique, prononcera une conférence le jeudi 16 mars 1978, à 18 h 30, au Palais de la Découverte salle de projection (avenue Franklin-D. Roosevelt, Paris 8e, derrière le Grand Palais), à l'issue de l'Assemblée générale annuelle de la Section Française SPE (Société des Ingénieurs Plasticiens).
La réunion se terminera par un buffet.

Les inscriptions (*) sont à adresser au secrétariat de la Section Française SPE, 65 rue de Prony, 75854 Paris Cédex 17.
(*) Membres SPE : gratuit ; membres Aficep : 60 F ; non membres : 90 F.

6. Applications de la chromatographie liquide à haute performance en biologie clinique et pharmacologique

Une Journée organisée sous le patronage de la Société Française de Biologie Clinique et

sous la direction des Pr. C. Dreux et B. Bousquet aura lieu le 6 avril 1978, à 9 heures, à la Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).
Le programme provisoire est le suivant :
- Conférences

Aspects théoriques par M. Caude (Ecole Supérieure de Physique et Chimie, Paris)
Problèmes méthodologiques par B. Bousquet (Hôpital Saint-Louis, Paris)
Domaines d'applications par A. Revol (Hôpital Sainte-Eugénie, Saint-Génis-Laval)
- Communications (orales et/ou par affiches)
- Exposition, démonstration de matériel
- Table ronde sur les aspects techniques de la C.L.H.P.

Inscription et proposition de communication : Pr. C. Dreux, Service de biochimie, Hôpital Saint-Louis, 2, place du Dr. Fournier, 75475 Paris Cédex 10. Tél. 206.33.12 (de préférence : 14 h 30 à 16 h 30).

7. Salon international de la prévention des incendies et de la sécurité (IFSSEC)

Les organisateurs du Salon international de la prévention des incendies et de la sécurité (IFSSEC ' 78) qui se tiendra à l'Olympia (Londres) du 24 au 28 avril prochains, annoncent que 180 sociétés ont effectué leur réservation et qu'il ne leur reste que 10 % d'espace disponible. Rappelons que l'année dernière le Salon a attiré 25 500 visiteurs, dont 9 100 étrangers de 84 pays différents.
Une conférence aura lieu aux mêmes dates et portera sur la prévention des incendies, la protection contre le vol, la sécurité et l'hygiène au travail. Les communications seront présentées simultanément en anglais, français, allemand, espagnol, italien et japonais au cours de certaines séances.

Victor Green Publications Ltd, 106 Hampstead Road, London NW1 2LS.

8. Labware 78

L'exposition Labware consacrée aux équipements de laboratoire se tiendra du 25 au 27 avril prochains au Cunard International Hotel, Londres.

British Laboratory Ware Association, 28 Worple Road, Wimbledon, London SW19 4EE.

9. Eurim 3

Conférence européenne sur la contribution des usagers à la planification et à la mise au point d'une politique des systèmes et des réseaux d'information

Eurim 3 qui se tiendra du 25 au 27 avril 1978, à Munich (Künstlerhaus), est organisée en collaboration avec l'Association Nationale de la Recherche Technique, la Bibliothèque Royale de Belgique, le Consiglio Nazionale della Ricerche, la Deutsche Gesellschaft für Dokumentation, Nobin et Nordforsk.
Comme son titre l'indique, cette conférence se propose d'offrir aux utilisateurs actuels et futurs des grands réseaux d'information une occasion de se documenter et de s'exprimer sur leur conception ou leur mise en œuvre. Elle intéresse les utilisateurs et les opérateurs des réseaux d'information ainsi que les producteurs de bases de données.
Les thèmes des sessions retenus sont :
- Les réseaux et leurs utilisateurs
- Mise en œuvre.
- Comptabilité et normalisation
- Politique des tarifications et rapport prix-qualité.
- Formation et perfectionnement.
- Coopération internationale.

Langues : français, anglais ou allemand, avec traduction simultanée.
Pendant la durée de la conférence, des stands seront réservés aux exposants.

Pour tous renseignements : ASLIB, 3 Belgrave square, Londres SW1X 8PL. Date limite pour les demandes de participation : 16 mars 1978.

10. Réunion annuelle du GECAT

La réunion annuelle du GECAT (Groupe d'Études sur la Catalyse) se tiendra les 24, 25 et 26 avril 1978 *, à la Bourboule, et réunira 75 participants environ.
Les thèmes retenus pour cette année sont les suivants : *catalyse (homogène et hétérogène) dans la chimie des oxydes de carbone, catalyse et pollution, catalyse miscellaire et catalyse par transfert de phase.*
Chaque thème sera introduit par une conférence de synthèse (1 h et une demi heure de discussions) suivie de plusieurs exposés scientifiques (20 min et 10 min de discussions).
Les personnes désirant assister à cette réunion et présenter une communication sont priées de se mettre en rapport avant le 25 février 1978, avec G. Martino, IFP, BP N° 311, 92506 Rueil-Malmaison Cedex.

* Initialement prévue pour les 25, 26 et 27 avril, la réunion a été déplacée aux dates ci-dessus indiquées.

11. 13e Colloque international sur la pollution atmosphérique

Le 13e Colloque international sur la pollution atmosphérique, organisé par l'Institut National de Recherche Chimique Appliquée, se tiendra à Paris du 26 au 28 avril 1978. Il regroupera des conférences sur les thèmes suivants :
- Enquêtes, réseaux.
- Méthodes et appareils de mesure (particules et polluants gazeux),
- Effets sur la santé.
- Calculs, représentations et modèles.
- Transport des polluants et chimie de l'air.

Les conférences seront présentées en anglais et en français, avec traduction simultanée.
Pour tous renseignements : M. Benarie, I.R.C.H.A., B.P. N° 1, 91710 Vert le Petit. Tél. : 498.24.75

12. Tech-Transfair ' 78

La Foire royale néerlandaise d'Utrecht organisera, du 8 au 12 mai 1978 inclus, un salon international de transfert de connaissances technologiques. Une caractéristique de cette initiative est l'absence de produits, tels qu'on les trouve habituellement à un salon professionnel. L'offre se limite exclusivement aux connaissances technologiques que des entreprises, institutions et personnes désirent offrir sous forme de licences, entreprises communes, contrats de connaissances technologiques, etc.
Les visiteurs sont priés de se faire inscrire auparavant et d'indiquer les domaines qui les intéressent. Le centre d'information et de communication sera aligné sur les informations d'offres et de demandes enregistrées afin d'optimaliser et de promouvoir ces activités.
Il sera tenu dans le cadre de ce salon une conférence internationale, du 9 au 11 mai inclus, dont l'organisation se trouve aux mains de la Licensing Executives Society (L.E.S.). Cette conférence, accessible à tous, aura comme titre : «Votre licencié, votre concurrent?».

Informations plus détaillées : Foire royale néerlandaise, B.P. 8500, 3503 RM Utrecht (Pays-Bas).

13. Symposium sur les corps creux en résines thermoplastiques

Dans le cadre de ses manifestations périodiques, la Section Française SPE (Société des Ingénieurs Plasticiens) organise ce symposium à Paris, le mercredi 10 mai 1978 de 9 h à 18 h.
Les thèmes des conférences qui seront prononcées au cours de cette journée concerneront particulièrement :
- les matières premières utilisées : les grands thermoplastiques (le polychlorure de vinyle, les polyéthylènes, le polypropylène) et les matières moins courantes (le polyacrylonitrile, les polyesters thermoplastiques, etc.) ; les problèmes liés à la biorientation seront également traités ;
- les techniques de fabrication : l'extrusion-soufflage, l'injection-soufflage, le rotomoulage,... ;
- les applications : flaconnages, corps creux industriels,..

Le programme détaillé du symposium et les conditions de participation sont à demander au Secrétariat de la Section française SPE (65, rue de Prony, 75854 Paris Cedex 17) où ils seront disponibles début avril.

14. Table ronde «Carbanions 1978»

La Table ronde «Carbanions 1978», organisée sous l'égide du C.N.R.S., aura lieu du 17 mai au 19 mai 1978, à Pont-à-Mousson.

Elle aura pour but, dans le même esprit de large discussion qui avait animé la réunion de l'an dernier, de réunir les chercheurs intéressés par les carbanions et utilisant des approches différentes : organiciens synthétistes et mécanistes, polyméristes synthétistes et mécanistes, théoriciens, industriels. Cette Table ronde devrait voir se concrétiser les transferts de connaissance et les collaborations amorcés l'an dernier.
Les thèmes actuellement retenus sont :
- *Stéréochimie des carbanions ;*
- *Assistance électrophile ;*
- *Réactions des carbanions par transfert d'électron.*

Le comité d'organisation est composé de : J.F. Biellmann (Strasbourg) G. Bram (Thiais), J. Corset (Thiais), E. Franta (Strasbourg), Nguyen Trong Anh (Orsay), F. Schue (Montpellier).

Pour tous renseignements s'adresser à G. Bram, G.R. 12, Laboratoires du C.N.R.S., Boîte Postale 28, 94320 Thiais.

15. Introduction à la chimie quantique et à ses applications

Une Ecole internationale sera organisée sur ce thème à Louvain-la-Neuve du 21 mai au 3 juin 1978, sous les auspices de l'UNESCO dans le cadre du Cours postuniversitaire international de chimique physique moléculaire.
Les thèmes suivants seront développés :
1. Aspects mathématiques des méthodes quantiques ;
2. La méthode de Hartree-Fock et les procédés qui en découlent ;
3. Les aspects numériques de la méthode de Hartree-Fock ;
4. Les méthodes qui introduisent la corrélation électronique ;
5. Le calcul des propriétés moléculaires ;
6. Les applications : les interactions moléculaires ; la liaison chimique ; la réactivité chimique ; la biochimie quantique ; les polymères.

Les personnalités suivantes ont accepté de participer aux enseignements : Mme Pullman (Paris), Prof. Andre (Namur), Prof. Daudel (Paris), Dr. Delhalle (Namur), Prof. Lefebvre (Paris), Prof. Pullman (Paris), Prof. Veillard (Strasbourg), Prof. Verhaegen (Bruxelles).
Le français sera la langue officielle de l'Ecole.

Toute correspondance doit être adressée au Prof. Georges Leroy, Université Catholique de Louvain, Laboratoire de chimie quantique, Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur, 1, 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique).

16. Colloque sur la structure et la dynamique des polymères

La Société Européenne de Physique et le GFP organisent en commun la Septième Conférence EPS, sur la physique des macromolécules, à Strasbourg, les 23, 24, 25 et 26 mai 1978.
Ce colloque sera consacré à *la structure et la dynamique des polymères : expériences de diffraction neutronique, nouveaux développements théoriques.*
Quatre thèmes ont été retenus :
- *Conformation moléculaire dans les polymères amorphes et cristallins,*
- *Polymères sous élongation (y compris les réticulats polymères),*
- *Macromolécules en solution,*
- *Dynamique des chaînes macromoléculaires.*

Les conférences plénières seront présentées par les Professeurs J. Carpentier (USA), S.F. Edwards (G.B.), P.G. de Gennes (F), J.S. Higgins (G.B.), B. Jacrot (F), G. Jannink (F), R.G. Kirste (RFA), J.W. Schelten (R.F.A.).

Toute correspondance doit être adressée, le plus rapidement possible, à M. H. Benoit, C.R.M., 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

17. Colloque sur la récupération des matières plastiques

Le VDI (Verein Deutscher Ingenieure) et le GFP organisent les 1er et 2 juin 1978, au palais de l'Europe à Strasbourg, un Colloque sur la récupération des matières plastiques. Placé sous l'égide de l'Assemblée parlementaire du Conseil de l'Europe, et sous le patronage du Délégué Général à la Recherche Scientifique et Technique et du Délégué aux économies de matières premières, ce colloque fera une large place au *Bilan des recherches sur le recyclage et sur la récupération des matières plastiques dans les différents pays européens.*

Pour tout renseignement, s'adresser à M. Wippler, E.A.H.P., 4, rue Boussingault, 67000 Strasbourg.

18. Colloque sur les ions et les paires d'ions et leur rôle dans les réactions chimiques

Ce colloque, qui aura lieu à Syracuse (N.Y., USA), du 31 mai au 2 juin 1978, est dédié au Professeur M. Szwarc, à l'occasion de sa retraite. Il est placé sous l'égide de l'IUPAC et sera centré sur les thèmes suivants :
- *Structure et dynamique des ions et paires d'ions et de leurs complexes de coordination, avec un solvant ou avec des ligands,*
- *Ligands des ions, leur conception et leurs propriétés,*
- *Réactivités et effets stéréochimiques des paires d'ions et de leurs complexes de solvatation.*

15 conférences plénières seront présentées et quelques communications brèves seront acceptées. Toutes les personnes souhaitant participer à cette réunion sont priées de s'adresser au Prof. J. Smid, C.R.M., 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

19. IIIe Congrès international sur la fixation de l'azote

Un congrès international sur la fixation biologique de l'azote se tiendra du 12 juin au 16 juin 1978 à l'Université du Wisconsin à Madison (Wisconsin). Les personnes désirant recevoir des informations complémentaires ou des formulaires d'inscription sont priées de s'adresser à W. H. Orme-Johnson, Department of Biochemistry, University of Wisconsin-Madison, Madison, Wisconsin 53706, USA ; ou à W.E. Newton, C.F. Kettering Research Laboratory, Yellow Springs, Ohio 45387, USA.

20. Minerals 79 International

Une exposition internationale de minéraux Minerals 79 International, se déroulera du 18 au 22 juin 1979, au Pavillon 3 A du Centre National des Expositions de Birmingham (Angleterre). L'exposition portera sur les minéraux mêmes (à l'exclusion toutefois des minerais métallifères et des combustibles fossiles) ainsi que sur le matériel d'extraction et de traitement.
Les matériels les plus récents de forage, raffinage, séparation, classification, concassage, broyage, grillage, séchage et stockage des minerais seront présentés, ainsi que les appareils d'analyse et de contrôle qualitatif de haute précision. L'exposition constituera un présentoir incomparable pour les minerais eux-mêmes, les terres rares, les sels et oxydes métalliques épurés, les matières non-métalliques utilisées en sidérurgie, en fonderie, et dans les industries de la peinture, des plastiques, du caoutchouc, du bâtiment, de la céramique et de la chimie.

Pour tous renseignements, s'adresser à Mike McIntyre, International Symposia et Exhibitions Ltd., Quennsway House, 2 Queensway, Redhill, Surrey RH1 1QS, Angleterre. Tél. Redhill (0737) 68611.

21. Conférence mondiale sur les sources futures de matières premières organiques

Cette première conférence mondiale sur les sources futures de matières premières organiques, est organisée sous l'égide de l'IUPAC et se tiendra, du 10 au 13 juillet 1978, au Sheraton Centre Hotel de Toronto (Ontario, Canada).

Pour tous renseignements : Chemrawn Secretariat, c/o The Chemical Institute of Canada, 151 Slater Street, Suite 906, Ottawa, Ontario K1P 5H3, Canada.

22. 5e Symposium international sur les caroténoïdes

Organisé sous le patronage de l'IUPAC, ce symposium se tiendra, du 23 au 28 juillet 1978, à Madison (Wisconsin, USA).
La date limite de réception des communications est le 15 février 1978.

Pour tous renseignements : Muriel J. Miller, Dept. of Physiological Chemistry, 589 Medical Science Building, University of Wisconsin, Medical School, 1215 Linden Drive, Madison, Wisconsin 53706 USA.

23. Chimie de coordination et chimiothérapie du cancer

Un symposium satellite du Septième Congrès international de pharmacologie se tiendra à Toulouse (France), les 24, 25 et 26 juillet 1978. Il sera consacré à «la chimie de coordination et la chimiothérapie du cancer».
C'est un symposium Euchem qui sera patronné également par le Centre National de la Recherche Scientifique.
Il portera principalement sur les dérivés antitumoraux du platine et sur les systèmes enzymatiques du fer impliqués dans le métabolisme des drogues anticancéreuses.
Organisateurs :
Pr. F. Gallais et Pr. C. Paoletti, Laboratoires de chimie de coordination et de pharmacologie et toxicologie du CNRS, Toulouse, France.
Comité scientifique :
Dr. T. Connors (MRC, UK), Pr. B. Rosenberg (Michigan State University, USA) et Pr. G. Mathé (ICIG, France).

Informations et inscriptions auprès de M. A. Rouquié, sous-directeur, Laboratoire de pharmacologie et de toxicologie, fondamentales du CNRS, 205, route de Narbonne, 31078 Toulouse Cedex, France. Tél. (61) 53.14.14.

24. Journées d'études des polymères (JEPO VII)

Les JEPO VII seront organisées par le Laboratoire des hauts polymères de l'Université de Louvain. Cette manifestation se tiendra du 4 au 8 septembre 1978 à Louvain-la-Neuve, Belgique. Le nombre de participants est limité à 50.
Les personnes qui souhaiteraient recevoir des renseignements complémentaires sont priées de s'adresser le plus rapidement possible, à M. R. Legras, Comité d'organisation des JEPO VII, Laboratoire des hauts polymères, 1, place de la Croix du Sud, Bâtiment Boltzmann, 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique).

25. Nucléosides, nucléotides et applications biologiques

La 3e Table ronde internationale organisée sur ce thème, sous le patronage de l'INSERM et du CNRS par le Laboratoire de chimie bio-organique de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc à Montpellier, se tiendra dans cette Université du 4 au 6 octobre 1978.
Dix conférences plénières, d'une durée d'une heure seront présentées. Les personnes désirant présenter une communication ou un poster doivent en faire la demande au Secrétariat de la Table ronde avant le 30 avril 1978, qui leur transmettra alors les modalités pratiques de présentation des résumés.

Pour tous renseignements s'adresser au Secrétariat de la 3e Table ronde internationale, Laboratoire de chimie bio-organique Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.

26. Symposium international de chimie macromoléculaire

Le Symposium international de l'IUPAC aura lieu à Tashkent (URSS) du 17 au 21 octobre 1978. Les conférences plénières seront données par les professeurs K. Andrianov (URSS), P. Flory (USA), J. Furukawa (Japon), H. Klare (DDR), H. Mark (USA) et G. Smets (Belgique).
Le programme scientifique sera axé sur les thèmes suivants :
- *synthèse de polymères nouveaux,*
- *mécanismes réactionnels dans la synthèse des polymères,*
- *réactions topochimiques sur polymères,*
- *structures et propriétés des polymères et de leurs solutions,*
- *considérations fondamentales sur les composites polymères,*
- *cellulose et dérivés.*

Outre les conférences plénières, des conférences principales seront données sur chacun de ces thèmes, et des communications courtes seront présentées.

Les personnes qui ne se seraient pas encore inscrites à ce symposium et souhaiteraient y participer, doivent s'adresser de toute urgence à : Organizing Committee of the International Symposium on Macromolecular Chemistry, Vavilova street 32, 117312 Moscou V-312 (URSS). Seules les personnes inscrites recevront les circulaires ultérieures.

27. Journées européennes des techniques séparatives

La Société Française de Filtration organise du 24 au 26 octobre 1978, les 2emes Journées européennes des techniques séparatives, avec le concours des Sociétés de Filtration, membres de la Fédération Européenne de Génie Chimique et la participation du CITAIR, du CITEPA, du CETIAT et de l'APRIA.
Ces journées ayant pour thème *«Les techniques séparatives dans les procédés industriels»* concernent les principaux secteurs industriels et notamment :
- *la mécanique et la métallurgie*
- *la chimie fine, la pharmacie*
- *les industries agro-alimentaires*

La 3e Exposition internationale présentera aux clients de la filtration et des techniques séparatives, les produits, matériels et services de l'éventail européen.
Ces journées/Expositions se tiendront simultanément au Centre des Congrès de l'hôtel P.L.M. Saint-Jacques à Paris.
A travers ces manifestations communes, le programme sera particulièrement aménagé pour permettre de nombreux contacts.
Des stands de 4 à 18 m^2 seront mis à votre disposition selon la formule tout compris.
Programme des journées et exposition : I D E X P O, M. Didier Roger, 116, avenue A. Briand, 92220 Bagneux. Tél. 657.13.13, poste 22-24.

28. XXVIe Symposium international sur les macromolécules

Ce symposium, organisé par la Gesellschaft Deutscher Chemiker, se tiendra à Mayence (R.F.A.) du 17 au 21 septembre 1979.

Pour tous renseignements : Secretary General, MAKRO Mainz 1979, Dr. W. Fritsche, Gesellschaft Deutscher Chemiker, POB 900440, D-6000 Frankfurt 90. Tel. (06 11) 7 91 73 20.

29. Nouvelles de l'IUPAC

Le Professeur G. Smets (Belgique), Président de l'IUPAC

Au cours de la 29e Assemblée générale de l'IUPAC, qui s'est tenue à Varsovie, du 10 au 21 août 1977, le Professeur G. Smets (Belgique) a été nommé Président et le Professeur H. Zollinger (Suisse), Vice-Président (Président-Elect 1979).
Nous rappelons que le Prof. G. Ourisson (France) et le Prof. O. Horn (R.F.A.) restent respectivement Secrétaire général et Trésorier jusqu'en 1979.
Le Bureau de l'IUPAC est complété par les personnalités suivantes :

Past-Président (1977-1979) : Dr. R. W. Cairns (USA)

Présidents des Divisions et Section :

Prof. S. Sunner (Physical Chemistry Division : 1977-1979)
Prof. N. N. Greenwood (Inorganic Chemistry Division : 1977-1981)
Prof. P. Yates (Organic Chemistry Division: 1977-1979)
Prof. V. A. Kabanov (Macromolecular Division : 1977-1981)
Prof. T. S. West (Analytical Chemistry Division : 1977-1981)
Prof. H. Suomalainen (Applied Chemistry Division : 1977-1981)
Dr. M. Roth (Clinical Chemistry Section : 1977-1979)

Membres élus :

Prof. A. Abou-el-Azm (Egypte : 1975-1979)
Dr. J.W. Barret (Grande-Bretagne : 1977-1981)
Prof. Sir Derek Barton (France : 1973-1981)
Prof. A.R.H. Cole (Australie : 1973-1981)
Prof. N.M. Emanuel (URSS : 1971-1979)
Dr. O. Isler (Suisse : 1971-1979)
Prof. A. Kjaer (Danemark : 1977-1981)
Prof. J. Michalski (Pologne : 1977-1981)

Prof. S. Nagakura (Japon : 1975-1979)
Prof. C.G. Overberger (USA : 1977-1981)
Prof. A. Perez-Massia (Espagne : 1975-1979)
Prof. C.N.R. Rao (Inde : 1977-1981).

30. John Vane lauréat du prix Albert Lasker 1977

Le Dr John Vane, Directeur des recherches et développements à la Fondation Wellcome et responsable des recherches sur les prostaglandines aux Laboratoires de recherche Wellcome de Beckenham, a reçu le Prix Albert Lasker de recherche fondamentale pour l'année 1977. Il partage ce prix avec deux autres grands noms de la recherche sur les prostaglandines : le Dr Sune Bergstrom et le Dr Brengt Samuelsson, de l'Institut Karolinska de Stockholm.
Le Prix Albert Lasker est l'une des plus prestigieuses récompenses scientifiques décernées aux Etats-Unis, ce prix a été créé en 1944. Vingt-six des lauréats choisis par son jury sont par la suite devenus prix Nobel.
Le Dr John Vane a reçu le Prix Albert Lasker pour ses travaux ayant abouti à la découverte de la prostacycline.
La première contribution majeure de John Vane dans le domaine des prostaglandines remonte à 1971. Travaillant à l'époque au Royal College of Surgeons de Londres, il avait découvert que la production naturelle dans l'organisme de toutes les prostaglandines est inhibée par l'aspirine et les substances similaires. Comme on savait par ailleurs qu'une prostaglandines, la PGE 2, joue un rôle dans la genèse de la fièvre, de la douleur et de l'inflammation, cette découverte apportait pour la première fois une explication satisfaisante du mécanisme d'action de l'aspirine.
Une autre contribution à l'actif du Dr Vane, dans le domaine des techniques de recherche, fut la mise au point, il y a une dizaine d'années, d'une méthode de dosage biologique dont l'originalité était qu'elle permettait d'étudier la production des prostaglandines sous son aspect dynamique. C'est grâce à cette méthode qu'il a été possible d'étudier et d'évaluer le rôle des prostaglandines dans l'organisme.

Les deux autres lauréats du Prix Albert Lasker 1977 sont l'un et l'autre étroitement impliqués dans «l'histoire» des prostaglandines. C'est en effet le Dr Sune Bergstrom qui le premier réussit à isoler et à identifier les prostaglandines E et F. Quant au Dr Brengt Samuelsson, il est connu par l'ensemble du monde scientifique pour avoir réalisé la biosynthèse des prostaglandines.

31. Prix G.P.F. 1977

Au cours de l'Assemblée générale du Groupe Français d'études et d'application des Polymères, du 8 novembre 1977, le Président Chapiro a remis le prix G.F.P. 77 à MM. Cotton, Daoud et Duplessix, pour leurs travaux sur le comportement des polymères en chaînes en solution moyennement concentrée (M. Daoud), sur la conformation des chaînes aussi bien en solution qu'à l'état solide (M. Cotton) et l'étude des réseaux macromoléculaires, gonflés à l'équilibre, au repos ou sous tension (M. Duplessix).

32. Prix Lucien Chatin

Le Prix Lucien Chatin 1977, de la Fondation Scientifique de Lyon et du Sud-Est, a été décerné le 13 décembre dernier.
Ce prix de 20 000 F est destiné à récompenser des travaux effectués par de jeunes chercheurs, dans le courant des six dernières années, dans le domaine de la chimie ou de la métallurgie pures et appliquées, au sens le plus large.
Il est partagé entre :
- MM. J.L. Souquet et D. Ravaine, Maîtres assistants à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, pour leurs travaux sur les propriétés de conduction des polymères minéraux ;
- M. G. Mouthon, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Vétérinaire de Lyon, pour ses travaux concernant les applications de la chimie biologique à la réduction des pertes en viande de jeunes bovins limousins.

33. Remise du Prix Lever Industriel

A l'occasion des 7emes Assises Hospitalières M. Claude Michel, Directeur général, a remis le Prix Lever Industriel d'encouragement à la recherche, destiné à récompenser un travail couronné par une thèse scientifique ou médicale concernant l'hygiène.
Un jury de 7 membres, comprenant des professeurs de médecine et de pharmacie, réunis sous la présidence du Professeur Maisonnet, Président de l'Association internationale pour la recherche en hygiène hospitalière, a attribué ce prix, d'un montant de 10 000 F à M. Olivier Leroux, pour sa thèse de doctorat intitulée : *Stérilisation et stérilisation centrale.*

34. Prix du G A M S 1978 (Prix Bardet) :

Le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physicochimiques d'analyse (G A M S) décerne chaque année un prix, le Prix Bardet, du nom de son premier Président, destiné à récompenser un travail expérimental d'appareillage ou de méthode présentant un incontestable caractère novateur et ayant fait l'objet d'une publication en langue française. Le montant en sera, pour 1978, de 2 500 F.
Le travail doit s'inscrire dans le cadre des activités du G A M S, c'est-à-dire concourir au perfectionnement des méthodes spectroscopiques et physicochimiques d'analyse notamment dans les domaines suivants :
- *spectrométrie d'émission,*
- *spectrométrie de flamme, d'absorption ou de fluorescence atomiques,*
- *spectrométrie moléculaire (absorptions IR, visible, effet Raman, RMN,...)*
- *fluorimétrie,*
- *spectrométrie X (émission X, fluorescence X, diffraction X),*
- *spectrométrie de masse,*
- *spectroscopie photoélectronique (ESCA), spectroscopie Auger,*
- *chromatographie,*

sans que cette énumération soit limitative.
Il peut s'agir d'un travail de thèse, ou d'une recherche effectuée dans des laboratoires universitaires, industriels ou d'administrations, que ces laboratoires soient adhérents ou non au G A M S.
Les travaux publiés devront être adressés, en trois exemplaires, au Secrétariat du G A M S, 88 boulevard Malesherbes, 75008 Paris, et postés au plus tard le 31 mai 1978 (le cachet de la poste faisant foi).
Joindre un curriculum vitæ.

35. Communiqués du Service des matériaux de référence

Les renseignements suivants proviennent du Service des matériaux de référence du Laboratoire National d'Essais, 1, rue Gaston Boissier, 75015 Paris. Tél. 250.90.84.

Repères spéciaux pour analyses spectrographiques

Afin d'améliorer la disponibilité en matériaux de référence pour analyses spectrographiques des métaux et alliages, le C.E.C.M./C.N.R.S. et le S.M.R. procèdent actuellement à l'évaluation des possibilités pratiques de la fusion en lévitation pour la préparation de repères spectrographiques spéciaux à la demande. Plusieurs matériaux de référence prototypes ont été élaborés, d'autres projets peuvent être étudiés. (Information S.M.R.).

Matériaux de référence de conductivité thermique

Le C.E.A./D.E.M.T. a procédé à la caractérisation de deux lots de matériaux de référence de conductivité thermique métalliques : aluminium non allié (de 50 à 450 °C) et acier inoxydable (de 50 à 600 °C).
(Information D.E.M.T./C.E.N., Saclay)

Matériaux de référence d'aire massique

Deux lots de poudres de référence d'aire massique (surface spécifique) ont été caractérisés dans le cadre d'une campagne interlaboratoires organisée par le C.E.R.I.L.H. et la Commission compétente de l'AFNOR. Les matériaux de base sont des alumines électro-fondues, pour lesquelles les mesures ont été effectuées par perméabilimétrie et adsorption BET. Des renseignements sont aussi donnés pour l'analyse granulométrique et la masse volumique particulaire des poudres.
(Information C.E.R.I.L.H.)

Campagne d'intercomparaison «propriétés thermophysiques d'un cuivre»

La campagne d'intercomparaison sur la détermination des propriétés thermophysi-

ques d'un cuivre est terminée. Le rapport de synthèse correspondant, ainsi que des échantillons provenant du lot de cuivre étudié, peuvent être demandés par les laboratoires intéressés.
(Information S.M.R.)

Matériaux de référence B.C.R. : coke, concentrés de zinc et plomb

Deux nouvelles séries de matériaux de référence certifiés dans le cadre du programme du Bureau communautaire des références sont disponibles pour l'analyse des cokes (taux de cendre, carbone, hydrogène, soufre, phosphore, pouvoir calorifique) et la détermination de la teneur en zinc et plomb de concentrés de minerai.
(Information B.C.R.-C.E.E.-D.G.XII, Bruxelles)

Matériaux organiques purs non disponibles

Pour répondre aux besoins en certains matériaux organiques purs hors commerce, nécessaires à l'étalonnage des analyses, l'I.R.C.H.A. et le S.M.R. examinent actuellement les possibilités de faire procéder, pour certains produits, à des campagnes de préparation : ces opérations seraient organisées pour des produits correspondant à plusieurs demandes.
(Information I.R.C.H.A., Service Analyses)

Information sur les matériaux de référence géochimiques

Un nouveau journal *«Geostandards, Newsleter»*, consacré aux échantillons géochimiques de référence est publié par l'A.N.R.T., avec l'assistance du C.R.P.G./C.N.R.S. ; cette revue présente les travaux effectués dans le domaine des matériaux de référence minéraux sur le plan international.
(Information C.R.P.G., Nancy)

Monographies : métaux de haute pureté

Les tomes 2 et 3 des monographies sur les métaux de haute pureté sont parues. On peut y trouver, en particulier, des informations sur les impuretés les plus courantes dans les métaux purs selon leur mode d'élaboration, ainsi que des précisions sur l'influence de ces impuretés sur les propriétés physiques.
(Information C.E.C.M./C.N.R.S., Vitry)

Tension superficielle de l'eau

La Société Française de Thermique annonce la publication d'une note sur la tension superficielle de l'eau, établie par l'Association internationale pour les propriétés de la vapeur. Cette note comprend une table des valeurs retenues entre 0,01 °C et 374 °C, avec les incertitudes estimées ainsi qu'une formule d'interpolation recommandée.
(Information S.F.T.)

36. La contrefaçon de brevet communautaire

Ce sujet, traité lors d'un colloque qui s'est tenu à l'Université de Droit de Strasbourg les 16 et 17 septembre 1976, sous l'égide du Centre d'Etudes Internationales de la Propriété Industrielle (CEIPI), a suscité de nombreux développements de la part des plus éminents spécialistes européens. Des propositions communautaires ont été présentées à l'issue des débats.
Propriété Industrielle (Bulletin Documentaire - PIBD) donne déjà tous les 15 jours une documentation juridique et économique reflètant l'actualité la plus récente dans tous les domaines fondamentaux de la propriété industrielle.
Il a paru particulièrement intéressant à l'Institut National de la Propriété Industrielle de publier un numéro spécial de PIBD consacré à «la contrefaçon de brevet communautaire».
Ce numéro spécial de PIBD présente ainsi un intérêt évident pour tous les praticiens de propriété industrielle. Servi hors abonnement on ne saurait trop recommander aux habituels abonnés de PIBD, ainsi qu'à tous les praticiens de propriété industrielle, d'en faire l'acquisition.

Numéro spécial de la Propriété Industrielle : 50 F
Abonnement d'un an (24 numéros) à la revue Propriété Industrielle : 159 F
29-31 quai Voltaire, 75340 Paris Cedex 07. Tél. 261.50.10. Telex : Docfran Paris 204 826

37. Le mercure, polluant de l'environnement

Les personnes intéressées par les effets du mercure sur l'environnement peuvent se procurer une nouvelle source de renseignements bibliographiques en s'adressant au Laboratoire de I.C.I. à Brixham.
Cette nouvelle bibliographie, intitulée *«Le mercure, polluant de l'environnement»*, comporte environ 4 000 références sélectionnées dans la littérature fin juin 1977. Elles ont été contre-répertoriées de très près au moyen du programme de l'ordinateur d'I.C.I.
Les renseignements traitent systématiquement et de façon complète, de la contamination de l'environnement par le mercure, de ses méthodes d'analyse, de sa répartition dans l'environnement, de ses effets physiologiques et toxicologiques, de son métabolisme et de sa propagation dans l'environnement.
Les bibliographies de ce genre, traitant de certains sujets spécifiques concernant l'environnement, font partie intégrante des travaux du Laboratoire de Brixham. Celui-ci a été créé en 1948, et a acquis une réputation internationale pour ses travaux de compilation (hors I.C.I.) dans le domaine de l'élimination des effluents et de la prévention de la pollution. Ses clients comprennent des firmes, des institutions et des gouvernements, ainsi que des filiales de fabrication d'I.C.I., qui fonctionnent en Grande-Bretagne et dans le monde entier.
On peut se procurer cette brochure à I.C.I., au prix de 29.50 livres sterling (60 dollars), port terrestre compris. Les commandes doivent être accompagnées d'un chèque ou d'un mandat international payable à Imperial Chemical Industries et adressées à Mrs D. Willis, Laboratoire I.C.I. Freshwater Quarry, Brixham, Devon T Q5 8B A, Grande-Bretagne.

38. Système d'acquisition multicanal pour chromatographie

Spectra-Physics vient de présenter un nouveau bulletin technique qui décrit les possibilités et les applications du système d'acquisition SP 4 000. Cette publication de seize pages illustre la précision et la rapidité du traitement des données. Jusqu'à 16 chromatographes en phase gazeuse ou liquide peuvent être traités simultanément.
Construit autour de microprocesseurs, le SP 4000 a trouvé de larges applications en recherche, mise au point de méthodes et contrôle qualité. Etudié pour une utilisation facile et simple, il dispose d'un tube cathodique sur l'unité centrale. L'utilisateur peut vérifier ses paramètres sur l'écran avant une analyse ou en contrôler le bon déroulement.
Les résultats de chaque analyse sont édités par un enregistreur imprimant qui combine tracé du chromatogramme et bulletin détaillé. Chaque constituant y est représenté par son nom, sa concentration et différents repères chromatographiques. Des informations statistiques ou des tendances à long terme peuvent y être résumées.
Dans ce bulletin technique, des exemples montrent :

- la mise au point automatique des paramètres d'intégration
- l'intégration tangentielle
- le groupement de pics par leur nom ou par fenêtre de temps
- l'utilisation d'étalons internes ou externes
- la conversion d'unités
- les calculs de distribution en poids moléculaires
- le contrôle d'un injecteur automatique

Ce nouveau bulletin «SP 4 000» : An innovative multichannel data system for chromatography» est disponible chez Spectra-Physics France, 3, rue Léon Blum, 91120 Tél. 920.25.00.
Personne à contacter : André Nohl.

39. Appel d'offre de la D.G.R.S.T. «Matériaux macromoléculaires 1978»

La date limite de dépôt des dossiers de l'Appel d'offre de l'Action coordonnée complémentaire «Matériaux macromoléculaires» est le *9 mars 1978.*
La D.G.R.S.T. envisage de regrouper dans une même action concertée les actions entreprises jusqu'ici dans les domaines «polymères nouveaux et améliorés» et «matériaux macromoléculaires». Ce regroupement correspond, entre autres raisons, à un souci de mieux aider à la résolution, à terme plus ou moins long, des problèmes qui se posent aux producteurs et utilisateurs de polymères et matériaux macromoléculaires organiques. Cette orientation appelle les remarques suivantes :
Les circonstances actuelles ne poussent

guère l'industrie à envisager le développement de nouveaux polymères. Pour des raisons économiques, celle-ci s'intéresse, par contre, à l'amélioration de la synthèse, de la formulation et de la mise en œuvre des polymères existants, ce qui pose des problèmes délicats, qui peuvent nécessiter des recherches très nettement en amont.

● Une meilleure utilisation des matériaux macromoléculaires implique souvent une connaissance approfondie de leurs propriétés et de leur comportement et des améliorations que peuvent apporter des modifications de composition. Ceci est évidemment plus particulièrement important pour les utilisations nouvelles (telles celles relevant du génie biomédical).

● De manière générale, le renforcement au niveau des producteurs et utilisateurs passe par un maintien de la capacité de recherche et d'innovation des organismes compétents. Dans certains cas, (par exemple celui des colloïdes macromoléculaires) cette capacité doit être restaurée. Le cas échéant, l'action du Comité sera coordonnée avec celle des organismes qui, comme le CNRS, ont une politique de recherche et de développement sur des sujets particuliers.

Le Comité se propose, pour l'année 1978, de consacrer une part importante de son budget aux travaux relevant d'un nombre limité de thèmes de recherche choisis dans les domaines suivants :

Amélioration des propriétés de synthèse et modifications chimiques de polymères existants (1)

1. Amélioration des procédés de synthèse ou recherche de procédés mieux adaptés aux exigences actuelles (par exemple : élimination des solvants polluants). Amélioration de la connaissance des mécanismes de synthèse.

2. Modifications chimiques des polymères en vue de leur conférer des propriétés nouvelles ou améliorées (par exemple : réticulation, greffage, fixation de groupements stabilisants, ignifugeants (2), plastifiants). Il paraît souhaitable que ces modifications puissent se faire au cours de la synthèse du polymère ou en cours de sa mise en œuvre sans qu'il soit nécessaire de prévoir une étape supplémentaire.

Étude des matériaux macromoléculaires

1. Étude des relations entre la structure du matériau et ses propriétés d'usage (Propriétés mécaniques, optiques, électriques) :

● rôle de la cristallinité des contraintes internes de l'orientation. Mise en évidence de l'intérêt des propriétés mécaniques, optiques et électriques anisotropes. Il s'agit aussi bien des propriétés dans la masse que des propriétés superficielles.

● rôle des hétérogénéités de phase (polymères polyphasiques, IPN).

● rôle des charges renforçantes ou non renforçantes, influence de l'interphase.

2. Étude de l'évolution dans le temps et sous diverses contraintes du comportement des matériaux ; recherche de méthodes permettant la prévision (en particulier par contrôle non destructif) du vieillissement, de la fatigue statique ou dynamique, de la fissuration des propriétés ultimes.

Mise en œuvre et transformation des matériaux macromoléculaires

1. Passant par l'état fondu :

● recherche d'une meilleure connaissance de la rhéologie des polymères fondus et des écoulements de matière ; étude des défauts correspondants.

● recherche pour une meilleure compréhension des mécanismes de transformation.

● recherche pour un meilleur contrôle de la structure finale (cristallinité, orientation, répartition des contraintes après refroidissement).

2. Passant par l'état solide :

● étude sur la déformation à l'état solide (mécanismes, nouvelles techniques de mise en œuvre).

3. Matériaux composites :

● meilleure connaissance de l'interphase (matrice modifiée) et de l'interface matrice-renforcement et amélioration de l'adhésion et du transfert des contraintes à son niveau, par une meilleure formulation de la matrice et une mise en œuvre adéquate du renforcement et de la résine ;

● prévision ou calcul du comportement mécanique (allant jusqu'à la rupture).

En dehors de ces thèmes, le Comité examinera avec intérêt toute proposition présentant un caractère novateur, pourvu qu'elle se situe dans les objectifs généraux de l'action concertée.

Il convient de rappeler qu'une préoccupation constante de la D.G.R.S.T. est de voir les laboratoires de compétences complémentaires (universitaires et industriels en particulier) regrouper leurs idées et leurs efforts vers un *objectif commun* en présentant un programme où chaque partenaire devra être défini avec précision (rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un coordonnateur des travaux et répartition du programme de recherches). Ces regroupements doivent s'opérer spontanément et doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, la D.G.R.S.T. se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Observations importantes

Les financements de la D.G.R.S.T. ne peuvent plus être utilisés dans le secteur public pour rémunérer les contractuels à plein temps, à l'exception des personnels hors statut, payés sur l'enveloppe recherche au 31 décembre 1975. D'autre part, les vacations sont strictement limitées à 7.500 F (hors charges sociales) par personne et par an.

Toute demande non signée par l'autorité responsable (Président d'Université, Directeur d'organisme) *ne sera pas reçue.*

Les demandes de renouvellement doivent expressément comprendre, à l'emplacement prévu dans le formulaire normalisé, le rapport détaillé des résultats des travaux déjà financés par la D.G.R.S.T.

Les demandes d'aide seront présentées en 25 exemplaires selon le *nouveau modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T.*, sans aucune couverture, pour faciliter les manipulations et adressées à : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, A.C. «Matériaux macromoléculaires», 35 rue Saint-Dominique, 75700 Paris.

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : (Tél. 550.32.50)

● M. Laffitte, conseiller scientifique et technique,

● Mme Vallet, assistante (poste 605), les mardi, mercredi, jeudi et vendredi (matin).

(1) On pourra cependant envisager le cas de polymères dérivant de composés organiques naturels.

(2) Les problèmes liés à la combustion de ces matériaux et à leur sécurité au feu sont du ressort d'une autre Action de la D.G.R.S.T.

---

40. Stages de formation continue

Stages de l'INSA de Toulouse

Le Laboratoire de génie biochimique organise, en 1978, les stages suivants :

● Paramètres cinétiques d'une fermentation :
Durée : 2,5 jours (limité à 8 participants),
Date : 8, 9, 10 juin 1978.

● Les bases du génie biochimique :
Durée : 1 semaine,
Date : 20 - 25 novembre 1978.

● Étude d'opérations unitaires complémentaires de la fermentation :
1ère session : durée : 1 semaine,
Date : 10 - 15 avril 1978.
2ème session : durée : 1 semaine,
Date : 18 - 23 septembre 1978.

● Cultures continues :
Durée : 2 jours (niveau ingénieur),
Date : 26 - 27 octobre 1978.

Renseignements : INSA, Laboratoire de génie biochimique, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse.

Structure et métabolisme des glycoconjugés

Le Laboratoire de chimie biologique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I organise en septembre 1978, un enseignement patronné par l'EMBO 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 20. Les enseignements sont essentiellement pratiques.

Ils comportent néanmoins quelques exposés généraux et des séminaires.

Pour tous renseignements, s'adresser au Prof. J. Montreuil, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Laboratoire de chimie biologique, B.P. n° 36, 59650 Villeneuve d'Ascq (France). Tél. (20) 91.92.22 (poste 24.55).

Stages de l'E.S.A.C.G.

L'École Supérieure d'Application des Corps Gras organise, au cours de l'année 1978, de nombreuses sessions de formation permanente, des ingénieurs, cadres et techniciens.

Pour tous renseignements, s'adresser à l'École, 5 boulevard de Latour-Maubourg, 75007 Paris. Tél. 555.07.73.

A travers la barrière vivante *

par le Dr. David E. Fenton
*(Département de chimie
de l'Université de Sheffield)*

Les différences entre les concentrations relatives des ions sodium et potassium à l'intérieur et à l'extérieur des globules rouges illustrent la manière dont les systèmes biologiques tels que la membrane cellulaire peuvent établir une discrimination entre ces éléments. Les progrès effectués en vue d'imiter ce comportement ont conduit les chimistes à reconsidérer le cas de ces métaux alcalins, alors que le développement de molécules sélectives destinées à servir de modèles primitifs pour les systèmes naturels, a eu pour résultat une croissance très importante de certains domaines de recherche, en chimie organique.

Les métaux présents dans le corps humain se répartissent en deux catégories : d'une part les métaux pondéralement importants (sodium, potassium, magnésium et calcium), qui constituent environ 1 % du poids du corps, et de l'autre les métaux présents à l'état de traces (manganèse, fer, cobalt, cuivre, zinc, molybdène, vanadium et chrome), qui représentent moins d'un dix millième du poids du corps. Dans un homme pesant 70 kg, il y a environ 170 g de potassium et seulement 5 g de fer.

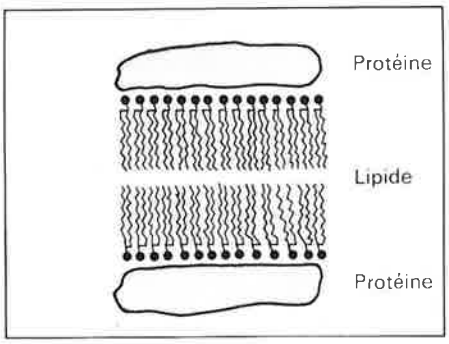
Devant le récent regain d'intérêt qu'a connu la chimie-bio-inorganique, discipline qui s'intéresse au rôle des ions métalliques dans les processus biologiques, les métaux présents à l'état de traces ont été les plus étudiés. Ceci résulte du fait que l'examen spectroscopique des métaux abondants ne donne que peu d'informations. En dépit de leur caractère indispensable, les métaux alcalins et alcalino-terreux sont demeurés en dehors du domaine d'intérêt des spécialistes.

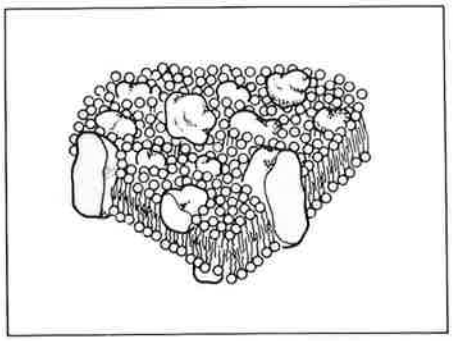
Le rôle biologique des métaux les plus abondants dépend de leur charge électrique et de leur mobilité. Ils sont impliqués dans des fonctions telles que la répartition de l'eau dans le corps et le maintien de la balance hybride normale, la conduction nerveuse et le maintien de l'activité neuromusculaire. Le potassium aide le cœur à se relaxer entre les battements.

Si l'on considère de plus près un couple de tels métaux, en l'occurence les métaux alcalins sodium (Na) et potassium (K), on constate qu'ils sont localisés très différemment dans les systèmes biologiques. Na^+ est le principal cation exo-cellulaire et K^+ le principal cation endo-cellulaire. Ceci est illustré par les concentrations relatives de ces cations dans les globules rouges et dans le plasma où ils baignent. Les valeurs sont respectivement de 5 mmole/kg (millimoles par kilogramme) pour K^+ et 145 mmole/kg pour Na^+ dans le plasma, contre 105 mmole/kg (K^+) et 10 mmole/kg (Na^+) dans les globules. Cette différence montre clairement l'existence d'un mécanisme qui contrôle la pénétration sélective de K^+ dans la cellule à partir de son milieu environnant.

Discrimination

La cellule elle-même possède une membrane qui sépare son contenu aqueux du fluide qui l'entoure. Cette membrane permet la pénétration des substances nécessaires à la cellule et le rejet de celles qui sont indésirables, ou ont déjà été utilisées, ou encore ont été introduites dans la cellule en vue d'être utilisées ailleurs. Elle agit donc comme une barrière vivante et l'on croit que c'est dans cette membrane que le processus de discrimination cationique se produit.





Les premiers travaux avaient suggéré que les éléments constitutifs de la membrane cellulaire avaient une structure trilamellaire ou sandwich (en haut). Dans cette structure, les deux couches de protéines sont séparées par une double couche de lipides, les groupes fonctionnels étant au contact de la protéine et les longues chaînes hydrocarbonées constituant une zone centrale hydrophobe. Des constatations plus récentes suggèrent une structure membraneuse (en bas) connue sous le nom de modèle en mosaïque fluide, où les protéines globulaires flottent sur une mer de double couche de lipides.

* *De Spectrum 149*

Les éléments constitutifs de la membrane sont principalement des protéines et des lipides. Cependant, on ne connaît pas son architecture de façon précise. Des travaux anciens suggéraient qu'elle avait une structure trilamellaire, ou sandwich, formée de deux couches de protéines séparées par une couche de lipides, opinion qui a persisté pendant de nombreuses années. On a montré que les lipides constituaient une double couche, la partie fonctionnelle pénétrant dans les protéines, alors que les longues chaînes hydrocarbonées formaient une zone centrale hydrophobe. Des données plus récentes suggèrent une structure membraneuse dans laquelle les protéines globulaires flottent, tels des icebergs dans l'océan, à l'intérieur de la double couche de lipides. On a nommé ceci le modèle en mosaïque fluide.

En raison de sa teneur en groupes hydrocarbonés et de son caractère «gras», la double couche de lipides agit comme une barrière à l'égard du transfert des ions. Pour la franchir, les cations devraient faire passer leur charge à travers un milieu très défavorable, étant donné qu'en général, les sels inorganiques ne sont pas solubles dans les solvants organiques. On peut donner une bonne approximation de ce phénomène en disant que les semblables se dissolvent dans les semblables, c'est-à-dire qu'une espèce organique se dissoudra généralement dans un solvant organique de même nature. Afin de profiter de ceci, les cations peuvent migrer en association avec des molécules organiques qui servent de transporteurs, soit individuellement, soit avec des relais, soit encore à travers des pores existant dans la membrane. La molécule organique encapsule le cation et le dissimule, le présentant à la membrane sous une apparence extérieure organique et donc lipo-soluble. Sous cette forme, la molécule complexe peut traverser la barrière membraneuse.

Transporteurs de cations

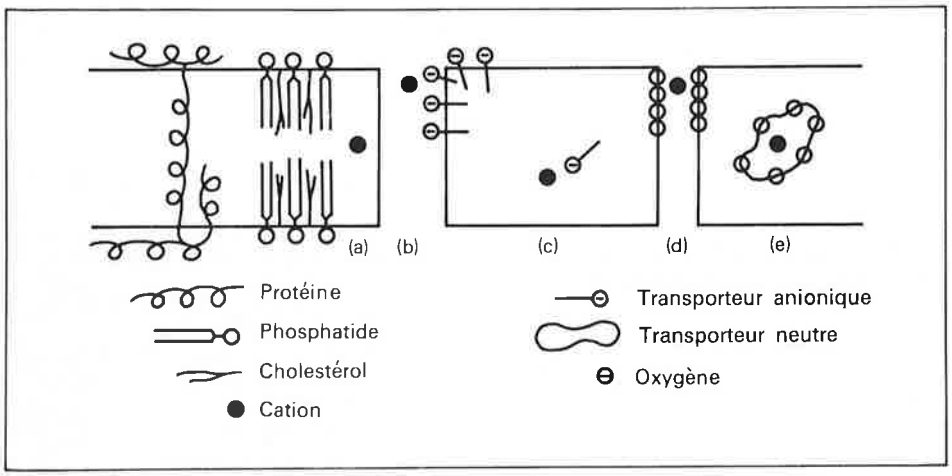
En 1964, on a découvert que certains antibiotique (la valinomycine, les enniatines et la monactine) pouvaient induire le mouvement sélectif des cations à travers les membranes naturelles et synthétiques. Ces antibiotiques, connus actuellement sous le nom d'agents ionophores, sont neutres au pH du plasma et agissent comme transporteurs de cations en formant des complexes de métaux alcalins. Seul ce type d'antibiotique sera considéré ici, bien qu'on en ait trouvé une seconde classe, qui renferme des fonctions acide carboxylique et qui possède un pouvoir de discrimination en agissant comme des transporteurs anioniques.

La valinomycine est un peptide typique dont la structure présente une alternance d'acides aminés et d'acides hydroxycarboxyliques, liés entre eux par des liaisons amide ou ester. On l'a isolée à partir de cultures de *Streptomyces* et montré qu'elle était très spécifique pour K^+, par opposition à Na^+. Des analogues synthétiques présentent la même propriété, quoiqu'à un degré moindre.
Cette molécule importante possède une cavité dans laquelle le cation alcalin K^+ peut s'introduire. Les atomes constitutifs du squelette de la valinomycine entourent l'atome métallique central comme le feraient trois ondes sinusoïdales et sont maintenus dans leurs positions respectives par un réseau de liaisons hydrogène. Les groupes organiques sont rassemblés à la partie externe de la molécule, la rendant lipo-soluble. Les liaisons H sont formées par interaction des atomes d'hydrogène des groupes amide avec les résidus environnant qui contiennent de l'oxygène ; elles semblent avoir une grande importance. Celle-ci se traduit par le fait que les liaisons H maintiennent avec précision la structure de la cavité qui accueille l'ion métallique. L'élimination de ces hydrogènes fait disparaître la sélectivité de l'action de l'antibiotique. L'ion Na^+ peut lui aussi se trouver encapsulé dans la valinomycine, mais sa taille plus réduite entraîne une interaction moins forte.
Il n'est pas possible de faire que cette cavité rétrécisse sur elle-même, à cause des contraintes imposées par les liaisons H et, ainsi, l'ion sodium peut bouger dans son logement comme un pois dans sa gousse.

Cette propriété qu'ont la valinomycine et les composés apparentés d'agir comme des transporteurs modèles pour les ions alcalins, donne à penser que de telles substances pourraient exister dans les membranes. A partir des membranes des mitochondries du cœur de bœuf, on a en effet isolé un cyclopeptide et l'on a montré qu'il avait des aptitudes au transport. Cependant, comme ces résultats n'ont pu être reproduits, beaucoup de travail reste encore à accomplir sur ce problème.

Certaines caractéristiques qui ressortent de l'étude de l'encapsulation complexe de K^+ par la valinomycine pourraient être généralisées aux complexes qui se forment entre antibiotiques et métaux alcalins.
Le cation métallique alcalin se trouve au centre de la cavité et y est maintenu grâce aux interactions qu'il échange avec la paire d'électrons libres des oxygènes donneurs. La surface du complexe est de nature lipophile : c'est-à-dire que les groupes organiques y font saillie, la rendent lipo-soluble et facilitent le transport. Pour que les oxygènes donneurs interagissent avec le cation, il faut tout d'abord éliminer la couche de solvant qui l'entoure. Des cations tels que Na^+ et K^+ sont entourés de molécules d'eau lorsqu'ils sont en solution aqueuse et le transporteur renferme, dans sa cavité, des molécules d'eau fortement liées. Pour éliminer ces molécules, il faut apporter de l'énergie ; l'élimination est sans doute réalisée progressivement pour que l'apport énergétique reste à un niveau assez bas. Enfin, le diamètre du cation et celui de la cavité où il prend place doivent être très voisins. Si le cation est trop volumineux, il ne pénétrera pas ; s'il est trop petit, ou bien il bougera dans la cavité, ou bien il s'en échappera.
Si toutes ces exigences sont satisfaisantes, l'ion métallique se trouvera dissimulé et présentera à la double couche de lipides l'apparence d'une molécule organique. La double couche est donc, en quelque sorte victime d'un «abus de confiance» : elle transfère le complexe et libère le cation métallique à l'intérieur de la cellule où il devient disponible.

Il a été possible de mieux mettre en évidence le rôle de transporteur de la valinomycine, en observant le changement de sélectivité dont elle est l'objet lorsque la température varie. A la température ambiante, l'affinité de la valinomycine pour K^+ est 10 000 fois plus forte que celle pour Na^+ ; à 0 °C, cette valeur tombe à 2.
Si l'on congèle, la molécule de valinomycine perd de son aptitude à bouger librement et ne peut plus encapsuler d'ion métallique. Aucun transfert n'est plus possible. Un mécanisme impliquant des pores ne serait pas aussi sensible à de tels changements, ce qui semble être le cas de la gramicidine. Cette dernière conserve son activité lors de la congélation. On pense que la gramicidine a une structure hélicoïdale et forme des pores à travers les membranes. Ces observations ne prouvent pas l'existence de mécanisme à pores ou à transporteurs dans les membranes, mais indiquent seulement que les deux sont possibles. Si, cependant, dans le modèle en mosaïque



Quelques modes de transport ionique : (a) perméation du cation seul ; (b) pore chargé négativement ; (c) modèle à transporteur anionique ; (d) pore neutre ; (e) molécule transporteur neutre.

fluide, les protéines se disposent perpendiculairement à la couche de lipides, elles peuvent former des pores. L'alignement des unités peptidiques à l'intérieur de ces pores pourrait alors grandement faciliter le transfert. L'hypothèse d'un transporteur, reposant sur des interactions individuelles, deviendrait alors inutiles.

Des éthers en couronne

En raison des difficultés qu'il y a à obtenir des antibiotiques fongiques macrocycliques ou à synthétiser des polypeptides, on a commencé à chercher d'autres substances. En 1967, on a synthétisé un groupe de polyéthers macrocycliques, que l'on nomme maintenant des éthers en couronne ou «crown ethers». Ces composés possèdent certaines des propriétés des antibiotiques et présentent tous une structure en couronne, ainsi nommée par suite de la ressemblance qu'ont les modèles moléculaires avec une couronne royale.
On en a isolé trois classes qui contiennent respectivement : une couronne pour un atome métallique, deux couronnes pour un atome métallique et trois couronnes pour deux atomes métalliques. On a trouvé une relation entre le diamètre ionique du cation et le nombre d'atomes d'oxygène. Il s'agit donc, ici encore, d'un critère d'adaptation, tel que celui présenté plus haut.

La structure du complexe 1 : 1 obtenu à partir du dibenzo-18-crown-6, montre que le métal se trouve au centre de la cavité formée par l'éther en couronne. Mais lorsque la taille du cation est importante et que celle de la cavité est petite, le métal ne s'adapte plus et la situation évolue alors vers une structure sandwich 2 : 1.
Ce fait, qui avait tout d'abord été mis en évidence pour les polyéthers, est maintenant connu aussi pour les enniatines, antibiotiques à cycles de 18 membres. Les enniatines peuvent aussi interagir avec les métaux alcalins, mais en présentant une sélectivité inférieure à celle de la valinomycine, pour former des complexes 1 : 1 en forme de disques. Dans ces complexes, les molécules d'enniatine s'empilent les unes sur les autres et forment ainsi des structures ressemblant à des pores.

Le macrocycle du dibenzo-30-crown-10 est peut-être celui qui se rapproche le plus des antibiotiques ; il ressemble très fortement à la monactine, qui fait partie de la famille des actines. La monactine a un cycle de 32 membres et 8 atomes d'oxygène donneurs; elle peut s'enrouler autour d'un cation métallique à la manière de la couture d'une balle de tennis. Le dibenzo-30-crown-10 encapsule K^+ de la même façon. Ces deux substances préfèrent K^+ à Na^+, mais le polyéther lie K^+ plus fortement que ne le fait l'actine. D'un autre côté, la monactine est un transporteur plus efficace que ne l'est le polyéther, peut-être en raison de sa plus forte solubilité dans les lipides. Le polyéther peut aussi lier trop fortement le métal pour qu'il soit relâché ensuite. Il a donc fallu faire une synthèse ; cependant la solubilité dans les lipides et la faculté de transfert doivent être améliorées.

Il y a quelque 20 années, personnes ne s'intéressait aux complexes des métaux alcalins, mais 10 ans plus tard, un renouveau d'intérêt s'est manifesté, qui a conduit au développement prolifique d'un domaine de recherche. Les polyéthers en couronne sont déjà largement utilisés en chimie organique dans les études de synthèse, de mécanismes et de voies de réactions, de catalyses par transfert de phase et dans l'étude des interactions enzyme-substrat. Ainsi ce domaine de la chimie est-il encore en développement : il peut faire l'objet de beaucoup d'observations, de découvertes et apporter de nombreuses satisfactions.

La station d'épuration d'effluents industriels de Saint-Fons

La station d'épuration d'effluents industriels de Saint-Fons, inaugurée en décembre dernier, permettra d'épurer les effluents des usines chimiques des deux sociétés situées sur le complexe industriel de Saint-Fons : Ciba-Geigy (fabrication de matières colorantes) et les usines Rhône-Poulenc Saint-Fons. Elle est implantée près du Rhône, en aval du complexe chimique de Saint-Fons (banlieue sud de Lyon). Un groupement d'intérêt économique, en cours de création, gérera la station d'épuration.
Le complexe chimique de Saint-Fons groupe, du nord au sud, les usines suivantes :
- Rhône-Poulenc Chimie Fine : usine de Saint-Fons - secteur nord.
- Ciba-Geigy.
- Rhône-Poulenc Chimie Fine : usine de Saint-Fons - secteur sud.
- Rhône-Poulenc Polymères (ex. usine Péchiney Saint-Gobain)
- Rhône-Poulenc Silicones, secteur nord (ex. usine Silicone Saint-Gobain).
- Rhône-Poulenc Silicones, secteur sud.
- Rhône-Poulenc Pétrochimie, usine de Belle-Etoile (ex. usine RP. Textiles).

La superficie globale est de 188 hectares environ.
Ces usines sont groupées, depuis 1968, dans une association syndicale dénommée «Saint-Fons Chimie» (loi de 1901).
La consommation journalière d'eau est voisine de 450 000 m^3.

Un recensement des effluents a été fait en 1970. Ce recensement concernait les débits, les charges polluantes exprimées en DBO_5, DCO, MES (*), la teneur en sels et métaux divers.
Ce recensement a permis de distinguer :
- les eaux de refroidissement proprement dites,
- les eaux polluées justiciables d'un traitement biologique, soit sur le plan technique, soit sur le plan économique.

C'est ainsi que l'on a décidé, à l'époque, de ne pas traiter les effluents des usines polymères (effluents contenant une pollution minérale non biodégradable), ni les effluents des usines silicones (effluents très difficilement biodégradables). Ces effluents subissent, par contre, actuellement, un traitement physico-chimique.
De 1971 à 1974, sous l'égide de l'Agence de Bassin, une étude commune a été entreprise avec le Syndicat Intercommunal des Eaux, puis avec la Communauté urbaine de Lyon, sur l'opportunité de traiter, en épuration mixte, les effluents urbains de la rive gauche, et les effluents industriels de Saint-Fons.
Des essais ont été faits en pilote (en laboratoire, puis sur le site).
Parallèlement, les industriels ont fait, en 1972-1973, des essais en pilote, sur des effluents industriels collectés dans les usines et regroupés proportionnellement à leur débit réel.
Ces essais ont mis en évidence d'excellents rendements (98 % sur DBO, 80 % sur DCO) par un procédé exigeant certains prétraitements physico-chimiques en usines (éliminant des produits inhibiteurs) et une dilution sur le site.
En 1974 et 1975, des comparaisons ont été faites sur les différentes solutions possibles. Compte tenu de l'aspect technique et de l'aspect économique, le choix s'est porté sur une épuration séparée des effluents industriels et une incinération commune des boues avec les boues provenant de l'installation urbaine.
La Communauté urbaine de Lyon a bien voulu céder, à bail pour 99 ans, un terrain de 15 000 m^2 environ, jouxtant la station urbaine, pour l'implantation de l'installation industrielle.
L'Association Saint-Fons Chimie a confié l'étude de la station au Bureau d'études de Lyon Rhône-Poulenc-Ingénierie. La commande a été passée en juillet 1975 à un groupement comprenant Lurgi SA. Paris et la Compagnie Internationale des Eaux.

Les effluents à traiter ont les caractéristiques contractuelles suivantes :
Débit (pendant les 5 jours ouvrables) :

Rhône-Poulenc Chimie Fine :	50 m^3/h
Ciba-Geigy :	50 m^3/h
Rhône-Poulenc-Pétrochimie :	60 m^3/h
	160 m^3/h

soit environ 3 800 m^3/jour.
Le débit est régulé dans un bassin de compensation à 133 m^3/h, soit 3 200 m^3/jour.

(*) DBO_5 : quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou à la dégradation, des matières organiques d'une eau usée, avec le concours des microorganismes qui se développent dans des conditions données dans le milieu.
DCO : critère d'oxydabilité des eaux.
MES : matières en suspension.

Charges polluantes :

● Demande chimique en oxygène (DCO) pendant les jours ouvrables :

Rhône-Poulenc Chimie Fine :	22 t/jour
Ciba-Geigy :	8 t/jour
Rhône-Poulenc-Pétrochimie :	14 t/jour
	44 t/jour

soit environ 35 tonnes par jour après mise en moyenne.

● Demande biologique en oxygène (DBO_5) pendant les jours ouvrables :

Rhône-Poulenc Chimie Fine :	12,4 t/jour
Ciba-Geigy :	2,3 t/jour
Rhône-Poulenc Pétrochimie :	9 t/jour
	23,7 t/jour

soit 19,5 tonnes/jour après mise en moyenne.

Matières en suspension (MES)

Ordre de grandeur : 2 à 3 tonnes par jour.
Les effluents ont globalement les caractéristiques suivantes :
DBO_5 : 6 000 mg/litre.
DCO : 10 000 mg/litre.
pH : 1 à 2.
Teneur en sels : 26 g/litre.

Le rapport $\frac{DBO_5}{DCO}$ voisin de 0,6, est un indice de bonne biodégradabilité.

Les essais effectués par Lurgi, en pilote, ont permis de mettre en évidence :

● la nécessité d'éliminer, au départ, les sels de métaux lourds, comme le zinc, le cuivre et le chrome trivalent.

● l'opportunité de diluer les effluents industriels à cause de la teneur élevée en sels. La dilution optimale s'est avérée être un rapport effluents-eau de dilution de 1 à 3.

● le dimensionnement des étages de traitement physico-chimiques (neutralisation décantation primaire - homogénéisation).

● la conception et le dimensionnement du traitement biologique. Le choix s'est porté vers une installation à deux étages, le premier fonctionnant presque en anaérobie, le second en aérobie. Les nitrates sont dénitrifiés dans le premier étage, ce qui permet une économie considérable d'énergie par l'utilisation de l'oxygène des nitrates. D'autre part, un système à deux étages permet de fonctionner à un régime plus stable.

Précisons, tout d'abord, que les effluents sont collectés séparativement dans les différentes usines, envoyés dans une bâche relais contrôlés, puis envoyés par pompe dans un réseau de canalisation aérien comprenant deux collecteurs, l'une pour l'usine Pétrochimie située au sud (conduite en acier inoxydable), l'autre pour les usines situées au nord (conduite en polyester bisphénolique armé fibre de verre). Ce matériau a été retenu, compte tenu des risques de corrosion par les chlorures. Les effluents arrivent en tête de station où ils subissent d'abord un traitement physico-chimique, puis un traitement biologique.

Traitement physico-chimique

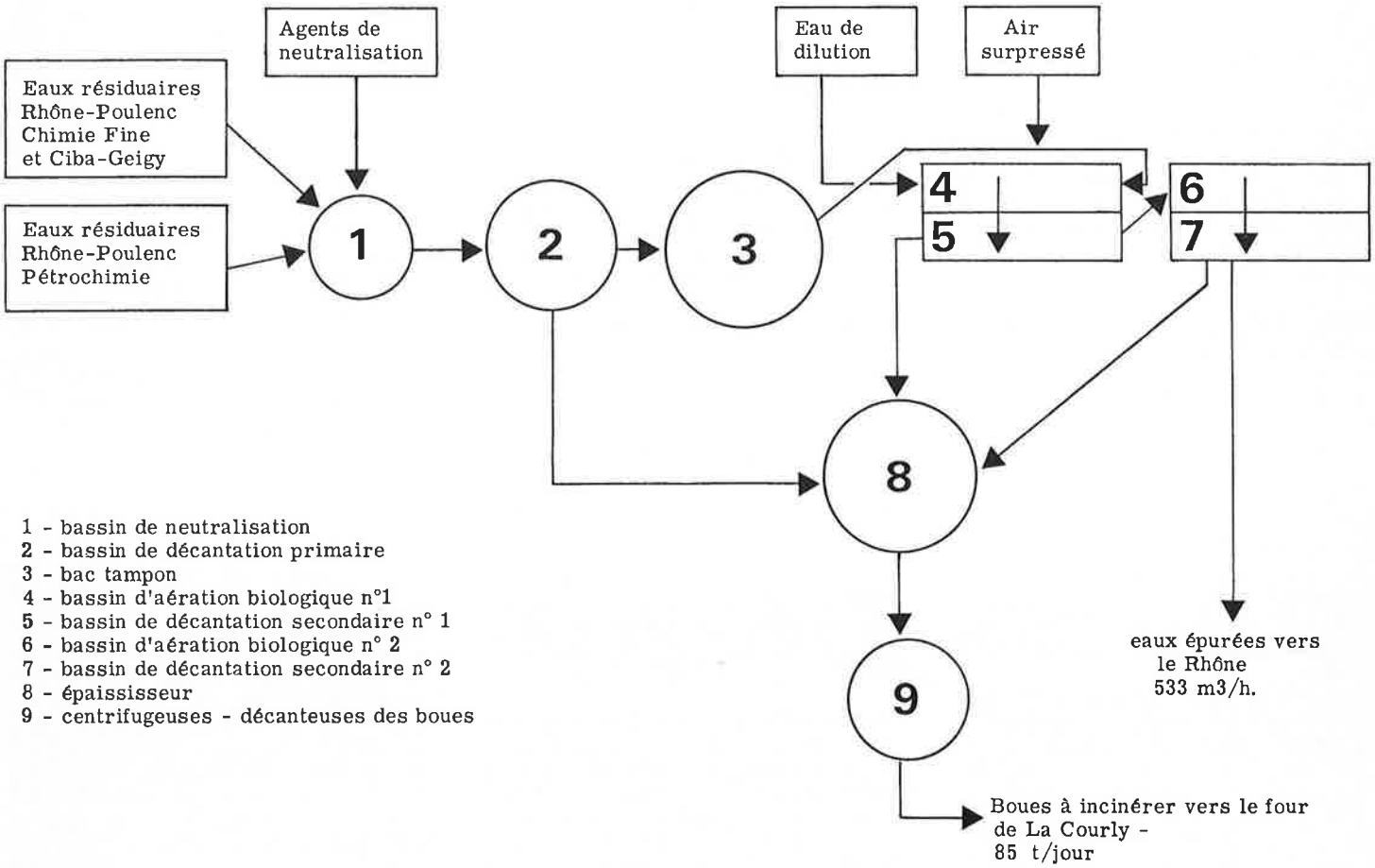
Neutralisation : La neutralisation se fait dans deux étages, avec utilisation de chaux et d'acide sulfurique résiduaire comme agents neutralisants. L'opération est commandée automatiquement par régulation de pH. Le temps de séjour est de 20 minutes. Les deux bassins sont en béton, avec revêtement de briques antiacides.

Décantation primaire : Son rôle est de séparer les matières solides en suspension par décantation et les écumes par flottaison. Le bassin est circulaire. Il a un volume de 460 m^3 et représente un temps de séjour de trois heures et demie.
La vitesse ascensionnelle est de l'ordre de 1 m/heure au maximum.
Les boues sédimentées et les écumes, sont envoyées vers l'épaississeur.
L'ouvrage est en béton protégé par revêtement de résines Epoxy.

Bassin tampon : Son dimensionnement tient compte des arrêts des weeks-ends de certaines usines. Son volume est de 4 500 m^3. L'homogénéisation est obtenue par deux agitateurs de 600 m^3/heure.
Il est construit en béton précontraint protégé également par des résines Epoxy.

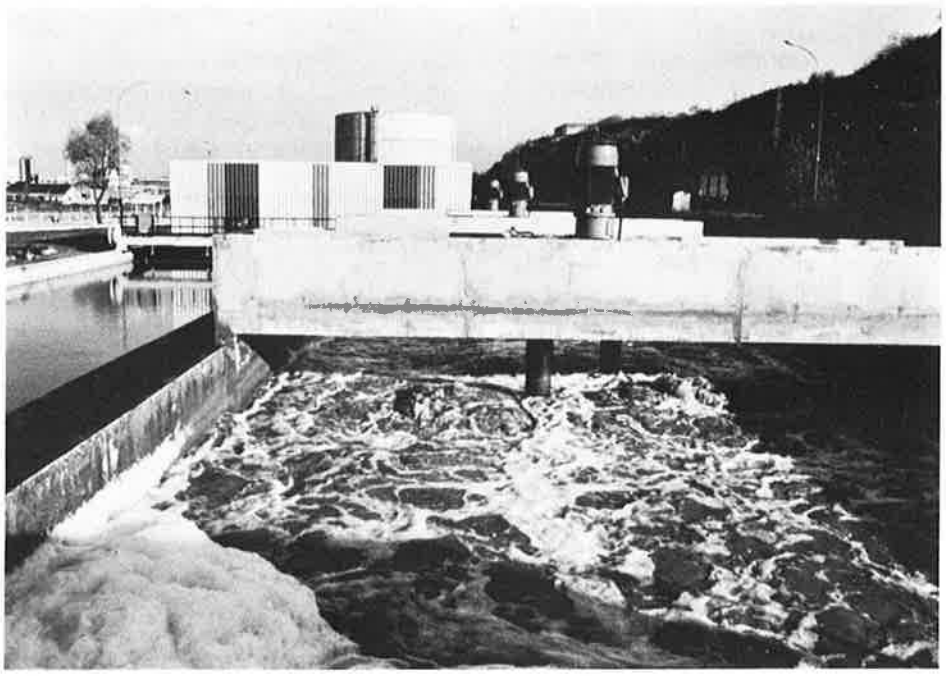
Traitement biologique.

Les effluents sont préalablement dilués par un apport d'effluents urbains traités (400 m^3/h). Le débit est ainsi porté à 533 m^3/h.



1 - bassin de neutralisation
2 - bassin de décantation primaire
3 - bac tampon
4 - bassin d'aération biologique n°1
5 - bassin de décantation secondaire n° 1
6 - bassin d'aération biologique n° 2
7 - bassin de décantation secondaire n° 2
8 - épaississeur
9 - centrifugeuses - décanteuses des boues

Schéma de fonctionnement de la station d'épuration.



Bassin biologique de la station de Saint-Fons.
(Photo Paul Pichon)

Les effluents sont ensuite traités en deux phases.

Première phase : Les effluents traversent un premier bassin d'aération de 4 100 m^3, avec un temps de séjour de l'ordre de 8 heures. L'oxygène est apporté par de l'air surpressé sous forme de bulles à la partie inférieure du bassin. L'efficacité est accrue par quatre turbines de dispersion.
La décantation secondaire est effectuée dans un bassin de 1 400 m^3 représentant un temps de séjour de 2,5 heures. Une partie des boues est recyclée vers le bassin d'aération. Le reste est envoyé à l'épaississeur. L'évacuation des boues est obtenue par un pont râcleur à pales oscillantes poussant les boues vers le milieu du bassin, avec reprise par pompe immergée.

Deuxième phase : Le bassin d'aération a également un volume de 4 100 m^3, mais il est muni de cinq aérateurs de surface. Le réglage de la teneur en oxygène se fait par réglage de la profondeur d'immersion des aérateurs. Le temps de séjour est de l'ordre de 8 heures.
Le bassin décanteur a un volume de 1 700 m^3, ce qui correspond à un temps de séjour de 3 heures.
Les eaux traitées sortent par surverse de ce bassin de décantation et sont envoyées dans le Rhône.

Traitement des boues.

Les boues provenant de la décantation primaire et des deux phases de traitement biologique sont envoyées vers un épaississeur circulaire, d'une capacité de 1 700 m^3. Elles devraient être épaissies à une concentration de 3 % en moyenne. La déshydratation est augmentée par passage dans deux centrifugeuses, avec utilisation de polyélectrolytes. La siccité des boues déshydratées devrait être voisine de 18 %. Les boues seront envoyées sous pression, par canalisation, vers l'installation d'incinération de la Communauté urbaine (four à lits fluidisés, technique Dorr-Oliver).
Les quantités journalières seront de l'ordre de 85 tonnes.

A la sortie, les effluents traités seront conformes à la réglementation en vigueur :
DBO_5 < 40 mg/litre.
MES < 30 mg/litre.
pH compris entre 6,5 et 8,5.

Afin d'éviter, ou tout au moins de limiter le risque d'émission des odeurs, les dispositions suivantes ont été prises :
- les bacs de neutralisation et le bac tampon sont couverts et ventilés. Les gaz aspirés sont refoulés à la partie basse du bassin d'aération n° 1.
- le local contenant les centrifugeuses et les pompes d'envoi de boues, est fermé.
- le capotage de l'épaississeur est possible. Il sera réalisé, si nécessaire.
- Pour la protection de la nappe, les bassins ont été étudiés pour qu'il n'y ait pas de risques de fissuration. Les réservoirs contenant des réactifs sont placés dans des cuvettes de rétention.

Montant des investissements et frais d'exploitation

● Station d'épuration proprement dite	32 200 000 F
● Participation au four d'incinération de la Communauté urbaine	8 500 000 F
● Réseaux séparatifs dans les usines et traitements particuliers	20 000 000 F
● Envoi des effluents des usines vers la station	6 000 000 F
	66 700 000 F (environ)

Répartition des investissements entre les Sociétés :

● Rhône-Poulenc-Chimie Fine	43 %
● Rhône-Poulenc Textiles	35 %
● Ciba-Geigy	22 %

L'Agence financière «Rhône-Méditerranée-Corse» a accordé, aux industriels, une aide financière pour les investissements.

Les frais d'exploitation seront de l'ordre de 7 500 000 F par an, hors amortissement.

Nouvelles de PEC-Engineering

La Société PEC-Engineering, poursuivant son effort dans la destruction de déchets industriels toxiques, vient d'acquérir le Centre d'incinération de la Société Industrielle de Lillers situé à Hurionville (Pas-de-Calais).
Ce centre est équipé de deux incinérateurs représentant une capacité de destruction annuelle de près de 20 000 tonnes.
Hurionville devient ainsi le 3e centre PEC-Engineering de traitement de déchets industriels après le centre de traitement et de détoxication de Hombourg (Haut-Rhin) et l'usine d'incinération de Saint-Maurice L'exil (Isère).
Ces 3 unités représentent ensemble une capacité de traitement de 45 000 tonnes/an en incinération, plus 30 000 tonnes en traitement physico-chimique.
Désormais, dans le domaine du traitement et de la destruction des résidus industriels, PEC-Engineering couvre trois des régions à forte concentration industrielle (Nord - Pas-de-Calais, Alsace-Lorraine, Rhône-Alpes).

Dans le cadre du deuxième programme de réalisation en France d'une série de centrales nucléaires à eau légère de 900 mégawatts, Electricité de France vient d'attribuer à PEC-Engineering la réalisation de l'ensemble des installations destinées à traiter tous les effluents radioactifs de faible et moyenne activités.

Ce contrat fait suite à celui qui, en octobre 1975, avait confié à PEC-Engineering les stations de traitement des effluents du premier contrat-programme français.
Pour assurer une bonne protection de l'environnement, c'est la technique de solidification des déchets dans des blocs de béton qui a été retenue, comme pour les centrales précédentes. Ces blocs seront ensuite entreposés définitivement sur un site spécialement aménagé et surveillé.
Ce nouveau programme confirme la position de PEC-Engineering dans le traitement des effluents radioactifs, traitement qui constitue depuis plus de 20 ans une des spécialités de cette société.

Nouvelles de PCUK

La Direction générale de PCUK, au cours de la réunion du Comité central d'entreprise de la Société tenue le 11 janvier 1978, a fait le point des mesures de réduction d'horaires et de cessation anticipée d'activité qu'elle a dû envisager récemment pour faire face à une conjoncture à court terme particulièrement difficile, notamment dans le secteur des colorants et dans celui des matières plastiques.

Concernant les réductions d'horaires, la Direction générale de PCUK a confirmé qu'elles n'avaient été appliquées que dans quatre établissements : les usines de Brignoud (Isère), Oissel (Seine-Maritime), Saint-Clair-du-Rhône (Isère) et Villers-Saint-Paul (Oise), qu'elles avaient été limitées à la dernière semaine du mois de décembre et qu'il n'était actuellement pas envisagé de les reconduire en janvier, sauf nouvelle aggravation de la situation sur les marchés considérés.
Dans chacun de ces établissements, il avait été préalablement proposé au personnel de prendre une semaine de congé payé, ce qui, si cette proposition avait été acceptée, aurait évité tout chomage partiel.
Quant aux cessations anticipées d'activité qui ne prendront effet que dans plusieurs mois (lorsqu'elles auront été autorisées par les inspecteurs du travail compétents) elles devraient porter, au total, sur un effectif de 350 personnes à comparer aux 17 000 inscrites à l'effectif de la Société.
Il convient de préciser sur ce point que les membres du personnel qui cesseront ainsi leur activité bénéficieront jusqu'à l'âge de 65 ans de ressources qui ne seront pas inférieures à 75 % de leur dernier salaire annuel et que, jusqu'à cet âge, chaque année écoulée sera prise en compte dans le calcul de leurs droits définitifs aux pensions de retraite de la Sécurité Sociale et des régimes particuliers.

La Direction générale de PCUK estime nécessaire de rappeler qu'au-delà de ces mesures qui traduisent les contraintes de la conjoncture à court terme, elle poursuit le renforcement et le développement à moyen et long terme du potentiel industriel de la société dans tous les domaines où par sa technologie, le format de ses installations, sa position sur le marché, elle possède les meilleurs atouts face à la concurrence internationale.
C'est ainsi qu'au cours du seul exercice 1977, plus de 550 millions de francs d'investissements ont été engagés.
En dehors des importants projets de chlore et de chlorure de vinyle de Fos dont la presse a déjà largement fait état en 1977, ce programme porte notamment sur les chlorates, l'acide nitrique concentré, le noir d'acétylène, l'hydrazine, le PVC et les colorants.

Une nouvelle unité de fabrication d'hydrazine

Poursuivant son effort de développement de technologies nouvelles avancées et de renforcement de son potentiel industriel, PCUK a décidé la mise en construction, sur le site de son usine de Lannemezan (Hautes-Pyrénées), d'une unité d'hydrazine d'une capacité nominale de production de 5 000 t/an.
Cette nouvelle unité permettra à PCUK de développer ses positions commerciales sur le marché de l'hydrazine et de ses dérivés (produits pour l'industrie du caoutchouc, pour l'industrie phytosanitaire, pour le traitement des eaux de chaudières).
Elle sera construite et exploitée selon le nouveau procédé mis au point et breveté par les services de recherche de la Société, au Centre de recherche de Lyon. A la différence des procédés existant jusqu'ici dans le monde qui utilisent l'hypochlorite de soude (dérivé lui-même du complexe chlore soude) comme agent d'oxydation de l'ammoniac, le procédé PCUK utilise une réaction nouvelle avec, comme agent oxydant, le peroxyde d'hydrogène. Il en résulte une économie considérable d'énergie à la tonne d'hydrazine et la suppression de sel résiduaire.
Ce procédé a été élaboré dans le cadre de recherches systématiques sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène. PCUK dispose de ce produit dans des conditions très compétitives, par sa filiale Oxysynthèse. Cette filiale exploite en effet à Jarrie, près de Grenoble (Isère), la plus importante unité mondiale de fabrication de peroxyde d'hydrogène.
Ce développement industriel a été primé par l'Agence pour les économies d'énergie et par la Délégation Générale de la Recherche Scientifique et Technique.
L'unité de Lannemezan sera construite par le Centre technique de Lyon de la société et sa mise en service est prévue courant 1979.

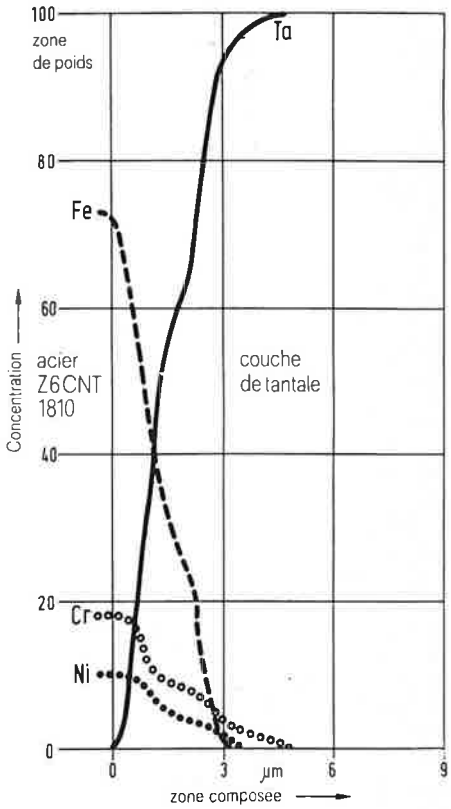
Diamond Shamrock Europe

Les sociétés Diamond Shamrock et Lankro fusionnent en un nouveau groupe dont les ventes annuelles dépassent 100 millions de dollars. M. Tony Russell de Lankro devient Président de Diamond Shamrock Europe.
Le nouveau groupe comprendra quatre divisions de production : polymères, produits chimiques, agrochimie, et procédés, ainsi qu'une division commerciale européenne pour les produits biochimiques et les métaux.

Nouveau procédé d'enrobage au tantale pour pièces métalliques creuses

Les usines de produits chimiques traitent fréquemment des liquides très corrosifs, tels les acides. Et lorsque ce traitement se fait sous une pression élevée, il est impossible d'utiliser du verre ou de la matière plastique pour réaliser les tuyaux ; il faut alors faire appel à des matériaux spéciaux comme le tantale, onéreux et difficiles à usiner.
Les laboratoires de recherche de Siemens ont perfectionné un procédé connu sous le nom de «Chemical Vapor Deposition» (CVD) qui consite à recouvrir d'une couche protectrice de tantale les pièces métalliques creuses. Grâce au procédé CVD, il est également possible d'appliquer régulièrement une épaisse couche de tantale sur les pièces à contre-dépouilles très accentuées, alors qu'un dépôt galvanique de tantale est impossible. On obtient ainsi un élément quasi nouveau qui possède les qualités de matériau de départ et celles de la couche de tantale. Ce procédé ne se limite cependant pas au seul tantale mais s'applique également aux oxydes, nitrites et carbures, ce qui permet d'augmenter la résistance à l'usure. La couche de tantale ainsi déposée a une épaisseur de 0,025 mm. Aucune corrosion n'apparaît après une exposition de plusieurs mois aux acides. Siemens utilise ce procédé dans ses propres usines de construction d'appareillage chimique pour améliorer considérablement la résistance du matériel à l'égard des liquides corrosifs.
Un vide poussé règne dans le montage expérimental de Siemens pour obtenir du tantale excessivement pur. Le pentachlorure de tantale ($TaCl_5$) est réduit par de l'hydrogène selon la réaction suivante :

$$2\,TaCl_5 + 5\,H_2 \xrightarrow{1170 \text{ à } 1320\ K} 2\,Ta + 10\,HCl$$



Variation de la concentration de Ta, Fe, Cr et de Ni dans la zone composée entre l'acier Z6CNT1810 et la couche de tantale. Lorsque cette couche a une épaisseur de 3 µm, le pourcentage de tantale dans la zone composée atteint 95 %. A partir de 5 µm, la quantité de chrome contenue dans la zone composée n'est plus décelable. La surface de la pièce se comporte comme du tantale pur. Au cours des essais, la réduction s'est faite à une température de 1370 K.

Au cours de la réduction, le tantale se dépose sur les parois internes de la pièce alors que les produits gazeux provenant de la réaction, tels l'acide chlorhydrique et l'excédent d'hydrogène, sont pompés. Le tantale obtenu par cette voie ne comporte aucun excès d'hydrogène ou de chlore par rapport au tantale massif.
Les profilés et les pièces de forme complexe sont donc, grâce à ce procédé, recouverts d'une couche régulière de tantale à condition, il est vrai, de recourir à des adaptateurs ad hoc pour assurer une alimentation suffisante en gaz des surfaces à enrober. Il est également possible, grâce au procédé CVD, de fabriquer des pièces à contre-dépouille ou enduites, impossibles à obtenir à partir de matériaux massifs en raison de la difficulté de l'usinage.

Nouveaux produits Degussa

● La Division Produits Chimiques de la Degussa vient d'adjoindre à la gamme des acides polycarboxyliques (POC) un nouveau produit portant la désignation POC HS 2020 qui stabilise la dureté de l'eau en carbonates et en sulfates et empêche ainsi les précipitations de ces sels. Le POC HS 2020 peut agir à des températures extrêmement élevées de l'eau (jusqu'à environ 200 °C) ainsi qu'à une teneur élevée en sels et convient tout particulièrement bien à l'emploi dans des circuits d'eau de refroidissement et d'eau d'alimentation pour chaudières. En outre, ce produit antitartrant peut être utilisé comme additif d'évaporation dans les installations stationnaires d'évaporation de l'eau de mer. Sur le plan chimique, le produit POC HS 2020 est un acide polycarboxylique modifié à bas poids moléculaire. Le nouveau produit Degussa qui est commercialisé sous forme d'une solution aqueuse à 50 % ne renferme ni phosphore, ni azote et peut être considéré comme favorable à la protection de l'environnement.

● Lors de la mise en œuvre de colles Agomet polymérisantes qui durcissent avec l'addition de 3 % de durcisseur en pâte, la marge de mise en œuvre (vie en pot) limitée de la préparation collante a constitué jusqu'à présent un inconvénient dans certains cas tels que le travail à la chaîne ou de collage d'assez grandes surfaces. Pour pouvoir opérer en toute indépendance à l'égard de la vie en pot, il était nécessaire de recourir à des dispositifs compliqués de dosage.
Pour apporter une solution à ce problème, la Degussa a mis au point le vernis durcisseur Agomet qui, après de longues séries d'essais et des tests approfondis de mise en œuvre, vient d'être incorporé dans le programme de livraison de sa Division Produits chimiques (Vente de semi-produits en matière plastique). Le système durcisseur à basse viscosité et à séchage rapide qui est conçu pour la mise en œuvre de colles Agomet selon le procédé «no-mix» renferme, outre un liant, le peroxyde en solution qui est nécessaire au durcissement. Lors de l'application du vernis durcisseur Agomet, il se forme en quelques secondes une pellicule non adhésive aux surfaces de joint qui sont prévues pour le collage. Les endroits ainsi préparés n'exigent pas d'être collés immédiatement. Lorsque la colle est appliquée, les monomères qui sont contenus dans la colle attaquent la pellicule de vernis et le processus de durcissement est amorcé par le peroxyde qui est libéré. Ainsi, la colle peut être pratiquement mise en œuvre comme une colle à un composant.

Contrôle des émissions de poussières

Dans le cadre de sa mission de Centre d'Évaluation et de Qualification Agréé (CEQA), le CERCHAR est chargé par le Bureau National de Métrologie de procéder à l'évaluation des appareils de surveillance continue des émissions de poussières.
Pour permettre l'examen de ces appareils dans des conditions de mise en œuvre rigoureusement contrôlées, un banc d'essai spécial a été conçu et réalisé avec l'aide financière du Ministère de la Qualité de la Vie.
Ce banc se présente comme un circuit aéraulique bouclé, dans lequel toutefois le renouvellement de l'atmosphère intérieure est assuré par extraction et injection continues d'une fraction, réglable, du débit d'air poussiéreux en circulation.
Le diamètre de la zone de mesure est de 600 mm ; la vitesse nominale de la suspension y est de 14 m/s. On a vérifié que la concentration en poussières était uniforme et stable à quelques pour-cent près, dans la gamme allant de 40 mg à 1 g par mètre cube. La répétabilité des essais est excellente.
Deux ingénieurs du CERCHAR, MM. Desseine, chef du Groupe Nuisances et Gaget, ingénieur à ce même groupe, se sont vus attribuer le prix «Raymond Delaby» par le Ministère de la Qualité de la Vie pour cette réalisation.

Installation d'asphalte pour IPRAS

Un contrat a été signé entre IPRAS et Badger Pan America Inc., filiale de la Raytheon Company, portant sur la fourniture de services d'études, de réalisation, d'approvisionnements et de surveillance de la construction d'une installation de fabrication d'asphalte à construire à la raffinerie IPRAS de Tutunciftlik - Yarmica, près d'Izmit (Smyrne) en Turquie. Ces travaux seront effectués principalement dans les bureaux de Badger Ltd à Londres.
IPRAS (Istanbul Petrol Rafinerisi) est une filiale à 100 % de Turkiye Petrolleri A.O. (TPAO), Société Nationale propriété de l'État turc, pour la recherche, la production et le raffinage pétrole.
La réalisation de ce projet fournira à IPRAS des installations de fabrication de bitume. Ces installations comprendront les sections suivantes : distillation sous vide, soufflage du bitume, mélange, stockage et expédition, permettant de fabriquer jusqu'à 600.000 tonnes par an de bitumes commerciaux pour la construction des routes et autres usages spéciaux. L'achèvement de cette réalisation, dont le coût est estimé à 20 millions de dollars U.S. environ, est prévu pour la fin de 1979.

Badger entreprend ce nouveau projet pour IPRAS en tant qu'extension des travaux en cours concernant le second projet d'agrandissement de la raffinerie d'IPRAS, dont le contrat a été conclu en octobre 1976.

Accord I.C.I. - Stauffer pour les chlorométhanes

I.C.I., principal fabricant européen de chlorométhanes, et Stauffer ont signé un accord pour la construction d'une nouvelle usine de 200.000 t/an, en parallèle avec l'unité multi-ligne de Runcorn, Cheshire. La nouvelle usine sera probablement l'unité de chlorométhanes la plus grande du monde quand elle entrera en fabrication d'ici deux à trois ans.
Les études préliminaires ont déjà été entreprises par I.C.I. et Stauffer. I.C.I. utilisera sa propre technologie phase vapeur pour la partie hydrochloruration et le procédé Stauffer pour la partie chloruration, bénéficiant ainsi d'un procédé souple pour répondre à ses futurs besoins.
A l'origine destinée à satisfaire l'augmentation de la demande mondiale de chlorure de méthylène, qui s'est faite au rythme de 6 à 8 % par an, durant la dernière décade, la nouvelle unité produira en parallèle du chloroforme pour les besoins croissants de la fabrication de l'hydrocarbure fluoré : l'«Arcton» 22.

Nouvelles de Akzo Zout Chemie

Akzo Zout Chemie à Hengelo, filiale du groupe Akzo, compte construire près de Delfzijl, dans le Nord du pays, une installation permettant de produire de la soude caustique perlée. Les travaux doivent être achevés début 1979. A plein rendement, la capacité de production de l'installation atteindra 40.000 tonnes par an. La soude caustique est exportée par Akzo vers un certain nombre de pays en Europe de l'Ouest.

La construction d'une seconde usine de méthanol, sur les terrains d'Akzo Zout Chemie près de Delfzijl, s'achève. On prévoit qu'après les essais, la production pourra démarrer en mars. La nouvelle installation, qui aura coûté Fl. 140 millions, augmentera la capacité de production à 700.000 tonnes de méthanol par an. Ont pris une participation dans la nouvelle entreprise, dénommée Methanor : Methanol Chemie Nederland (entreprise commune d'Akzo Zout Chemie et de DSM) pour 55 %, Dyno Industrier (Norvège) pour 40 % et Kema Nord (Suède) pour 5 %.
Le méthanol est obtenu par un procédé de craquage à partir du gaz naturel (qui viendra d'Ekofisk).

Akzo Zout Chemie a concédé une licence

à Monsanto Co à St. Louis, aux États-Unis. Il s'agit du procédé Imac TMR pour éliminer le mercure des eaux usées à l'aide d'une résine d'échange d'ions.

En outre, Akzo Zout Chemie a conclu un contrat avec EKA, en Suède, pour la livraison d'un système de contrôle du courant anodique dans une unité d'électrolyse à Bohus. Le système entièrement automatique comprend une unité de mesure du courant anodique pour chaque anode afin de régler la distance optimale anode-cathode.
Ce réglage optimal permet d'économiser 10 % d'énergie, il élimine en outre les courts-circuits et espace les travaux d'entretien aux cellules. La perte en mercure est également limitée.

Un prototype de cellule solaire a produit de l'ammoniac.

Cette production d'ammoniac à partir d'azote et de vapeur d'eau a été réalisée au laboratoire du Dr. Gerhard N. Schrauzer de l'Université de Californie (San Diego). La cellule solaire comporte un catalyseur à base d'oxyde de fer, dopé à l'oxyde de titane. Les conditions opératoires sont relativement douces : pression atmosphérique, température 30 °C.
Des progrès importants restent à accomplir en ce qui concerne le rendement spécifique du catalyseur ainsi que sa génération (sous vide partiel à 250 °C).
On cite, pour la cellule prototype, une production de 3 micro-moles en trois heures, en utilisant un poids de catalyseur de 0,2 g.
En U.R.S.S., l'équipe du Dr. Shilov avait déjà signalé en 1971 la conversion de l'azote en hydrazine, une diimide étant produite comme composé intermédiaire. Il utilisait une suspension d'hydroxyde de vanadium traitée par l'hydroxyde de magnésium. Le Dr. Schrauzer pense que son catalyseur (fer dopé à l'oxyde de titane) produit également de l'ammoniac en passant par la diimide; l'action conjugée de la lumière et du catalyseur provoque la décomposition de l'eau en ses éléments (d'après *Chemical and Engineemig News du 3 oct. 1977)*

Signalements des comptes-rendus de fin d'études d'actions concertées de la D.G.R.S.T.

Les documents signalés peuvent être consultés à la Bibliothèque du Centre de documentation scientifique et technique du C.N.R.S., 26 rue Boyer, 75971 Paris Cedex 20.

Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires :
● Contrat n° 75.7.0539, 1977, par MM. Chaabouni A., Hubert P., Dellacherie E., (École Nat. Sup. Ind. Chim., C.N.R.S., 54042 Nancy Cédex) :
Mise au point d'une méthode d'extraction par partage d'affinité entre deux phases liquides aqueuses.
● Contrat n° 76.7.0259, 1976, par MM. Le Goffic F., Sicsic S., Vincent C., (Cent. Étud. Rech. Chim. Org. Appl., 94320 Thiais) :
Mise au point d'une nouvelle méthode de résolution des amino-acides.
● Contrat n° 74.7.1027, 1977, par MM. Dole Robbe J.P., (Inst. Nat. Rech. Chim. Appl., 91710 Vert-le-Petit) :
Mise au point de phases stationnaires pour l'extraction de cations métalliques.

Activation sélective en chimie organique
● Contrat n° 72.7.0828, 1974, par MM. Mathey F., Muller G., Lemke H. (I.R.C.H.A., 91710 Vert-le-Petit, Ugine Kuhlmann, 92303 Levallois-Perret) :
Étude de nouveaux catalyseurs d'hydroformylation des oléfines à base de complexes cobalt carbonyle-phosphines.
● Contrat n° 74.7.0539, 1976, par M. Maurel R. (U.E.R. Sci. fondamen. appl., 86022 Poitiers) :
Réactions catalytiques d'hydrogénolyse sur les hydrocarbures légers.
● Contrat n° 74.7.0541, 1976, par MM. Cazes B., Huynh C., Julia S., Millon J. (École Normale Sup. C.N.R.S., 75231 Paris) :
Étude de nouveaux procédés pour préparer des cyclopentanes fonctionnels.
● Contrat n° 75.7.0132, 1977, par MM. Bertrand M., Dulcère J.P., Gil G. (Univ. Aix Marseille III, 13621 Aix-en-Provence, Fac. Sci. Tech., 13397 Marseille Cédex 04) :
Étude de l'époxydation des ènes-allènes portant spécifiquement sur l'entité allénique en vue de l'obtention de «propellanes» fonctionnalisés. Étude des effets de solvants sur la réaction.
● Contrat n° 75.7.1346, 1977, par MM. Charcosset H., Bussière P., Frety R. (C.N.R.S., Inst. Rech. Catal. 69626 Villeurbanne Cédex) :
Étude de catalyseurs bimétalliques supportés associant deux des éléments Pt, Ir, Os, Re.
● Contrat n° 75.7.1355, 1977, par MM. Gross B., Castro B. (Univ. Nancy I, 54037 Nancy Cédex) :
Nouvelles méthodes et applications d'activations sélectives de la fonction alcool en série des sucres.
● Contrat n° 747.0981, 1976, par MM. De Mourgues L., Basset J., Kisfaludi G. (Inst. Rech. Catal., 69626 Villeurbanne et Cent. Rech. Pont-à-Mousson, Maidières, 54700 Pont-à-Mousson) :
Oxydation catalytique par l'oxygène de l'air de différents composés organiques en phase aqueuse et à température ambiante.
● Contrat n° 75.7.1352, 1977, par MM. Mendes H., Jaunay D., Barbier J. (Univ. de Poitiers, 86022 Poitiers) :
Étude de catalyseurs bimétalliques supportés.
● Contrat n° 75.7.1360, 1977, par MM. Kagan H., Setton R., Mazières C. (Univ. Paris Sud, 91405 Orsay) :
Utilisation de réactifs insérés dans le graphite pour effectuer des réactions ayant un intérêt en synthèse organique.

Chimie analytique :
● Contrat n° 73.7.1004, 1975, par M. Lancelot F. (École des Mines de Saint-Étienne, Université Lyon I, Cent. Étud. Rech. Appl. Contrôle, Villeurbanne) :
Contrôle et étalonnage aux très basses teneurs des électrodes existantes. Mise au point de nouvelles électrodes. Application au contrôle continu de la pollution des eaux.
● Contrat n° 75.7.0501, 1977, par MM. Condylis A., Feillolay A., Hocquaux H. (Creusot Loire, 42701 Firminy, Inst. Rech. Sidér. Fr., 78 St-Germain-en-Laye) :
Méthode de séparation, d'analyse et d'identification des carbures dans les aciers à coupe rapide.
● Contrat n° 75.7.1350, 1977, par MM. May S., Pinte G., Piccot D. (C.E.N. Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette) :
Étude des possibilités de dosage direct des impuretés dans le rhodium, le platine et le palladium, et des divers métaux précieux dans des résidus valorisables, par voie purement instrumentale, en activation neutronique.

Chimie moléculaire du fluor :
● Contrat n° 75.7.0549, 1977, par M. Elkik E. (École Normale Sup., 75231 Paris Cedex 05) :
Synthèse de fluoro-II stéroïdes.
● Contrat n° 75.7.0543, 1977 par M. Riess J. (Univ. Nice, 06034 Nice) :
Synthèse et réactivité d'énamines et énamino-cétones perfluoroalkylées.

Matériaux macromoléculaires :
● Contrat n° 74.7.1021, 1977, par MM. Riess G., Reeb R., Brie M., Jouquet G. (École Sup. Chimie de Mulhouse, C.E.A. C.E.N. - Saclay) .
Matériaux à renforcement filamentaire. Application des copolymères séquencés et greffés à la modification de la surface des fibres organiques de haut module et des fibres de carbone.
● Contrat n° 75.7.0289, 1977, par MM. Lenne W., Mankowski R., Orvoen J. (Essilor, 94300 Vincennes) :
Étude du mécanisme de polymérisation et des relations structures propriétés d'usage du diéthylène glycol bis allyl carbonate.
● Contrat n° 75.7.0293, 1977, par MM. Piloz A., Pecroix J.Y., May J.F., Vallet G. (Université Claude Bernard, Lab. de Chimie Macromol., 69621 Villeurbanne Cedex) :
Préparation et étude de mélanges à propriétés mécaniques améliorées à base de polybutène-I et de polyoléfines.
● Contrat n° 74.7.0950, 1977, par MM. Benoît H., Kovacs A., Marchal E., Picot C. (Univ. Louis Pasteur, Cent. Rech. Macromol., 67083 Strasbourg) :
Relation entre la structure et les propriétés de polystyrènes isotactiques amorphes et semi-cristallins et les conformations des chaînes déterminées par diffusion des neutrons aux petits angles.

Polymères nouveaux et améliorés :
● Contrat n° 73.7.1219, 1975, par MM. Fontanille M., Sigwalt P. (Univ. Paris

Nord, 93206 Saint Denis et Univ. P & M Curie, 75005 Paris) :
Étude de l'homopolymérisation et de la copolymérisation anioniques de l'éthylène. Préparation d'élastomères thermoplastiques.

● Contrat n° 74.7.0306, 1976, par MM. Pietrasanta Y., Corallo M. (École Nat. Sup. Chimie, 34075 Montpellier) :
Polyester phosphoniques et polyphosphonamides.

● Contrat n° 74.7.0307, 1975, par MM. Dawans F., Durand J.P. (Institut Français du Pétrole, 92502 Rueil-Malmaison) :
Préparation d'élastomères thermoplastiques pour usages pétroliers.

● Contrat n° 75.7.0552, 1976, par MM. Parguez O., Privat C. (Kléber Colombes, 95871 Bezons) :
Synthèse d'un polymère triséquencé à séquence centrale élastomérique et à séquences extrêmes nylon 6.

Automatisation :

● Contrat n° 74.7.0060, 1975, par M. Juanole G. (C.N.R.S., Lab. Autom. Anal. Syst., 31400 Toulouse) :
Étude sur la transmission numérique série de l'information en ambiance industrielle.

● Contrat n° 74.7.1249, 1977, par M. Babary J.P. (La Radiotechnique Compelec, 92 Suresnes, Lab. Autom. Anal. Syst., C.N.R.S. Toulouse) :
Contrôle et commande du fonctionnement d'un réacteur d'épitaxie par calculateur.

● Contrat n° 75.7.1528, 1977, par MM. Dion J.M., Landau I.D. (École Nat. Sup. Électrotech. Génie Phys., Saint Martin d'Hères) :
Étude des systèmes asservis auto-adaptatifs à bilan d'énergie.

● Contrat n° 75.7.0126, 1977, par M. Chevalier G. (Alsthom Atlantique, 38240 Meylan) :
Étude sur la transmission numérique série de l'information en ambiance industrielle.

Membranes biologiques :

● Contrat n° 75.7.0042, 1977, par M. Massoulié J. (École Normale Sup., 75005 Paris) :
Formes moléculaires de l'acétylcholinestérase.

● Contrat n° 74.7.0384, 1976, par MM. Bergman C., Dubois J.M., Rojas E. (École Norm. Sup., 75230 Paris Cedex 05) :
Conductances ioniques et courants de porte de la membrane axonale.

Prospective :

● Contrat n° 70.7.2489, 1972, par M. Bernier C. (Cent. Rech. Sci. & Vie, Lab. de Confrontation prévisionnelle, 75008 Paris) :
Le Rilsan.

● Contrat n° 70.7.2489, 1972, par M. Maestre C. (Cent. Rech. Sci. & Vie, Lab. de Confrontation prévisionnelle, 75008 Paris) :
L'utilisation du CO_2 dans la culture des algues spirulines.

Récupération assistée du pétrole :

● Contrat n° 75.7.1260, 1977, par MM. Piekarski S., Granet R. (Univ. Limoges, Lab. Chim. Org., 87060 Limoges Cedex) :
Étude de l'influence de la viscosité interfaciale sur la formation et la stabilité des microémulsions.

● Contrat n° 75.7.1295, 1977, par MM. Rinaudo M., Milas M. (C.E.R.M.A.V., 38041 Grenoble Cedex) :
Étude du comportement en solution de polysaccharides ioniques utilisables pour la récupération assistée.

Nominations

Par décret du Président de la République, en date du 20 novembre 1977, sont nommés :
M. Jean Huet, Professeur titulaire des Universités (Lyon I),
Mme Marguerite Duhem-Rinaudo, Professeur titulaire des Universités (Grenoble I),
M. Franck Metras, Professeur titulaire des Universités (Université de Pau).

Élections à l'Académie des Sciences

Nous apprenons, en dernière minute, que MM. Paul Caro, Paul Hagenmuller, Henri Kagan et Jean-François Tirouflet ont été élus, le lundi 23 janvier 1978, Correspondants de l'Académie des Sciences.
L'actualité chimique leur présente ses plus vives félicitations.

La page du C.N.R.S.

Réunions des commissions de chimie du Comité national

Sections	Sessions de printemps 1978	Sessions d'automne 1978
IX. Structure et dynamique moléculaire	14 au 17 mars	10 au 13 octobre
X. Physico-chimie des interactions et des interfaces	28 au 31 mars	21 au 23 novembre
XI. Chimie des matériaux solides	7 au 9 juin	6 au 8 décembre
XVII. Synthèse organique et réactivité	10 au 12 mai	15 au 17 novembre
XVIII. Chimie organique biologique	1er au 3 mars	27 au 29 septembre
XIX. Physico-chimie des polymères	22 au 25 mai	15 au 17 décembre

1977 — Images de la chimie

En mars paraîtra le nouveau numéro de la revue annuelle éditée par le CNRS *«Images de la chimie»*. Cette revue, créée en 1973 par Jean Cantacuzène, alors Directeur scientifique du CNRS pour le secteur de la chimie, fête cette année son cinquième anniversaire.
Comme les précédentes, elle a été réalisée dans le but d'être accessible aux non-spécialistes, tentant ainsi d'assurer une meilleure communication entre les chimistes des diverses spécialités, mais aussi entre les chimistes et les chercheurs des autres disciplines scientifiques.
Images de la chimie se veut également le reflet des collaborations existant entre la recherche fondamentale et la recherche industrielle. Aussi y trouvera-t-on des articles émanant non seulement des laboratoires du «groupe» CNRS, mais aussi d'organismes scientifiques publics et de sociétés industrielles.
En voici le sommaire :

I. Chimie des interactions et des interfaces

- Extinction des feux de sodium (Centre de recherches sur la chimie de la combustion et des hautes températures du CNRS, Orléans),
- Mouvements moléculaires dans les verres (Laboratoire de physico-chimie des rayonnements, Université de Paris XI, Orsay),
- Analyse physico-chimique des tissus calcifiés osseux et dentaires (Laboratoire de chimie du solide du CNRS, Bordeaux, Équipe de recherches «structures bidimensionnelles et rôle stéréochimique des doublets solitaires», Université de Nantes ; Centre de recherches odontologiques, Université de Nantes ; Laboratoire d'anatomie et Institut d'odontostomatologie, Université de Bordeaux II),
- Photochimie ultra-rapide (Laboratoire de photochimie générale, ENSCM, Université du Haut-Rhin , Laboratoire de photochimie et photophysique moléculaire, Université de Bordeaux I).
- Les systèmes micellaires : une nouvelle approche au moyen des méthodes de relaxation chimique (Centre de recherches sur les macromolécules du CNRS, Strasbourg),
- Les catalyseurs bimétalliques (article de synthèse).

II. Chimie des matériaux

- La zircone : conducteur ionique ou électronique, ou mixte (Centre de recherches sur la physique des hautes températures du CNRS, Orléans),
- Des polymères greffés pour lentilles cornéennes (Laboratoire de chimie macromoléculaire sous rayonnements du CNRS, Meudon, CEA, Essilor International),
- Applications des micro-ondes à la caractérisation et à la technologie des matériaux (Groupe de recherches «Organisation moléculaire et macromoléculaire » du CNRS, Thiais),
- Fissuration des polymères sous contrainte dans un environnement liquide (Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides du CNRS, Mulhouse),
- Radiotraceurs, métallurgie et chimie du solide (Laboratoire de physico-chimie des métaux et des matériaux, Université de Paris Sud, Orsay),
- Un procédé original de polymérisation du chlorure de vinyle (Rhône-Poulenc).

III. Chimie moléculaire et biologique

- Des cœlachantes moléculaires : les bactériohopanes (Laboratoire de chimie organique des substances naturelles, Université Louis Pasteur, Strasbourg),

● L'enzymogramme (Centre d'études et de recherches de chimie organique appliquée du CNRS, Thiais),
● La synthèse des substances de groupes sanguins (Laboratoire de biochimie structurale, Université d'Orléans),
● La chimie du fluor (article de synthèse),
● L'amminomercuration : une nouvelle méthode de synthèse d'amines et d'hétérocycles azotés (Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, Université Paul Sabatier, Toulouse),
● Les colorants (article de synthèse),
● Le dimersol : un nouveau procédé de catalyse homogène de dimérisation des oléfines (I.F.P),
● Les structures dissipatives chimiques (Centre de recherches «Magnéto-chimie et chimie structurale Paul Pascal», Talence).

Stage de perfectionnement en spectrométries I.R. et Raman

Étude des cristaux moléculaires et ioniques : théories et résultats expérimentaux récents.

Ce stage est organisé, du 20 au 24 mars 1978, sous le double patronage du G.A.M.S., et du C.N.R.S. dans le cadre du service de l'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche. Il aura lieu dans le Groupe des laboratoires de Thiais, 2, rue Henri-Dunant, sous la direction de Michel Delhaye, Directeur du service de spectrochimie infrarouge et Raman.

La participation au stage suppose acquises les connaissances d'une maîtrise ès-sciences. Ce stage s'adresse particulièrement aux personnes ayant déjà une expérience en spectrométrie de vibration.

Les coordinateurs sont M. A. Novak, Directeur de recherche au C.N.R.S. et M. C. Sourisseau, Chargé de recherche au C.N.R.S.

Programme

Une quinzaine d'exposés d'une durée totale de 25 heures environ sont prévus. Ils seront centrés sur l'étude des interactions, de la structure et de la dynamique des cristaux moléculaires et ioniques. Un tiers des exposés traitera des problèmes théoriques qui seront suivis d'exemples d'application à l'aide des spectrométries infrarouge, Raman et neutronique.
Quelques titres :
● dénombrement des vibrations en différents points de la zone de Brillouin,
● dynamique des cristaux,
● modes locaux, résonants, centres F,
● changements de phase,
● cristaux piézoélectriques, ferroélectriques, etc...

Droits d'inscription. Déjeuners

Les stagiaires non universitaires ou qui ne sont pas membres du C.N.R.S. devront verser les frais de participation s'élevant à 750 francs, pour l'ensemble du stage. Ces frais sont déductibles de la taxe de formation versée par l'entreprise (loi du 16-7-1971). La clôture des inscriptions est fixée au 10 mars 1978.

Les déjeuners pourront être pris sur place, à la cantine du C.N.R.S.

Renseignements

S'adresser 2 rue Henri-Dunant, 94320 Thiais. Tél. 726.08.40, poste 219.

Société de Chimie Physique

Journées de cinétique hétérogène

Les prochaines Journées d'étude sur la cinétique hétérogène se dérouleront à l'Ecole d'Electrochimie, Domaine Universitaire de Grenoble, Saint-Martin-d'Hères, les 9 et 10 mars 1978.
Il est rappelé que le but essentiel de cette rencontre est l'échange d'information et la mise en commun des connaissances récemment acquises dans ce domaine ; cela signifie que les exposés devraient essentiellement concerner des recherches en cours à propos desquelles une discussion paraît utile avant publication.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. Caillet, Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides, Ecole d'Electrochimie et d'Electrométallurgie, BP 44, Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères. Tél. (76) 54.41.27.

Possibilités d'études physicochimiques par diffusion des neutrons

Grenoble 27-28 avril 1978

Les domaines abordés couvriront les aspects suivants :
- Organisation moléculaire (micelles, polymères,...)
- Surfaces (adsorption, composés intercalaires,...)
- Spectroscopie moléculaire (inversion de cycle, barrière de rotation...)
- Dynamique moléculaire (cristaux plastiques, lyotropes, liquides moléculaires,...)
- Liaison chimique (densité électronique, densité de spin).

A chaque thème correspondra un exposé général, suivi d'un ou deux comptes-rendus d'expériences particulières montrant les difficultés, les résultats et les servitudes d'une expérience de neutrons.

Programme

Les séances auront lieu à l'amphithéâtre de l'Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble, avenue des Martyrs (accès possible par l'autobus).
La première séance aura lieu le jeudi 27 avril 1978 à 9 heures.

I. Diffusion élastique. Organisation moléculaire

Principes généraux, avec commentaires sur : marquage, deutération, effet de solvant, contraste, Cotton (CEA Saclay)
- Exemple : micelles, Ober (Collège de France)
- Exemple : cinétique chimique, Haas (I.L.L.)

II. Surfaces. Interfaces

Divers types de problèmes qui peuvent être abordés, Renouprez (Lyon)
- Structure des absorbats Kr sur graphoil, Croset (Grenoble)
- Composés intercalaires, Riekel (Grenoble)
- Monocouches de CH_4/graphoil, Coulomb (Marseille).

III. Spectroscopie moléculaire

Présentation des problèmes, Lassegues (Bordeaux)
- Inversion du cycle du cyclopenthène, Jobic (Grenoble)

IV. Dynamique moléculaire

Remarques générales ; principes, Dianoux (I.L.L.)
- Cristaux plastiques : succinonitrile, Amoureux (Lille)
- Conducteurs ioniques, Lechner (Grenoble).

V. Liaison chimique

Comment accéder aux liaisons chimiques, Lehman (Grenoble)

- Transfert de charge, Vicat (Grenoble)
- Densité de spin-radicaux, Capiomont (Grenoble)

Inscriptions et repas

Les personnes intéressées devront signaler leur intention de participer à cette rencontre avant le 25 mars 1978, à Mme Christiane Taupin, Physique de la matière condensée, Collège de France, Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, ou à M. Clément Troyanowsky, Société de Chimie Physique, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

Celles qui ont déjà écrit au secrétariat de la Société de Chimie Physique recevront automatiquement les informations finales et le programme. Qu'elles veuillent bien confirmer leur intention de se rendre à Grenoble.
Les feuilles de demande d'hébergement devront être adressées directement à ALPTOUR avant le 25 mars 1978.
Les repas seront pris à la cantine du CENG - CNRS.

Bourses

Un petit nombre de bourses (d'un montant unitaire de 250 F) sera disponible pour de jeunes chercheurs (niveau assistant ou attaché de recherche) qui en feront la demande avant le 25 mars 1978.

Informations S.C.F.

86 **Division Chimie organique : Journée parisienne, du jeudi 9 mars 1978.**

86 **Division Chimie de coordination : L'Atelier «spectrométrie vibrationnelle», réunion du jeudi 16 mars 1978**

86 **Communiqués**

86 **Division Chimie analytique et chimie des solutions :**
Journées d'électrochimie 1978
Journées sur les électrodes spécifiques à enzymes
Journées d'études sur les sels fondus.

86 **Plis cachetés**

87 **Nouveaux Membres**

87 **Nécrologie**

Règles de nomenclature pour la chimie organique

Section D : Composés organiques contenant des éléments qui ne sont pas exclusivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le sélénium et le tellure.

Section E : Stéréochimie

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Membres de la S.C.F. 50 F
Non membres de la S.C.F. 80 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. Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Un livre édité par la Société Chimique de France

Réunions

Division Chimie organique

Journée parisienne du jeudi 9 mars 1978

La Journée parisienne de la Division se tiendra dans l'amphithéâtre A de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5e). Sur le thème *Synthèse organique,* seront présentées les quatre conférences suivantes :

9 h 30, J. Goré (Université Claude Bernard, Villeurbanne) :
Les vinylallènes en synthèse organique.
11 heures, Melle J. Ficini (Université Paris VI) :
Récents progrès dans les synthèses régiosélectives et stéréosélectives de produits naturels.

14 h 30, J.E. Baldwin (M.I.T., Cambridge) :
New developments in β-lactam chemistry.
16 heures, H.P. Husson (I.C.S.N., Gif-sur-Yvette) :
Nouvelles synthèses totales d'alcaloïdes pipéridiniques.

Rappel : Les Journées de chimie organique d'Orsay auront lieu les 13, 14 et 15 septembre.

Division Chimie de coordination

Les Ateliers de la Division

La mise en route de cette nouvelle forme d'activité se poursuit. Après la création d'un atelier sur les complexes à liaison métal-métal (qui s'est réuni à Paris le 20 janvier 1978), un deuxième groupe de travail est maintenant prévu : **Atelier «Spectrométrie vibrationnelle».**

Son but est de favoriser des échanges d'idées et éventuellement de susciter des collaborations entre utilisateurs, effectifs ou potentiels, de la spectrométrie vibrationnelle dans les domaines de la chimie de coordination et de la chimie organométallique. Des rencontres seront organisées dans cet esprit. Il est souhaitable que des bilans prospectifs puissent en être dégagés et qu'une banque d'informations (références de publications et de livres récents particulièrement importants) soit constituée par les participants.

La première réunion aura lieu le jeudi 16 mars 1978 à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris. Elle débutera à 9 heures et se déroulera sous forme de séances de travail ouvertes à tous.
Son objet est de préciser les possibilités et les limites actuelles de la spectrométrie vibrationnelle dans la connaissance de la liaison de coordination.

Les personnes intéressées, désireuses ou non d'intervenir sur ce thème, sont invitées à se mettre en rapport le plus rapidement possible avec Mme J. Zarembowitch, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. (1) 336.25.25 ou 329.12.21, poste 38-25.

Communiqués

Division Chimie analytique et chimie des solutions

Journées d'électrochimie 1978

Les prochaines Journées d'électrochimie auront lieu à Tours, les 10, 11, 12 mai 1978.
Pour tous renseignements et inscriptions s'adresser au Professeur P. Belin, Journées d'électrochimie 1978, Université François Rabelais, Laboratoire d'énergétique chimique et électrochimique, Parc de Grandmont, 37200 Tours.
Les participants des années précédentes ont déjà reçu directement la première circulaire.

Journées sur les électrodes spécifiques à enzymes

Placées sous l'égide de la Division Chimie analytique de la Société Chimique de France, de la Société Française de Microbiologie (Section de microbiologie industrielle), et de la Section locale de la Société Chimique de France de Toulouse, ces Journées se tiendront les 12 et 13 juin 1978, à l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Ces journées commenceront par une conférence plénière du Prof. B. Trémillon sur les électrodes spécifiques à membrane, se poursuivront par des séances de communications et des tables rondes destinées à établir des contacts entre les utilisateurs éventuels de ces instruments de mesure (médecins, pharmaciens, industriels, analystes...) et les personnes intéressées par la mise au point de tels capteurs.

Une exposition de matériel et une séance de démonstration sont prévues.

Renseignements et inscriptions : J. Mahenc ou M. Comtat, Laboratoire de chimie physique et électrochimie, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse. Tél. (61) 53.11.20, poste 460 ou 458.

Journées d'étude sur les sels fondus

Les Journées d'étude sur les sels fondus, qui se tiennent chaque année, alternativement en France (sous l'égide de la S.C.F.) et en Belgique (sous l'égide de la S.C.B.), auront lieu en 1978 les 20, 21 et 22 septembre, à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (près de Paris).
Tous les *aspects fondamentaux* et les *applications diverses (industrielles) des sels fondus* seront envisagés comme d'habitude.

Les renseignements, les formulaires de participation et de proposition de communication (à renvoyer aux organisateurs avant le 1er avril 1978) sont à demander à l'adresse suivante : Prof. B. Trémillon, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05.

Plis cachetés

Mme A. Jossang et M.C. Gansser ont demandé l'ouverture des plis cachetés nos 1837 et 1859 déposés à la Société Chimique de France respectivement les 12-04-1972 et 28-02-1974, dont les intitulés sont :
Pyrido tétrahydroazépines : 1. Synthèse de la tétrahydro-2,3,4,5, 1H-pyrido-[3, 2-b]*azépine.*
Tétrahydropyrido azépines : 2. Synthèse de la tétrahydro-2,3,4,5, 1H-pyrido[2,3-b]*azépine.*

La S.C.F. a enregistré les plis cachetés suivants :

- de MM. C. Wakselman et M. Tordeux, le 17 octobre 1977, sous le n° 1902
- de Mme L. Duhamel et J.-C. Plaquevent, le 21 novembre 1977, sous le n° 1903
- de M. H. Brunel, le 8 décembre 1977, sous le n° 1904.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Askani Rainer, professeur (MM. Horeau et Guillaumont)
Blanc Alain, ingénieur de recherche (MM. Mattioda et Christidis)
Bonnaud Bernard, ingénieur de recherche (MM. Cousse et Mouzin)
Mme Herment Micheline, maître de conférences (MM. Chauvière et Colomer)
MM. Hosotte Bernard, ingénieur chimiste (MM. Robert et Remy)
Mourgues Philippe, maître de conférences (MM. Horeau et Guillaumont)
Nourrisson Roger, chef du service analyses (MM. Mattioda et Christidis)
Mme Sadoun-Goupil Michelle, agrégée de physique (MM. Guillaumont et Viovy)
MM. Schouteeten Alain, ingénieur de recherche (MM. Mattioda et Christidis)
Zeller (MM. Horeau et Guillaumont)
Verpeaux Jean-Noël, attaché de recherche CNRS (MM. Julia et Fauvarque).

Nécrologie

- M. Jacques Brun, Chef du Département produits chimiques de synthèse, Sté Kodak (Châlon-sur-Saône), Membre depuis 1955
- M. Pierre Loeillet, ex-Adjoint au Directeur des fabrications de l'ONIA (Toulouse) décédé le 23 mai 1977, Membre depuis 1957.

Société Chimique de France

Cotisations et abonnements 1978

PERSONNES PHYSIQUES (*)

1° **Cotisations**

— Cotisation individuelle Souscription à *L'actualité chimique*	F 170	☐ (**)
— Cotisation complémentaire pour les couples	F 25	☐
— Changement d'adresse ou d'État civil	F 10	☐
— Supplément pour les Membres résidant à l'étranger (frais d'envoi des périodiques)	F 50	☐

2° **Bulletin de la Société Chimique de France** (tarif préférentiel réservé aux Membres de la Société)

— Type A (partie Chimie physique, minérale et analytique)	F 85	☐	à ajouter au montant de la cotisation
— Type B (partie Chimie moléculaire)	F 85	☐	
— Type C (ensemble des deux parties A et B)	F 170	☐	

3° **Journal of Chemical Research** (voir fiche jointe) (prix de lancement réservé aux Membres de la *Société Chimique de France*, de la *Chemical Society* et de la *Gesellschaft Deutscher Chemiker*).

— Partie S (abrégés)		F 100	☐	à ajouter au montant de la cotisation
— Partie S (abrégés) et Partie Mf (microfiches)		F 350	☐	
— Partie S (abrégés) et Partie Mp (mini-impression)		F 400	☐	
— Carnet(s) de 10 coupons	F 120 ×	= F	☐	

PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (*)

(1) — Cotisation — Souscription à *L'actualité chimique* — Souscription au *Bulletin de la S.C.F.* (type C)	France	F 600	☐
	Étranger	F 825	☐

(2) — Souscription au *Journal of Chemical Research*

— Partie S, Mf et Mp		F 650	☐
— Carnet(s) de 10 coupons	F 120 ×	= F	☐

Cette souscription aux deux parties du J.C.R. permet, en outre, de prendre un (des) abonnement (s) supplémentaire (s) aux diverses parties de cette revue dans les conditions suivantes :

— Partie S	F 150 ×	= F	☐
— Partie Mf	F 150 ×	= F	☐
— Partie Mp	F 150 ×	= F	☐

TOTAL A VERSER F

VERSEMENT

— par chèque bancaire joint à l'ordre de la Société Chimique de France ☐

— par chèque ou virement postal, pour le compte 280-28 PARIS ☐

(*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(**) Les étudiants de 3e cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel pendant deux ans (F 120) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

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., Mme, Mlle * (en capitales) _____

_____

Titres ou profession : _____

_____

Adresse : _____

_____

_____

A _____ *le* _____ 197 _____

Je désire adhérer :

* *à la Division Chimie analytique et chimie des solutions.*
* *à la Division Chimie de coordination.*
* *à la Division Chimie du solide et métallurgie.*
* *à la Division Chimie organique.*
* *à la Division Enseignement de la chimie.*

MM. _____

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : _____

Signature des parrains : _____

_____

* Rayez la mention inutile.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE POUR LES MEMBRES DE LA S.C.F. ET LES ABONNÉS A « L'ACTUALITÉ CHIMIQUE »

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 _____

_____

_____

Ancienne référence _____ **Nouvelle référence** _____

Informations S.C.I.

92 **Congrès international sur la contribution des calculateurs électroniques au développement du génie chimique et de la chimie industrielle, 7 - 10 mars 1978, Paris.**
Programme détaillé
Bulletin d'inscription

96 **Fédération Européenne du Génie Chimique**
Manifestations

96 **Fédération Européenne de la Corrosion**
Manifestation

Rappel de manifestations de la S.C.I.

- 19 - 21 avril 1978, Saint-Étienne :

Colloque sur l'analyse des gaz en continu et progrès des capteurs
(L'actualité chimique, janvier 1978, p. 74).

- 12 - 15 juin 1978, Centre International de Paris :

5e Conférence européenne des plastiques et caoutchoucs
(L'actualité chimique, octobre 1977, p. 74).

Distinction

Le Professeur D. F. Othmer qui dirige depuis 25 ans l'Institut du Génie Chimique de l'Institut Polytechnique de New York, recevra le 17 février prochain la Médaille d'or Perkin dont il est le 72e récipiendaire.
Il a accompli comme ingénieur et comme enseignant une œuvre considérable marquée par le dépôt de plus de 125 brevets, la publication de 325 articles scientifiques et techniques et la célèbre encyclopédie de technologie chimique Kirk - Othmer qui compte 57 volumes.
Nous adressons au Professeur Othmer, ancien président de la Section Américaine de notre Société nos très vives félicitations.

Congrès international

Contribution des calculateurs électroniques au développement du génie chimique et de la chimie industrielle

(197e manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique)

7-10 mars 1978, Paris

En avril 1973, plus de six cent cinquante spécialistes étaient venus du monde entier à Paris pour confronter leurs idées et exposer leurs travaux dans le domaine des applications des calculateurs au génie chimique. Le succès de cette manifestation et le développement rapide de ces applications ont paru justifier l'organisation d'un second congrès mondial en 1978. Le nombre impressionnant des réponses reçues après l'appel aux communications lancé il y a un an montre l'intérêt qui continue à s'exprimer dans ce domaine et illustre de façon éloquente le fait que l'industrie chimique, au laboratoire, dans la recherche et dans ses ateliers ne peut plus se passer du concours des ordinateurs.

Le Comité scientifique, sous la présidence du Professeur H. Brusset, a retenu 169 communications et les a groupées dans les 6 sections prévues. Les participants n'auront qu'un embarras, celui d'un choix difficile entre des exposés très riches en expériences et en nouveautés. Le Comité d'organisation, pour leur venir en aide, mettra à leur disposition dès le début du Congrès 6 recueils de plus de 150 pages chacun, reproduisant l'essentiel des textes.

Cette importante manifestation qui est placée sous le haut patronage de M. le Ministre de l'Industrie, du Commerce et de l'Artisanat, est organisée en collaboration avec le groupe de travail «Emploi des calculateurs électroniques en génie chimique» de la Fédération Européenne du Génie Chimique, et avec :

- les sociétés-membres de la Fédération Européenne du Génie Chimique,
- l'American Institute of Chemical Engineers,
- la Society of Chemical Engineers, Japan.

Elle se tiendra à l'Hôtel P.L.M. Saint-Jacques, à Paris, du 7 au 10 mars 1978.

Exposition technique

Une exposition technique sera ouverte tous les jours. Pour tous renseignements, s'adresser à Idexpo, 116 av. A.-Briand, 92220 Bagneux. Tél. 657.13.13.

Programme

Mardi 7 mars
17 h : accueil des participants. Inscriptions.
18 h - 20 h : cocktail, buffet.

Mercredi 8 mars
9 h : séance d'ouverture.
9 h 30 - 10 h 30 : *Thermodynamic data,* conférence plénière de MM. Van Ness et Abbott (Rensselaer Polytechnic Institute, New York).
11 h 15 - 12 h 15 : *Flow-sheeting,* conférence plénière de M. D. Depeyre (École Centrale des Arts et Manufactures).

Du mercredi 8 mars (14 h) au vendredi 10 mars (15 h 15) : séances de sections.

Section A : Recherche fondamentale et appliquée

H. Buchowski, S. Pietrzyk, T. Hofman (Warsaw Technical University, Pologne) :
Choice of models and computation of constants for associated systems.
G. Heyen, B. Kalitventzeff, A. Germain, R. Lecorsais (Université de Liège, Belgique) :
Equilibrium calculation by free energy minimization.
S. Ohe (Ishikawajima-Harima Heavy Ind. Co, Ltd, Yokohama, Japon) :
Vapor-liquid equilibrium data processing with computer and plotter.
S. Malanowski (Institut de Chimie Physique, Varsovie, Pologne) :
Correlation of multicomponent vapor-liquid equilibrium.
T. Blickle, J. Szepvolgyi (Hungarian Academy of Sciences, Veszprém, Hongrie) :
Algorithm for description of systems realizing chemical transformations.
A. Alessandrini, P. Alessi, I. Kikic, R. Lapasin (Université de Trieste), A. Papo (Université d'Udine, Italie) :
Thermodynamic behaviour of hydrocarbon-amine mixtures.
D. Depeyre (École Centrale, Châtenay-Malabry, France) :
Integration of physical models of liquid phase on computer and determination of thermodynamic properties.
M. Hirata, K. Nagahama (Tokyo Metropolitan University), S. Ohe (Ishikawajima-Harima Heavy Industries, Co., Japon) :
Computer aided date processing of vapor liquid equilibria.
D. Depeyre, T. Maréchal (École Centrale, Châtenay-Malabry, France) :
Systematic study of thermal cracking kinetic model and application to oil feedstocks.
J. Arva, J. Gyenis (Académie hongroise des Sciences, Veszprém, Hongrie) :
Computer aided kinetic studies on the crystallisation.
P. Erdi, J. Toth (Semmelweis University, Budapest, Hongrie), P. Reti (Roland Eötvos University, Budapest, Hongrie) :
Some investigations in qualitative reaction kinetics.
J.M. Lagan, A. Baranski, A. Pattek, A. Reizer (Pologne), R. Candia, H. Topsoe (Danemark) :
The kinetic data processing in the iron oxide reduction.
M. Marek, M. Kubicek (Instituté of Chemical Technology, Prague, Tchécoslovaquie) :
Steady state spatial structures in reaction diffusion systems.
W.T. Donner (Bayer AG, Rép. Fédérale d'Allemagne) :
Survey on methods and problems in computer-assisted planning of chemical synthesis.
H. Kameyama, T. Kawahara, K. Yoshida (Université de Tokyo, Japon) :
A computer-assisted synthesis procedure for chemical reactions aiming at efficient use of energy.
B. Novak (University of Chemical Engineering, Veszprém) L. Szotyory (Research Institute for Technical Chemistry, Veszprém, Hongrie) :
Structural formula generating computer algorithm.
H. Bruns (E. Merck, Darmstadt, République Fédérale d'Allemagne) :
Application of the wipke-program to syntheses problems in industrial research.
J. Gasteiger (Institut für Organische Chemie, Technische Universität München, R.F.A.) :
The synthetic design program eros.
J. Bertrand, J.P. Couderc, H. Angelino (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France) :
Discharge flow pattern of a standard turbine in a stirred vessel.
J.C. Mecklenburgh (Université de Nottingham, Grande-Bretagne) :
Theoretical pipe flow.
J. Holderith, P. Reti (Université Eötvos, Budapest, Hongrie) :
Hierarchic Modelling of Gas Liquid Reactors.
Z. Halasz, P. Jedlovszky (Hungarian Academy of Sciences, Veszprém, Hongrie) :
Crystallization systems and their computing blocks.
M. Sese, H. Shinagawa, Y. Kawamura (Université d'Hiroshima, Japon) :
Application of Monte Carlo method to analysis of problems of Knudsen flow in complicated-shaped conduits and packed bed.

C. McGreavy, C. Nussey (Université de Leeds, Grande-Bretagne) :
Heat and mass transfer processes in transient operation of fixed beds.
T. Zaleski, J. Thullie (Research Centre of Chemical Engineering, Gliwice, Pologne) :
Numerical determination of nonstationary temperature profiles by the method of characteristics.
K.H. Dietz (Bayer AG, Uerdingen, R.F.A.), K. Feldkamp (Bayer AG, Leverkusen, R.F.A.) et R.A. Weiler (Bayer NV, Anvers, Belgique) :
Analytical model for the calculation of pressure drop and heat transfer in shell-and-tube heat exchangers.
A. Alessandrini, P. Alessi, I. Kikic, M. Orlandini (Université de Trieste, Yougoslavie) :
A model for describing liquid membrane permeation with chemical reaction.
P. Tournie, C. Laguérite, J.P. Couderc (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France) :
Mass transfer in liquid fluidization - Modelling of a process with a continuous flow of solids.
I. Ugi, H. Bauer, J. Brandt, J. Friedrich, J. Gasteiger, C. Jochum, W. Schubert (Technische Universität München, R.F.A.) :
Scope and limitations of the deductive solution of chemical problems by computer programs.
D. Schweich, J. Villermaux (Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, ENSIC, Nancy, France) :
The chromatographic reactor : modeling and simulation.

Section B : Séparation et mélanges

W.D. Bernhard von Wolfersdorff (Lehrstuhl II für Verfahrenstechnik, Aachen, R.F.A.) :
Optimization and convergence of the Lewis and Matheson method for the calculation of complex distillation columns.
Y. Hirose, Y. Kawase (Tokyo Metropolitan University), M. Tsuda (id.), I. Funada, A. Toyama (K.K.Kobe Steel, Japon) :
Simulation and optimization of air separation process.
W. Herchen, H. Hartmann (Lehrstuhl II für Verfahrenstechnik der RWTH, Aachen, R.F.A.) :
Convergence of multicomponent countercurrent separation process calculations.
V. Dovi, P. Costa, B. Canepa (Université de Gênes, Italie) :
Use of the computer in the calculation of azeotropic distillation columns.
T. Takamatsu, Y. Naka, S. Tomita, H. Ochi (Kyoto University, Japon) :
Determination of process structures of azeotropic distillation system.
J. Pereira, R. Mackie, P.H. Calderbank (Université d'Edinburgh, Grande-Bretagne) :
A micro-processor system to monitor distillation plate efficiencies.
M. Fossy, M. Prévost, J.C. Mora (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France) :
Efficiency and backmixing on a distillation plate of large diameter.
I. Vaskovi, M. Galbavy (Hungarian Academy of Sciences, Veszprém, Hongrie) :
Computer aided design and determination of the optimal operating mode for a separation circuit.
M. Crine, A. Degee, J.P. Pirard (Université de Liège, Belgique) :
Application of orthogonal collocation methods to solve differential balance equations of a fixed-bed adsorber.
K. Ikeda, C. Fujino, K. Katoh (Yokohama National University, Japon) :
Heat and mass transfer in the monisothermal fixed bed adsorption column with nonlinear equilibrium.
V. Linge (Linde AG, München, R.F.A.) :
The calculation of the pressure-swing-adsorption-process.
C. Orendain, M. Prévost, R. Bugarel (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France) :
Multicomponent absorption in a perforated plate column : application to a ternary system.
J. Soria-Cruz, C. Laguerie, H. Angelino (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France) :
Drying of air on active alumina : modelling of a multistaged fluidized bed operation.
G. Braoudakis, G. Bornard (ENS d'Electrotechnique et de Génie Physique, Grenoble, France) :
Conception de la commande multivariable d'une colonne à distiller industrielle à pression variable à l'aide d'un modèle de simulation dynamique.
R. Audinos, A. Calas, E. Casademont, V. Sanchez (Université Paul Sabatier, Toulouse, France) :
A predictive method for calculating the number of elements required in a series to carry out separation by electrodialisys or convective electrophoresis.
T. Yano, K. Miyanami, K. Tojo (Université d'Osaka, Japon) :
Mass transfer characteristics of vibrating disk mixer.
N. Adler, V. Cizmic, B. Prohaska, L. Richter (Université de Zagreb, Yougoslavie) :
Blending of lubricating oils by linear programming.
G. Buzzi-Ferraris (Institut de Chimie Industrielle du Politecnico de Milan, Italie) :
Advances in computation of stages separation systems.

Section C : Réacteurs et ateliers

V. Huavacek, M. Kubicek, T. Vanek (Technical University of Prague, Tchécoslovaquie) :
Methods of global solutions of heat and mass balances in large systems.
G.A. Almasy, T. Sztano (Institute for Computing and Automation, Hungarian Academy of Sciences, Veszprém, Hongrie) :
Empirical models satisfying balance equations.
V.V. Kafarov (Mendelyev Institute, Moscou, U.R.S.S.) :
System analysis of process chemical technology.
S. Pierucci, G. Biardi, E. Ranzi, M. Dente (Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Milano, Italie) :
Computer aided design of chemical plants : basic design and simulation by an integrated approach.
P. Benedek (Computer Application R. and D. Center, Hongrie) :
State of art of the dynamic simulation of complex chemical plants.
V. Perov (Mendeléev Institute of Chemical Engineering, Moscou, U.R.S.S.) :
Electrostatic disruption of liquid surfaces.
E J. Krop (Prosynchem, Gliwice, Pologne) :
The new flowsheeting system prodas.
J. Klemes, J. Lutcha, J. Jelinek, V. Vasek (Research Institute of Chemical Equipment, Brno, Tchécoslovaquie) :
Process unit calculation and equipment sizing within design integrated system dis.
G. Oguchi, O. Kano, M. Mitsunaga (Mitsui Toatsu Chemicals Inc. and Topacs, Inc. Tokyo, Japon) :
Process flowsheet simulation by PSX.
T. Maejima, A. Shindo (Chiyoda Chemical Engineering and Construction Co, Ltd, Japon) :
Computer-aided process engineering system in engineering firm.
M. Gratarola, B. Pianzola, M. Tenconi (Donegani Research Institute-Montedison, Novara, Italie) S. Pierucci (Industrial Chemical Institute, Politecnico, Milan, Italie) :
Implementation of a flowsheeting program.
S. Vajda, F. Olti (Eotvös Lorand University, Budapest, Hongrie) :
Simulation of gas - liquid hydraulic networks.
P. Ozil (École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Saint-Martin d'Hères, France) :
Simulation of working on computer for a network of heat - exchangers.
C.M. Crowe (McMaster University, Hamilton, Canada) :
Convergence promotion of the steady-state simulation of chemical processes using the dominant eigenvalue method.
H. Weisbuch, E. Muratore, A. Ramaz, P. Monzie (Centre Technique du Papier, Grenoble, France) :
Flow-sheeting soft-ware applied to pulp and paper industry.
R. Tavast (Académie des Sciences d'Estonie, U.R.S.S.), D. Depeyre (École Centrale, Châtenay-Malabry, France) :
System Analysis of hydrocarbon cracking plants.
G. Boy, A. Piquereau (Cert, Toulouse, France), B. Koehret (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France) :
Nitric acid industrial unit simulation.
B. Koehret, M. Enjalbert (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France) :
Modular simulation of a nitric acid plant.

H. Aurasmaa, P. Uronen, K. Leiviska (Univerty of Oulu, Finlande) :
Experimental design, simulation and application of process models for lime circulation loop.
G. Donati, S. Dapelo (Istituto Ricerche G. Donegani, Novara, Italie) :
Modèles mathématiques pour le calcul des réacteurs à lit fluidisé pour des réactions catalytiques gaz-solide.
E. Kuciel, L. Krolikowski (Wroclaw Technical University, Pologne) :
Modelling and designing of a catalytic reactor for sulphur dioxide oxidation.
A. Dorokhov (Lebedev Institute of Synthetic Rubber, Léningrad, U.R.S.S.) :
Conditionality of the reversed problem of the cinetic models identification.
G. Rios, J.L. Baxerres, H. Gibert (Université des Sciences et Techniques de Montpellier, France) :
Evolution of the distribution of physical and biochemical characteristics of food products during heat treatment in fluidized bed.
M. Popovic (Technische Universität Berlin), W.D. Deckwer (Technische Universität Hannover, R.F.A.) :
Mathematical treatment of bubble column reactors.
I. Semenov (Zagreb, Yougoslavie) :
Simulation model of topping furnace.
P. Costa, L. Maga, B. Canepa (Université de Gênes, Italie) :
Numerical simulation of the chemical reactions occurring in steel-making emulsions with memory.
P. Benedek, A. Laszlo, A. Nemeth. P. Vaczi (Computer Application R and D Center, Hongrie) :
Investigation of flame reactors by modelling.
C. Tamagne, J. Amouroux (Laboratoire du Génie Chimique, ENSCP, Paris) :
Reactor control and economical study for a complex chemical system.
A. Burghardt, J. Buzek, L. Buzek, G. Bartelmus, K. Warmuzinski (Polish Academy of Sciences, Gliwice, Pologne) :
Mathematical model of pressure methane reforming.
J.P. Gourlia, J. Bordet (ENS Nancy, France) :
Modélisation et identification d'une réaction catalytique complexe : application au reformage du n-heptane.
H. Inoue, H. Komiyama, A. Endo (Université de Tokyo, Japon) :
Design and selection of catalyst bed reactors.
R. Frommer (UK Union Krafstoff AG, Wesseling, R.F.A.), H. Hammer (Technische Hochschule Aachen, R.F.A.) :
Criteria for the selection of models for a slurry reactor.
K.J. Gosiewski (Institute of Inorganic Chemistry, Gliwice, Pologne) :
The optimization of some type of an unsteady state of SO_2 oxidation reactor.
A. Grasmick, J.M. Hornut, S. Elmaleh, R. Ben Aim (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France) :
Simulation of a submerged bacterial filter.
V.G. Chliakhtov, V. Stretsov, G. Gogolev (Ivanovo, U.R.S.S.) :
Modélisation de la synthèse des corps solides à partir des composants gazeux à l'aide des calculateurs électroniques.
J. Bandrowski, C. Kaczmarzyk (Silesian Technical University, Gliwice, Pologne) :
Gas-to-particle heat transfer in vertical pneumatic conveying of granular materials.
J. Pikon (Silesian Technical University, Gliwice, Pologne) :
Drying of granular materials at forced flow of drying agent through the bed.

Section D : Contrôle et automatisation

A.G. Abilov, N.M. Alijev, K.A. Liutfalijev, V.S. Alijev, M.I. Rustamov (Académie des Sciences de l'Azerbaïdjian (U.R.S.S.) :
The build-up of the automatic experiment in the study of chemico-technological processes.
R. Gosset, G. Mean, B. Kalitventzeff, L. Van Mellaert (Université de Liège, Belgique) :
Microprocessor aided acquisition and treatment of chemical analytical data, with validation of the information.
A.D. Boulova, V.P. Kobrinets, V.N. Stanichevski (Kirov Byelorussian Technological Institute, U.R.S.S.) :
Construction of an hierarchical automated system for controlling technological processes at sylvinite dressing plants.
M. Perron (Centre Technique du Papier, Grenoble, France), G. Chalaye (Compagnie d'Études et de Réalisation en cybernétique industrielle, Paris), C. Foulard (Laboratoire d'Automatique de l'INPG de Grenoble, France) :
Hierarchical control of a cellulose pulp mill.
V.V. Biryukov, S.T. Kuzmin, N.V. Karpov, I.A. Shahmiri (Ministry of Oil Refining and Petrochemistry, U.R.S.S.) :
Computer control of crude oil distillation.
B.M. Bergen, M. Asgari (C.E. Lummus, Bloomfield, U.S.A.) :
Ethylene plant computer control - Tchécoslovaquie, February 1978.
P. Cardarelli, G. Spallanzani, G. Zavardino (Snam Progetti SpA, Milano, Italie) .
Centralised data acquisition and elaboration in a big chemical research laboratory.
E.C. Toren, J.A. Fulton (University of South Alabama, U.S.A.), A.R. Miller (University of Wisconsin, Madison, U.S.A.) :
Post-chromatographic column reactors as a model for process control and measurement.
I.I. Ioffe, I.S. Fuchs, P.B. Melekhov, V.Ya. Lastochkin, A.A. Popov, B.A. Frenkel, G.A. Timofeev, (Research Institute for Petrorefining, Moscou, U.R.S.S.) :
The elaboration and application of computer systems for direct digital control and data processing in kinetic research of heterogeneous catalytic processes.
N.P. Neu (Computing Center, Solvay et Cie, S.A., Bruxelles, Belgique) :
Minicomputer connected to process-chromatographs for monitoring air pollutants in working areas.
A.J. Morris, Y. Nazer (University of Newcastle upon Tyne, Grande-Bretagne) :
Distillation column control using self-tuning techniques.
Y. Togari, H. Goto (Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japon), T. Takamatsu (Kyoto University, Japon) :
Discrete PI and self-tuning algorithm for computer process control.
F. Boudin (École Centrale, Châtenay-Malabry, France) :
A programmable automaton for real time process control.
R. Butts, N.E. Gouch (University of Bradford, Grande-Bretagne) :
A coral 66 machine-independent process control package.
K. Wasek (Technical University of Gdansk, Pologne) :
Problem of computer-control application for the distillation column with side-streams.
J.E. Kempen (Union Chimique Belge, Zwijndrecht, Belgique) :
Water and energy management system in a chemical plant.
T. Kawamura, M. Mitsunaga (Mitsui Toatsu Chemicals Inc. and Topacs Inc., Tokyo, Japon) :
An example of polymerization process control applied with pontryagin's maximum principle.
G.M. Bakan, V.M. Kuntsevich, A.P. Nesenyuk (Ukrainian Academy of Sciences, Kiev, U.R.S.S.) :
The software for a continuous petrochemical engineering process.
H.A. Masson (Free University of Brussels, Belgique) :
A new method for solid mixing studies in a gas fluidized layer.
S. Domenech, G. Muratet (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France), M. Therien (Université de Sherbrooke, Canada) :
Simulation and optimal control of an existing activated sludge waste-water treatment process.
H. Ohno, E. Nakanishi (Kyoto University, Japon) :
A new optimization method and its application to fermentation processes.
G. Muratet, S. Domenech (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France), A. Mulet-Pons (Faculté des Sciences de Valence, Espagne) :
Optimal control of high order system.
G. Zagarskikh, I. Sokolov, S. Egorov (Automation Laboratory of Leningrad, U.R.S.S.) :
Simulation and control algorithmization in developing the process of salts conversion.
K. Czeija (Ingénieur-Conseil, Vienne, Autriche) :
Profitability evaluation of chemical plants and instrumentation.
I. Anisimov, V. Bodrov, V. Pokrovski (Institut du Génie Chimique, Moscou, U.R.S.S.) :
Influence of economical factors on the choice of automation system of distillation process.

Section E : Exploitation des données techniques et aspects humains.

J. Peuscet (Ingénieur Conseil, Paris) :
Means and expediency of legal protection of software.

P. Le Goff, J. Villermaux (ENSIC, Nancy, France) :
How the very development of computers allows a return to simple mathematical models.
D. Depeyre, A. Isambert, P. Richard (École Centrale, Châtenay-Malabry, France) :
Use of a package as teaching technique in chemical engineering.
J. Klemes, J. Lutcha (Research Institute of Chemical Equipment, Brno, Tchécoslovaquie) :
Man-computer communication in the development of a chemical process flowsheet.
M.J. Marquardt (Varsovie, Pologne) :
Reflexions on the structure of design process in chemical plants design and engineering with the application of computer technique.
E.A. Stallworthy (Shell Nederland Chemie BV, Klundert, Pays-Bas) :
The law of the S-curve.
J.N. Cuvelette (I.B.M. France) :
An operational system for maintenance management.
G. Friedel (Hoechst AG, Francfort, R.F.A.) :
A management information system for the evaluation of energy supply contracts.
M. Inkielman, H. Pietkiewicz-Saldan (IOK Pan, Varsovie, Pologne) :
Operative control of nitrogen fertilizers production.
D.L. Pyle, H. Gutierrez-Duran (Imperial College, Londres, Grande-Bretagne) :
Socially profitable process designs for industrialising countries.
A. Germain, B. Kalitventzeff, G. Heyen, R. Lecorsais (Université de Liège, Belgique) :
Error detection, consistency analysis and quality improvement of numerical values in the thermodynamic data bank Epic.
G.A. Ostertag, K.K. Neumann (Uhde GmbH, Dortmund) :
Flexible addressing through tagged data in a structure mass-memory.
G. Tcherednichenko, S. Labinov, E. Dregulias (Ministry of Oil Refining Petrochemical Ind., Kiev, U.R.S.S.) :
Avesta : an unified system for physical properties data retrieval.
M.E. Leesley, A. Buchmann, D. Mulraney (university of Texas, U.S.A.) :
An approach to a largely integrated system for the computer aided design of chemical process plants.
G. Biardi, M. Dente, S. Pierucci, E. Ranzi (Institut Polytechnique de Milan, Italie) :
A problem of safety analysis : modelling tanks fires.
M. Vaillant (Direction des Recherches, Rhône-Poulenc, Paris) :
Arbres des défauts construits sur des incidents passés - Analyse factorielle des évènements.
D.W. Gillings (Grande-Bretagne) :
Contributions from large system analysis methods to computer-aided evaluation of process, plant and development investment.
J. Amouroux, J.C. Sirost (École Nationale Supérieure de Chimie, Université Paris VI) :
Optimum economical conditions of operation of a phthalic anhydride unit.
G. Riacci, R. Vinci, P.L. Uccelli (Mondison, Milan, Italie) :
Cracking optimization model : approach and economical benefits.
G. Donati, M. Tenconi (G. Donegani Institute, Montedison, Novara, Italie) :
The economic and feasibility analysis as a guide in research and process development.

Section F: Problèmes numériques et optimisation

J. Bordet, Cl. Breton (ENSIC, Nancy, France) :
La distribution d'alimentation. Application à l'amélioration du rendement et de la sélectivité d'une réaction chimique.
G.M. Ostrovsky, Y.M. Volin (Karpov Physico-Chemical Research Institute, Moscou, U.R.S.S.) :
Problems of optimization of complex chemical engineering systems.
R. Luus (University of Toronto, Canada) :
Optimization of systems with multiple objective functions.
V. Hlavacek, M. Kubicek, T. Vanek, A. Salgovic (Tchécoslovaquie) :
Application of non-linear block relaxation methods in chemical engineering problems.
Y. Dudnikov, M. Tzodikov (Institute of Control Sciences, Moscou, U.R.S.S.) :
Linear approximation in materiel flows optimization problems in chemical production.
G.M. Ostrovsky, T.A. Berezhinsky, A.R. Belyayeva (Karpov Physico-Chemical Institute, Moscou, U.R.S.S.) :
Quadratic methods of descent in problems of optimization of chemical engineering processes.
G. Oguchi et M. Mitsunaga (Mitsui Toatsu Chemicals Inc. and Topacs Inc. Tokyo, Japon) :
A powerful language to solve a set of nonlinear equations.
J.L. Gaddy (University of Missouri, Rolla, U.S.A.) :
Optimization with flowsheet simulation.
S. Pierucci, G. Biardi, E. Ranzi, M. Dente (Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Milano, Italie) :
Large systems analysis : relationships among phenomenological, logical and numerical aspects.
A.M. Adjemian (Aluminium Pechiney, Gardanne, France) :
Optimization of a precipitation reaction.
B. Kalitventzeff, M. Crine, R. Gosset, J.P. Pirard (Université de Liège, Belgique) :
Application of computer-aided experimental designs to the study of the kinetics of hydrogenation of ethylene on copper-magnesia catalysts.
C. Schifferili, L.M. Rose, D.W.T. Rippin (E.T.H. Zentrum, Zürich, Suisse) :
On-line experimentation for chemical process development.
B. Fischer, P. Trambouze, H. Van Landeghem (Institut Français du Pétrole, Vernaison, France) :
Modelization of catalytic reforming of hexanes on a hybrid computer.
V.K. Victorov (Technological Institute of Leningrad, U.R.S.S.) :
Synthesis of optimal heat exchanger networks (new approach).
J.P. Queme (Compagnie Française de Raffinage, France) :
Optimized design of a heat exchanger network.
J.L. Gaddy (university of Missouri, Rolla, U.S.A.) :
Process synthesis by mixed integer optimization.
J. Dudczak (Department of Chemical Engineering, Technical University of Szczecin, Pologne) :
The synthesis of optimal gas cleaning systems.
E.F. Freund, G. Thomas (Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, France) :
Differential exploitation of integral kinetic results.
G. Thomas, R. Montarnal (Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, France) :
Influence de la dispersion des points expérimentaux sur la stabilité des paramètres d'un modèle cinétique.
G.M. Come (ENSIC, Nancy, France) :
Mathematical and numerical methods in chemical kinetics.
A. Mulet-Pons (Faculté des Sciences de Valence, Espagne), G. Muratet, M. Enjalbert (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France) :
Piecewise constant functions in curve fitting - application to modelling of efficiency of a distillation column.
C. Guiglion, S. Domenech, M. Enjalbert (Institut du Génie Chimique, Toulouse, France) :
Definition of a criterium to be optimized in experimental data exploitation.
S. Switalski (Silesian Technical University, Gliwice, Pologne) :
Estimation of mathematical model parameters with the measuring information incomplete.
J. Hyka, L.M. Rose (E.T.H. Zentrum, Zürich, Suisse) :
Estimation of vapour-liquid equilibrium parameters from pilot plant data.
B. Kalitventzeff, Ph. Laval, R. Gosset, G. Heyen (Université de Liège, Belgique) :
The validation of the industrial experimental measurements. A necessary step before the parameter identification of the simulation models of the large chemical engineering systems.

Renseignements et inscriptions :

Société de Chimie Industrielle, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. 555.69.46.

Droits d'inscription :

- Membres des associations de la Fédération Européenne du Génie Chimique, de l'American Institute of Chemical Engineers et de la Society of Chemical Engineers, Japan : 700 F.
- Non-membres : 850 F.

Les droits d'inscription couvrent :

1) l'entrée des salles du Congrès,

2) le choix de 2 parmi les 6 recueils des sections (chaque recueil comporte plus de 150 pages),

3) les 3 repas de midi et la réception du 7 mars.

Ils sont payables par chèque bancaire libellé à l'ordre de la Société de Chimie Industrielle, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris, en francs français. Ils seront acquittés au plus tard à l'ouverture du Congrès.

Bulletin d'inscription : page suivante.

Fédération Européenne du Génie Chimique

Symposium sur les aspects financiers et contractuels des projets

26 — 27 septembre 1978, Nottingham

Le Symposium sur les aspects financiers et contractuels des projets se tiendra à Nottingham les 26 et 27 septembre 1978. Il aura pour thème : estimation du coût d'un projet, évaluation du projet, indice des prix et inflation, financement du projet, budget et contrôle des prix, extension des usines et désétranglement, prévision et coût de la production, prix et vente des produits, soumission des contrats et stratégie des appels d'offres, et négociation des contrats.
L'Institution of Chemical Engineers est chargée de l'organisation en coopération avec son centre de Nottingham.
Langue : anglais, sans traduction simultanée.

Pour tous renseignements : Dr D. H. Allen, Chemical Engineers Dept., The University, Nottingham, NG7 2RD, Angleterre.

Symposium Distillation 79

3 — 6 avril 1979, Londres

La 213e manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique est un symposium intitulé Distillation 79. Elle est organisée par l'Institute of Chemical Engineers et par le groupe de travail «Distillation, absorption, extraction» de la Fédération et se tiendra à Londres du 3 au 6 avril 1979.
Principaux thèmes retenus : les équilibres liquide-vapeur, performances et conception des appareillages de distillation, principes fondamentaux, procédés divers de distillation.
Langue : anglais, sans traduction simultanée.
Date limite pour la soumission de contribution : février 1978.

Pour tous renseignements : The Institute of Chemical Engineers, 165-171 Railway Terrace, Rugby, CV21 3HQ, Angleterre.

Rappel de manifestations

6 — 7 mars 1978, Bâle (Suisse) :
Conférence internationale sur le recyclage.
(L'actualité chimique, septembre 1977, p. 82).
Renseignements : Mr. M. E. Henstock, The University of Nottingham, Dept. of metallurgy and materials science, University Park, Nottingham NG7 2RD (Grande Bretagne).

21 — 25 août 1978, Prague (Tchécoslovaquie) :
6e Congrès international de génie chimique, de l'appareillage et de l'automation — Chisa 78.
(L'actualité chimique, novembre 1977, p. 115).
Renseignements : 6th Chisa, P.O.B. 857, Praha 1, Tchécoslovaquie.

22 — 23 août 1978, Bergen (Norvège) :
Conférence internationale sur la mesure en ligne des propriétés des particules solides.
(L'actualité chimique, novembre 1977, p. 116).
Renseignements : M. P. G. Leversen, Christian Michelsen Institute, Dept. of Science and Technology, Nygaardsgaten 114, N-5000 Bergen, Norvège.

Fédération Européenne de la Corrosion

7e Congrès international de corrosion métallique - CICM

4 — 11 octobre 1978, Rio de Janeiro (Brésil)

Le 7e Congrès international de corrosion métallique se tiendra en 1978 au Brésil. C'est la première fois qu'un pays d'Amérique latine accueille cette manifestation qui se déroulera à Rio de Janeiro, du 4 au 11 octobre 1978. Le 7e Congrès est organisé par l'Abraco (Associação Brasileira de Corrosão) sous le patronage du Conseil international de la corrosion.

Langue : portugais et anglais.

Communications : les personnes désirant présenter une communication au congrès doivent envoyer un résumé, de 300 mots maximum, avant le 1er mars 1978. Tous les participants recevront un texte court des communications, celui-ci devant parvenir avant le 1er juillet à l'Abraco.

Exposition : une exposition technique sera présentée pendant la durée du congrès. Elle concernera les appareils, les procédés, les matériaux, les techniques de protection contre la corrosion et le contrôle.

Visites : des visites techniques seront annoncées ultérieurement, ainsi que des excursions touristiques.

Pour tous renseignements : Associação Brasileira de Corrosão (Abraco), av. Venezuela, 82, 7° andar, S/709, CEP 20000, Rio de Janeiro, RJ, Brésil.

Congrès international

Contribution des calculateurs électroniques au développement du génie chimique et de la chimie industrielle

(7-10 mars 1978)

PARIS - Hôtel P.L.M. St-Jacques

BULLETIN D'INSCRIPTION

(à retourner à la Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris).

NOM . . . . . .

Prénoms . . . . . .

Fonctions . . . . . .

Société . . . . . .

Adresse . . . . . .

. . . . . .

Numéro de téléphone . . . . . .

désire m'inscrire au Congrès International *«Contribution des calculateurs électroniques au développement du génie chimique et de la chimie industrielle»*.

	A	B	C	D	E	F	Membres	Non-membres
● Conformément à mon inscription, je désire recevoir les recueils des 2 sections (cochez SVP)							700 F	850 F
● Je désire recevoir en supplément les textes indiqués : (70 F par recueil)							. . . . . X 70 =	. . . . .	. . . . .
						TOTAL :		

Ci-joint un chèque bancaire de . . . . . francs français, libellé à l'ordre de la Société de Chimie Industrielle.

Date :

Signature :

Demandes et offres diverses

J.H. 26 ans, ing. chimiste E.N.S.C. Strasbourg 1974, lib. obl. militaires, totalisant 1 an exp. industrielle, anglais et allemand courant, cherche poste recherche/développement.
Écrire à V. Collins, 21 rue Frédéric Lemaitre, 75020 Paris, tél. 366.59.09.

A vendre :
- Journal of Americain Chemical Society 1928-1972 (relié cuir)
- Bulletin Société Chimique de France 1920-1972 (relié), tél. 541.52.66 (p. 870)

Vente d'un spectromètre de masse THN 204 S
Ce spectromètre de masse est destiné à la mesure précise du rapport isotopique du bore contenu dans une solution liquide. Il est calé sur les masses 88 et 89 (ion $^{10}BO_2Na_2$ et $^{11}BO_2Na_2$). La cellule comporte une source à thermoionisation. Le spectromètre fonctionne en simple collection avec balayage du spectre par variation du champ magnétique d'un électro-aimant. Le spectre s'inscrit sur un enregistreur. Cet appareil peut être utilisé pour l'étude de composés dont les masses sont voisines de celles pour lesquels il est actuellement calé (jusqu'à M = 120-130).
Prix d'achat (1969) : 180 000 F environ.
Prix de cession à discuter.
Cet appareil sera remis prochainement aux Domaines. Pour tout renseignement et visite, s'adresser à :
Mme Bauer, Laboratoire de chimie analytique (escalier F, sous-sol), 10, rue Vauquelin, Paris 5e.

Recherche polarimètre automatique d'occasion type Perkin-Elmer ou autre marque. Écrire au journal qui transmettra (n° 248).

A vendre :
— Bulletin de la Société Chimique, 1947-1977, relié.
— Tetrahedron, 1968-1977, relié,
— Tetrahedron Letters, 1969-1977, relié.
Écrire Soc. Chim. n° 249.

Docteur 3e cycle Chimie organique ayant également une bonne formation en biochimie, 33 ans, grande expérience de laboratoire de recherche dans ces deux disciplines; cherche situation de préférence dans laboratoire de recherche ou de mise au point.
Écrire à : J.P. Lautié, 10, rue Bernard Palissy, 94000 Créteil.

A vendre :
— Bulletin de la Société Chimique, 1946 à 1972 inclus.
Écrire à J. Racine, 31, rue Erasme, 31400 Toulouse.

Le Labo de Chimie générale et minérale de la Fac. de Pharmacie de Châtenay-Malabry dispose d'un poste de stagiaire de janvier à septembre 1978 (licencié ou maître es-sciences). Salaire : 1 500 F par mois. Début de thèse possible. S'adresser au Prof. Souleau, 660.45.18, poste 455, 649, 457.

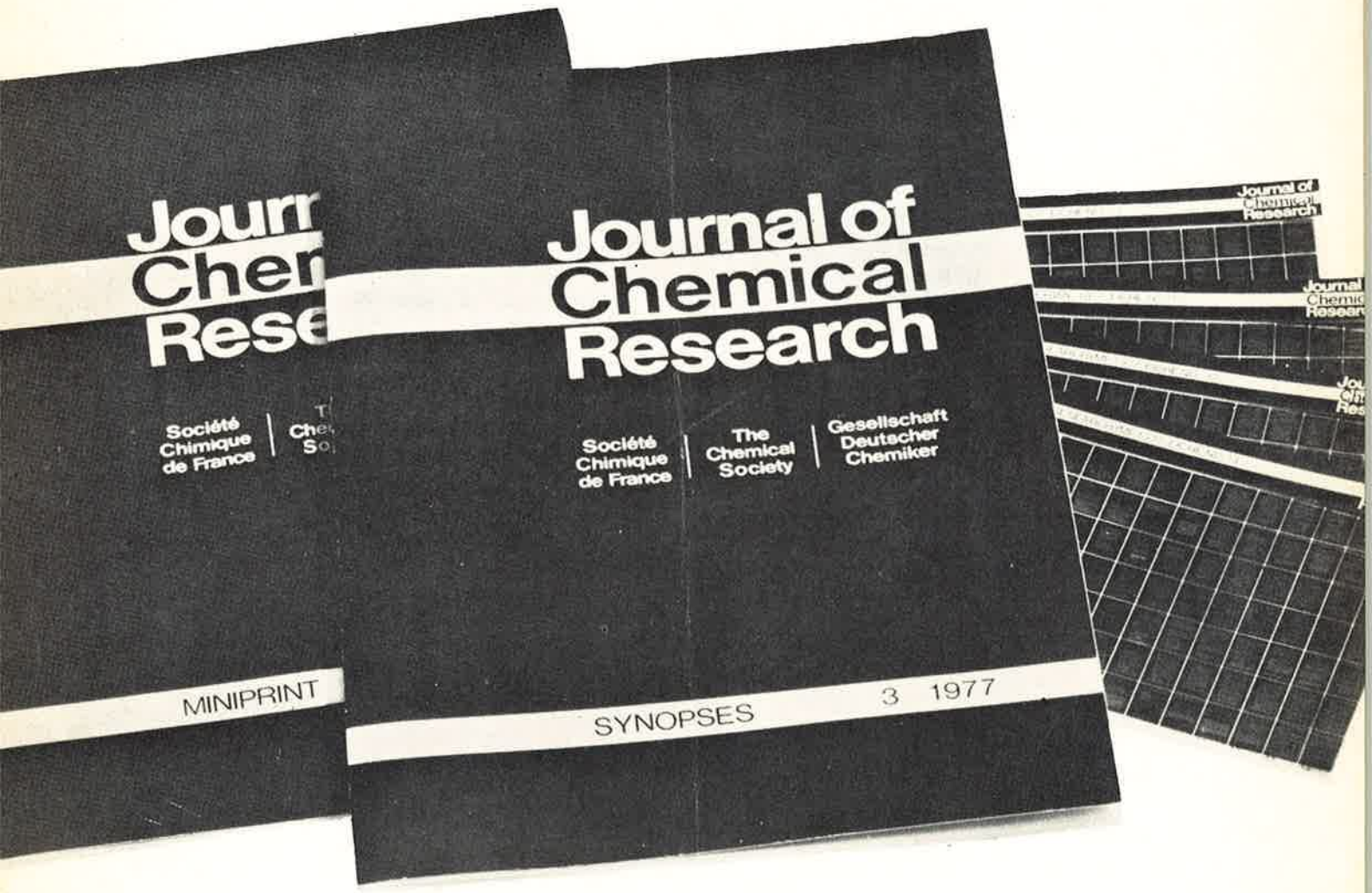
A vendre
1 spectromètre de masse AE1 MS-12 couplé avec CPG.
3 chromatographes en phase gazeuse PYE, complets, modèle 104.
Téléphoner FRH 666.22.45, p. 160 - 162.

Docteur 3e cycle chimie analytique, 25 ans célibataire, libéré obligations militaires, totalisant 1 an d'expérience dans l'analyse chimique au C.E.A., recherche pour mars 1978 un poste en France ou à l'étranger, dans un département de recherche ou de production. Anglais lu et parlé.
Ecrire à M. J.-Cl. Goutelard, 10, rue Louis Vicat, 75015 Paris.

Sté d'Applic. électro-métallurg. à 100 km S-O Paris, recherche ingénieur-technicien niveau V pour poste de responsable de fabrication d'un atelier de métallurgie des poudres. Conviendrait à Maître-ès-Sciences, lib. oblig. mil.
S'adresser : Develoux - Samec, Rte de Billancelles, 28190 Courville-sur-Eure. Tél. : (37) 23-22-25.

Une innovation dans l'édition scientifique

Journal of Chemical Research



Une nouvelle revue scientifique multinationale éditée conjointement par trois Sociétés savantes européennes de chimie.

Chaque mois, trois éditions paraissent simultanément, l'une réservée aux synopsis (abrégés), les deux autres à la publication in-extenso des textes, offerts soit en micro-impression, soit en micro-fiche.

Pour la France, tous renseignements (abonnements-publicité).

Société Chimique de France,
250, rue Saint Jacques 75005 PARIS. Tél. : 033.20.78 - 325.20.78

Table des annonceurs

WILD ET LEITZ . . . . . Couv. II
INSTRÜLAB 6
ANALYTICA 78 19
POLAROÏD . . . . . 20 - 21
J.C.R. 101
BRUKER. . . . . Couv. IV

Directeur de la publication : Alain Horeau, Président de la S.C.F.
Imprimerie Durand, 28600 Luisant, France (1978). Tél. : (37) 21-14-87.
Commission Paritaire : 53953.
Dépôt légal 1976 : 2599.

connaissez - vous BRUKER ?

RMN

Spectromètres haute résolution en onde continue et (ou) en transformée de Fourier à 60-80-90-180-200-270 360 MHz.

Spectromètres RMN pour l'étude des solides de 4 à 270 MHz.

RPE

Spectromètres RPE en bandes X, K, Q, S.

Mesures en absorption et dispersion.

Nombreux accessoires : cavité mode TM, température variable de 3 à 1300 °K.

Option ENDOR large bande avec TRIPLE résonance.

IR

Spectromètres Infra-Rouge transformée de Fourier.

- 4000 - 400 cm^{-1}
- 4000 - 10 cm^{-1}
- 1000 - 10 cm^{-1}

Interferomètre piloté par calculateur BRUKER « ASPECT 2000 ».

& encore

- Calculateurs BRUKER.
- Alimentations stabilisées (stabilité 10^{-6}).
- Electro - aimants.
- Installations complètes pour la physique nucléaire.
- Système de mesure de susceptibilité magnétique.
- Gaussmètres à sonde RMN.
- Polarographes. Potentiostats.

pour tous renseignements s'adresser à

SADIS BRUKER SPECTROSPIN

34, RUE DE L'INDUSTRIE 67160 WISSEMBOURG

Téléphone (88) 94 05 10